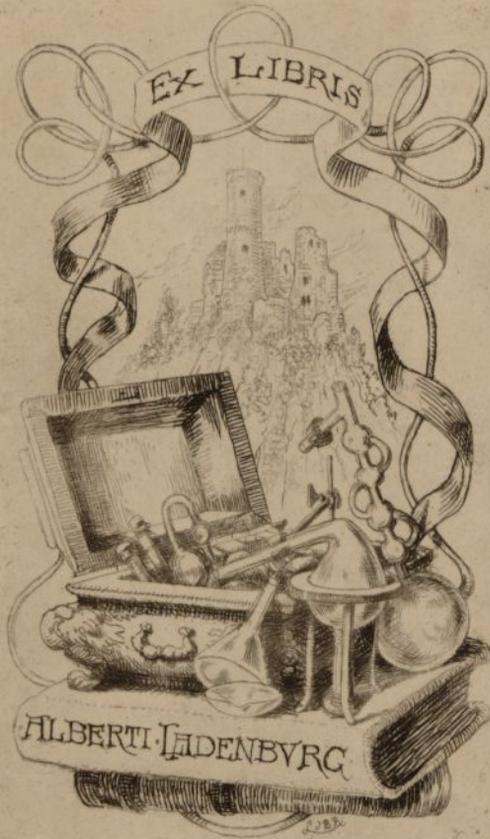


Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100212991

1540 a



LEHRBUCH
DER
C H E M I E

VON

E. MITSCHERLICH,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT, UND DER PHYSIK
UND CHEMIE AN DER MILITAIR-AKADEMIE, MITGLIEDE DER AKA-
DEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN, MÜNCHEN, NEAPEL U.
STOCKHOLM, UND DER KÖNIGLICHEN GESELLSCHAFTEN ZU LON-
DON, KOPENHAGEN UND EDINBURG, DER GEOLOGISCHEN GESELL-
SCHAFT ZU LONDON, CORRESPONDIRENDEM MITGLIEDE DES FRAN-
ZÖSISCHEN INSTITUTS UND DER AKADEMIE ZU ST. PETERSBURG,
RITTER DES ROTHEN ADLERORDENS DRITTER KLASSE.

ERSTER BAND.

DRITTE AUFLAGE.

Mit Holzschnitten von F. L. Unzelmann

BERLIN, 1837.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.

Vorrede zur ersten Auflage.

Es durfte bei der Ausarbeitung dieses Lehrbuches nicht meine Absicht sein, alles, was die Chemie und die mit ihr verwandten Wissenschaften an Thatsachen besitzen, vollständig und wissenschaftlich geordnet darin aufzunehmen; ich würde eine zwecklose Arbeit übernommen haben, da das Lehrbuch von Berzelius jeder Anforderung in dieser Hinsicht entspricht. Zur Herausgabe dieses Lehrbuches bin ich nur durch meine persönliche Stellung bewogen worden, und ich wünsche, daß die Art, wie ich die Wissenschaft zu behandeln versucht habe, von diesem Standpunkte aus betrachtet und entschuldigt werden möge. Es ist daher dieses Lehrbuch hauptsächlich für Studierende zum Selbstunterricht und zur Benutzung sowohl bei Vorlesungen, als bei der Anstellung von Versuchen bestimmt; und zwar habe ich besonders die Studirenden berücksichtigen müssen, welche der Chemie zu ihren künftigen Berufsgeschäften bedürfen; auf den Pharmaceuten, den Mediciner, den Fabrikanten, den Oeconomen, so

wie auf Jeden, welcher sich eine allgemeine wissenschaftliche Ausbildung zu verschaffen wünscht, habe ich mehr Rücksicht nehmen müssen, weniger auf den, welcher sich ausschliesslich der Chemie als Gelehrter widmen will. Ausserdem habe ich versucht, die Hilfsmittel, welche mir zur Erlernung der Chemie nothwendig schienen, so zusammen zu stellen, dafs der Studirende, indem er die Wissenschaft gründlich erlernt, zugleich Liebe und Interesse dafür gewinnt.

Die Thatsachen, welche die Chemie ausmachen, beruhen auf Erscheinungen, welche grössten Theils durch den Scharfsinn talentvoller Naturforscher erst geschaffen worden sind. Es ist unmöglich, dafs der, welcher diese Erscheinungen nicht selbst gesehen hat, sich einen klaren Begriff von der Wissenschaft selbst, von den Theilen, worin sie zerfällt, und von den allgemeinen Gesetzen und Resultaten, zu welchen ihr Studium geführt hat, bilden kann; so ist es z. B. unmöglich, von der chemischen Verwandtschaftskraft, von chemischen Zersetzungen und Verbindungen, von dem gasförmigen, flüssigen und festen Zustande der Körper sich einen klaren Begriff zu bilden, wenn man nicht vorher viele Erscheinungen gesehen hat, woraus man sich diese Begriffe entwickeln kann. Am vollkommensten und am leichtesten unterrichtet man daher den, welcher die Chemie zu studiren anfängt, wenn man ihm Versuche zeigt, und er aus diesen Versuchen sich die Wissenschaft selbst zusammen-

stellt, so daß der Lehrer auf die Erscheinungen, die Erklärung derselben und ihren Zusammenhang mit anderen aufmerksam macht, ohne je auf etwas sich zu berufen, was der Zuhörer nicht selbst gesehen und sich entwickelt hat, oder noch sehen wird. In der Chemie ist in dieser Hinsicht der Lehrer mehr begünstigt, als in irgend einer anderen Wissenschaft; diejenigen Stoffe, welche die vielfältigsten Erscheinungen hervorbringen, z. B. der Sauerstoff, der Schwefel, sind es zugleich, die am leichtesten eine Anschauung der wichtigsten Thatsachen geben, weil unter den mannigfaltigen Verbindungen, welche sie eingehen, stets einige sich finden, die, durch leicht damit anzustellende Versuche, zu allgemeinen Resultaten führen. Der Lehrer der Chemie oder der Verfasser eines Lehrbuches, welches für den ersten Unterricht in der Chemie bestimmt ist, muß sich also bestreben, die Versuche so auszuwählen und zusammenzustellen, daß er nach und nach, indem er von den einfacheren Erscheinungen zu den zusammengesetzteren übergeht, die Wissenschaft vollständig hinstellt. Er hat also nicht allein mit der Anordnung und Ausarbeitung der einzelnen Theile der Wissenschaft selbst, sondern zugleich mit der Schwierigkeit zu kämpfen, sie aus Versuchen, welche leicht zu übersehen und zu erklären sind, zu entwickeln. Der Studirende hat dagegen das angenehme Bewußtsein, daß er von den als wahr ermittelten Thatsachen sich durch eigene Beobachtung selbst

überzeugt hat, und durch Wiederholung der Versuche stets überzeugen kann. Wählt man die Versuche noch außerdem so aus, daß sie die Erscheinungen, welche täglich vor unseren Augen sich wiederholen, erklären, so hat der Studirende noch den Vortheil, daß er fortdauernd an die chemische Theorie erinnert wird, und mit Vergnügen, ohne daß es ihm Anstrengung kostet, eine große Anzahl von Thatsachen dem Gedächtniß einprägt.

Um diesen Weg zu verfolgen, habe ich das Lehrbuch gleich mit der Beschreibung von Versuchen angefangen, und zwar von solchen, aus denen sich die wichtigsten allgemeinen Begriffe entwickeln lassen. Da jede chemische Erscheinung von sogenannten physikalischen begleitet ist, so liegt es durchaus nicht in der Natur der Erscheinungen, Chemie und Physik von einander zu trennen; für die gründliche Ausbildung in der Chemie ist es durchaus nothwendig, daß der Studirende alle Erscheinungen, welche ein Versuch darbietet, übersieht. An verschiedenen Stellen des Lehrbuches habe ich daher, nachdem eine hinreichende Anzahl von Erscheinungen beschrieben worden war, eine allgemeine Uebersicht derselben gegeben, und die Gesetze und allgemeinen Resultate, zu welchen sie führen, zu entwickeln gesucht.

Um in dem Studirenden mehr Interesse und Liebe zur Chemie zu erregen, habe ich, wo es möglich war, die Theorie der Chemie mit den

Erscheinungen, welche man im gewöhnlichen Leben, oder in Gewerben und Fabriken zu beobachten Gelegenheit hat, in Verbindung zu bringen gesucht. Ich habe deswegen z. B. die chemischen Prozesse, durch welche wir uns Licht und Wärme verschaffen, sehr weitläufig abgehandelt, und manche technische Gegenstände, z. B. die Dampfmaschine und die Gasfabrik, würde ich nicht erwähnt haben, wenn ich das Lehrbuch nicht besonders für meine Zuhörer bestimmt hätte, von denen ich voraussetzen kann, daß viele davon die Gelegenheit, welche sich in Berlin darbietet, solche Anlagen zu sehen, nicht versäumen werden.

Das Studium der Chemie erfordert, da der Studirende aus Versuchen die Wissenschaft selbst bilden muß, eine geistige Anstrengung, deren das jüngere Alter nicht fähig ist. Die Zeit vor dem sechzehnten Jahre wird besser, selbst wenn sich Jemand ausschließlich der Chemie oder anderen Studien, für welche die Chemie eine unentbehrliche Hülfswissenschaft ist, widmen will, zur Uebung der Sinne, und um das Gedächtniß mit anderen nützlichen Materialien zu versehen, verwandt, namentlich auf das Studium der Botanik oder der beschreibenden Naturwissenschaften im Allgemeinen, auf das der Sprachen oder der Mathematik. Das Studium der Chemie wird vor dieser Zeit leicht zur Spielerei, und gewöhnlich ist in dem, welcher sich zu früh nur spielend mit der Chemie beschäftigt hat, später das

VIII

Interesse für die Wissenschaft erstorben. Hierzu kommt noch außerdem die Art des Unterrichtes in den jüngeren Jahren; eine Vorlesung über Chemie von einer Stunde erfordert eine Repetition von mehreren Stunden, damit der Studierende über die Erscheinungen, welche er gesehen hat, nachdenken könne und sie richtig auffasst; beim Schulunterrichte sind dagegen die Gegenstände zu mannigfaltig, und folgen zu schnell auf einander, um dem Schüler genug Zeit zu lassen. Aus diesem Grunde darf auch der Studierende auf der Universität nur Chemie und Botanik oder Chemie und Anatomie in einem Semester zugleich hören.

Das Studium der Chemie ist für jeden gebildeten Mann ein Bedürfnis geworden; es erfordert keine andere Vorkenntnisse, als die der Muttersprache und die der ersten Elemente der Mathematik. Für den Mediciner, den Pharmaceuten, den Fabrikanten und Oeconomen ist es unentbehrlich; für diese insbesondere ist die Chemie aber nur in so weit von wirklichem Nutzen, als sie ihre Kenntnisse durch Beobachtungen von Erscheinungen sich erworben haben. Das bloße Lesen und das Einprägen von Thatsachen in's Gedächtnis ist sogar, wenn die Kenntnisse praktisch angewandt werden sollen, eher schädlich als nützlich, weil man, ohne die Erscheinungen selbst gesehen zu haben, sich davon keinen klaren und deutlichen Begriff machen kann, und man durch ein ungegründetes Vertrauen auf

Kenntnisse gewöhnlich zu Irrthümern verleitet wird. Vorlesungen, in denen Versuche angestellt werden, und eine Anleitung zur Wiederholung der wichtigsten Versuche durch den Studirenden selbst, erleichtern das Studium der Chemie sehr; doch habe ich mich bemüht, die wichtigsten Versuche so deutlich zu beschreiben, daß man sie auch ohne weitere Anleitung anstellen kann; die Apparate, welche im Lehrbuche beschrieben sind, kann man sich ohne Ausnahme leicht in Berlin *) verschaffen.

Ich habe weder die Entdecker der einzelnen Thatsachen, noch auch die Quellen, worin man diese zuerst, am besten und am ausführlichsten beschrieben findet, angeführt; ich hoffe in einem kurzen Abrifs der Geschichte der Chemie dieses auf eine Weise nachholen zu können, daß der Studirende, indem er sieht, auf welche Weise Entdeckungen gemacht und verfolgt worden sind, durch das Beispiel der Naturforscher, welche durch ihr Talent und ihren Fleiß die Chemie geschaffen haben, Liebe und Interesse für Untersuchung gewinne und dazu angeregt werde.

Ich habe mich so eng als möglich an das Lehrbuch von Berzelius angeschlossen, in der Voraussetzung, daß Jeder, welcher sich weiter als Chemiker ausbilden will, dieses Lehrbuch be-

*) Die größeren physikalischen Instrumente werden von vorzüglicher Güte in den Werkstätten des Herrn Geh. Raths Pistor und des Herrn Oertling verfertigt; die chemischen Geräthschaften und Apparate findet man beim Herrn Lohme.

nutze. Für das Studium der Quellen und zum Nachschlagen ist das Handbuch von Gmelin, worin alle Thatsachen, welche zur Chemie gehören, vollständig enthalten sind, unentbehrlich.

Berlin, den 20. August 1831.

Mitscherlich.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Die wichtigen Untersuchungen, welche seit der Herausgabe der ersten Auflage dieses Lehrbuches, besonders über die Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, angestellt worden sind, haben mich bewogen, diese zweite Auflage eher als den zweiten Theil dieses Lehrbuches drucken zu lassen, welcher, wie ich hoffe, in kurzer Zeit beendigt sein wird. Ich habe bei der zweiten Auflage denselben Plan, welchen ich in der Vorrede der ersten angegeben habe, verfolgt, und durch die neuere Entdeckung begünstigt, selbst besser verfolgen können; ich hoffe, daß auch in dieser der Leser sich überzeugen wird, daß ich über die wichtigeren Gegenstände selbst Versuche angestellt habe, um aus eigener Anschauung die That-

sachen beschreiben zu können. Da ich die Beobachtungen nicht in der Reihenfolge, wie sie von den Chemikern angestellt worden sind, habe anführen, und deswegen die Namen der einzelnen Beobachter nicht habe erwähnen können, so würde ich in Anmerkungen die Quellen, welche ich benutzt habe, genau angegeben haben, wenn nicht gleichzeitig mit dieser Auflage eine neue Auflage von Berzelius Lehrbuch erschienen wäre, welches als vollständiges Werk diese Angaben enthält; was übrigens die neuen von mir angeführten Beobachtungen anbetrißt, so ersuche ich diejenigen, welche sie anführen wollen, und sie nicht in den Lehrbüchern von Berzelius, Gmelin, Dumas oder in Journalen, welche vor der Herausgabe dieses Lehrbuches erschienen sind, erwähnt finden, sie nur als in meinem Lehrbuche aufgeführt anzuführen, und nur dann als die meinigen anzuführen, wenn ich oder meine Freunde in meinem Namen sie als von mir angestellt bekannt gemacht haben. Privat-Mittheilungen habe ich nirgends aufgenommen.

Da der Druck dieses Bandes schon im Winter 1832—1833 angefangen hat, die erste Abtheilung schon im November, und die zweite bis auf die letzten drei Bogen schon Ende März vollendet war, so habe ich manche neuere Beobachtungen nicht aufnehmen können; nur wenige habe ich in den Zusätzen hinzugefügt, und ich werde sie am Ende des zweiten Theiles vollständig nachtragen, besonders noch aus dem Grunde, weil man erwarten darf, daß manche Gegenstände,

wie z. B. die Verbindungen der Kohle und des Wasserstoffs, und die dieser Kohlenwasserstoffverbindungen und die brenzlichen Säuren, welche jetzt die Chemiker beschäftigen, bis zu der Vollendung desselben mehr aufgeklärt werden können.

Das Resultat mehrerer Untersuchungen, welche während des Druckes dieses Lehrbuches an gestellt worden sind, hat mich bewogen, die Ansicht, nach welcher man früher die Zusammensetzung einiger Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, z. B. den Alkohol, den Aether, die Benzoylverbindungen, betrachtete, zu modificiren; ich habe im Anfange der zweiten Abtheilung und am Ende in verschiedenen Artikeln die Theorie, welche mir jetzt die richtige scheint, angeführt.

Berlin, den 1. Juli 1834.

Mitscherlich.

Vorrede zur dritten Auflage.

Uⁿüberwindliche Hindernisse, besonders die Unmöglichkeit, die nöthigen Holzschnitte mir zu verschaffen, sind die Ursache, daß die letzte Abthei-

lung des zweiten Bandes dieses Lehrbuches bisher noch nicht erschienen ist, und ich gezwungen bin, die dritte Auflage des ersten Bandes noch vor der Beendigung des zweiten herauszugeben, um für das Bedürfnis meiner Zuhörer zu sorgen. Im ersten Theile nämlich habe ich versucht, fast alles zusammenzustellen, was für die Entwicklung und Begründung der Theorie der chemischen Erscheinungen von Wichtigkeit ist, und dieser Theil ist daher zum Selbststudium bei den Vorlesungen dem Studirenden am unentbehrlichsten. Auch ist durch die zahlreichen und wichtigen Entdeckungen der beiden letzten Jahre in den Theilen, welche der erste Band umfaßt, eine Umarbeitung vieler Artikel nothwendig geworden. Zwei Gegenstände besonders, welche während der Bearbeitung der zweiten Auflage noch wenig entwickelt waren, haben in dieser viel weitläufiger und umfassender durchgeführt und abgehandelt werden können. Der eine betrifft die chemische Verbindung und Zersetzung durch Contactsubstanzen; durch die Untersuchungen von Thénard über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, von Döbereiner über die Art, wie Platina die chemische Verbindung bewirkt, und von Berzelius über das Gerinnen des Käsestoffs durch Lab, war die Thatsache erwiesen. Da Berzelius diesem Gegenstande seinen Beifall geschenkt hat, und da keine Einwürfe gegen die aufgestellte Betrachtungsweise gemacht worden sind, so halte ich mich für hinreichend entschuldigt, daß ich diese Lehre allgemeiner als

in der zweiten Auflage durchzuführen mich bemüht habe. Der zweite Gegenstand betrifft die Art und Weise, wie man die Zusammensetzung einer großen Anzahl von chemischen Verbindungen anzusehen hat, welche in den Pflanzen und Thieren gebildet werden, oder durch ihre Zersetzung entstehen. In dieser Auflage habe ich gleichfalls weitläufiger und umfassender dasselbe Princip, wie in der zweiten, durchzuführen gesucht, daß diese Verbindungen nämlich den unorganischen analog zusammengesetzt sind, nur daß die Bestandtheile auf eine innigere Weise darin mit einander verbunden sind, als in den ähnlichen unorganischen. Die Verbindungen des Benzins mit Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. zeigen, daß aus einer Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser austreten kann; ein ähnliches Ausscheiden auf die Amide, die Verbindungen des Chlors mit verschiedenen Kohlenwasserstoffarten, z. B. mit dem Naphtalin, angewandt, gestattete es mir, diese Verbindungen unter sehr einfachen Gesichtspunkten zusammen zu stellen; wodurch das Studium derselben insbesondere auch für den Studirenden sehr erleichtert wird. Da diese Ansicht nicht dieselbe Theilnahme, wie die zuerst angeführte, gewonnen hat, so werde ich am Ende des zweiten Bandes meine Theorie mit der der anderen Naturforscher zusammenstellen, damit der Studirende über das, was dagegen eingewandt worden ist, sich ein Urtheil bilden könne.

Der zweite Band dieses Lehrbuches wird die Metalle und diejenigen Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, welche der Chemie als Wissenschaft zugehören, die vegetabilischen Alkalien nämlich, verschiedene indifferente Verbindungen u. s. w.

Der dritte Band, welcher, so wie der vierte, unabhängig von den beiden ersten erscheint, wird die Physik enthalten, und zwar in besonderer Beziehung zur Chemie. Da dieser bald erscheinen wird, so habe ich in dieser Ausgabe diejenige Abtheilung, welche die für das Verständniß der chemischen Erscheinungen wichtigsten physikalischen Thatsachen enthielt, weggelassen.

Der vierte Band wird in zwei Abtheilungen zerfallen: die erste wird die Zusammensetzung und die Veränderungen der Erdoberfläche durch chemische und mechanische Ursachen enthalten, und die zweite die chemischen und physikalischen Prozesse im Organismus der Pflanzen und Thiere, oder die eigentliche organische Chemie und Physik.

Privat-Mittheilungen habe ich für den ersten Band nicht benutzt; in dem zweiten, da darin die Metalle, welche in so mannigfaltiger Beziehung zu den Gewerben stehen, abgehandelt werden, habe ich einen andern Gesichtspunkt verfolgen müssen. In Berlin selbst und den nächsten Umgebungen und nahe liegenden Gebirgen sind viele wichtige Anlagen, welche der Studirende besuchen und für seine Ausbildung

benutzen kann. Die Vorsteher und Besitzer dieser Anlagen haben mit großer Zuvorkommenheit mir das Studium derselben gestattet; von den wichtigsten habe ich, nach den Baurissen, Modelle durch einen geübten Tischler, welchen ich seit mehreren Jahren für diesen Zweck beschäftige, anfertigen lassen, und nach diesen Modellen sind die Zeichnungen des Lehrbuches ausgeführt. Am Ende des zweiten und vierten Theils werde ich die Hilfsmittel, welche ich benutzt habe, und die Männer, welche mich unterstützten, besonders anführen.

Berlin, den 30. December 1836.

Mitscherlich.

Inhalts-Verzeichniß.

	Seite
Unzerlegte (einfache) Körper.	1
Sauerstoff.	2
Wasserstoff.	15
Sauerstoff und Wasserstoff.	
1. Wasser.	25
2. Wasserstoffsperoxyd.	34
Schwefel.	38
Selen.	50
Phosphor.	52
Phosphor und Wasserstoff.	57
Phosphor und Schwefel.	61
Chlor.	62
Chlor und Schwefel.	68
Chlor und Selen.	70
Chlor und Phosphor.	71
Chlor und Wasser.	74
Brom.	75
Jod.	76
Fluor.	79
Stickstoff.	79
Phosphor und Stickstoff.	83
Chlor und Stickstoff.	85
Jod und Stickstoff.	86
Kohlenstoff.	87
Kohlenstoff und Wasserstoff, und die Verbindungen der Kohlenwasserstoffarten.	96
I. Das Benzin.	98
1. Sulfobenzid.	100
2. Nitrobenzid.	101
3. Stickstoffbenzid.	103
4. Carbobenzid.	104
5. Benzinschwefelsäure.	105
6. Benzinkohlensäure, Benzoëssäure.	106
7. Benzoëschwefelsäure.	108
8. Bittermandelöl.	110
a) Chlorbenzoyl.	112
b) Brombenzoyl.	112

XVIII

	Seite
c) Jodbenzoyl.	113
d) Schwefelbenzoyl.	113
e) Cyanbenzoyl.	113
f) Bittermandelölschwefelsäure.	113
9. Benzoin.	113
10. Chlorbenzin.	114
11. Chlorbenzid.	115
12. Brombenzin und Brombenzid.	116
II. Das Aetherin, ölbildende Gas.	121
1. Alkohol.	127
2. Aether.	130
3. Salpeteräther.	143
4. Oxaläther.	144
5. Essigäther.	146
6. Ameisenäther.	147
7. Citronenäther.	147
8. Benzoëäther.	148
9. Bernsteinäther, Chlorkohlenstoffoxydalkoholid.	149
10. Salzäther, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Schwefelwasserstoff-, Cyanwasserstoffäther.	151
11. Essigsäure.	153
12. Sauerstoffäther (Aldehyd).	156
13. Essiggeist.	160
14. Zucker.	162
15. Chlor, Brom, Jod und Aetherin.	
1) Chlorätherin.	167
2) Chlorätheroid.	168
3) Bromätherin.	169
4) Bromätheroid.	169
5) Jodätherin.	170
6) Jodätheroid.	170
7) Chlorätherid.	170
8) Bromätherid.	171
9) Jodätherid.	172
10) Chloral.	173
11) Bromal.	176
Schwerer Salzäther.	178
III. Methylen, Kohlenwasserstoff des Holzgeistes.	179
1) Holzgeist.	180
2) Holzäther.	181
3) Schwefelsaurer Holzäther.	182
4) Holzgeistschwefelsäure.	183
5) Salpetersaurer Holzäther.	183
6) Oxalsaurer Holzäther.	184
7) Essigsaurer Holzäther.	185
8) Ameisensaurer Holzäther.	185
9) Benzoësaurer Holzäther.	185
10) Chlorkohlenoxyd und Holzgeist.	186
11) Chlorwasserstoffsäures Methylen.	186
12) Jodwasserstoffsäures Methylen.	187
13) Fluorwasserstoffsäures Methylen.	187
14) Verbindungen, durch Chlor und Holzgeist erzeugt.	187
15) Ameisensäure.	188

XIX

	Seite
IV. Die Kohlenwasserstoffarten des Oelgases.	188
V. Saponin, Ceten.	190
VI. Naphtalin, Parapanhtalin, Bergtalg.	
Naphtalin.	192
1) Naphtalinchlorür.	195
2) Naphtalidchlorür.	195
3) Naphtalinchlorid.	196
4) Naphtalidchlorid.	196
5) Naphtalidhyperchlorür.	196
6) Naphtalidhyperchlorid.	197
7) Naphtalidbromür.	198
8) Naphtalidbromid.	198
Nitronaphtalid. Binitronaphtalid.	199
Parapanhtalin.	200
Bergtalg.	201
VII. Terpenthinöl, Citronenöl.	201
Capivaöl.	205
Wachholderbeeröl.	205
Gewürznelkenöl.	206
Harze.	206
Stearopten, Kampherarten.	207
VIII. Das Grubengas.	208
IX. Naphta, Petroleum, Steinöl.	211
X. Paraffin. XI. Eupion.	213
XII. Kautschuck und Destillationsprodukte desselben.	216
Chlor und Kohlenstoff.	219
1) Der feste Chlorkohlenstoff.	219
2) Der flüssige Chlorkohlenstoff.	220
Kohlenstoff und Schwefel.	220
Kohlenstoff und Stickstoff.	
Cyan.	225
Melon.	227
Cyan und Schwefel.	229
Cyan und Chlor, Brom und Jod.	230
Cyan und Sauerstoff.	232
1) Knallsäure.	232
2) Cyansäure.	234
Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.	239
1. Harnstoff.	240
2. Oxamid.	245
3. Aetheroxamid.	246
4. Holzätheroxamid.	247
5. Aethercarbonamid (<i>Urethan</i>).	247
6. Benzamid.	249
7. Bibenzamid (<i>Benzimid</i>).	250
8. Bisuccinamid.	251
9. Sulfamid.	252
10. Asparamid.	253
Kiesel.	254
Bor.	259
Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.	262
Untersuchung der Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Was- serstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen.	268

	Seite
Entwicklung von Wärme und Licht bei der Verbrennung.	286
Das Anzünden und Auslöschen.	291
Die Flamme.	299
Der Kienrufs.	303
Destillation und Verkohlung des Holzes.	304
Destillation der Steinkohle.	
Die Gasbeleuchtung.	310
Der künstliche Luftzug.	319
Spiritus- und Oellampen mit doppeltem Luftzuge.	321
Tiegelöfen.	323
Das Löthrohr und die Flammenöfen.	326
Gebälseofen.	329
Die chemische Verwandtschaftskraft.	335
Die verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen.	343
Das Gesetz der bestimmten Proportionen.	348
Verbindung der Körper dem Maasse nach.	348
Verbindung der Körper dem Gewichte nach.	351
Die atomistische Theorie.	360
Chemische Formeln.	369
Sauerstoffsäuren und Oxyde der Metalloide.	372
A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical.	
I. Stickstoff und Sauerstoff.	
1. Salpetersäure.	375
2. Salpetrichte Säure.	386
3. Stickstoffoxydgas.	391
4. Stickstoffoxydul.	394
Zusammensetzung der Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs und der salpetersauren und salpetrichtsau- ren Salze.	396
II. Schwefel und Sauerstoff.	
1. Schwefelsäure.	400
2. Schweflichte Säure.	415
3. Unterschwefelsäure.	422
4. Unterschweflichte Säure.	424
Zusammensetzung der Säuren des Schwefels und der Salze dieser Säuren.	427
III. Selen und Sauerstoff.	
1. Selenichte Säure.	431
2. Selensäure.	432
Zusammensetzung der Säuren des Selens und ihrer Salze.	436
IV. Phosphor und Sauerstoff.	
1. Phosphorsäure.	437
2. Phosphorichte Säure.	446
3. Unterphosphorichte Säure.	448
4. Phosphoroxyd.	450
Zusammensetzung der Säuren des Phosphors und ihrer Salze.	451
Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff.	453
V. Chlor und Sauerstoff.	
1. Ueberchlorsäure.	454
2. Chlorsäure.	457
3. Unterchlorichte Säure.	458

	Seite
Zusammensetzung der Säuren des Chlors und der Salze derselben.	461
VI. Jod und Sauerstoff.	
1. Ueberjodsäure.	462
2. Jodsäure.	463
3. Jodichte Säure.	464
VII. Brom und Sauerstoff.	
Bromsäure.	466
VIII. Kohlenstoff und Sauerstoff.	
1. Kohlensäure.	467
2. Oxalsäure, Kleesäure.	470
3. Kohlenoxyd.	474
4. Croconsäure.	476
5. Honigsteinsäure.	477
Zusammensetzung der Verbindungen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs und der kohlen-sauren, oxalsäuren, crocon-sauren und honigsteinsäuren Salze.	478
IX. Kiesel und Sauerstoff.	
Kieselsäure.	481
X. Bor und Sauerstoff.	
Borsäure.	484
B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical.	
a) Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.	486
1. Essigsäure.	487
2. Ameisensäure.	495
3. Aepfelsäure. 4. Equisetsäure. 5. Fumarsäure.	498
6. Citronensäure. 7. Brenzcitronensäure.	502
8. Weinsäure. 9. Traubensäure. 10. Brenzweinsäure.	
11. Brenztraubensäure.	506
12. Milchsäure.	512
13. Boletsäure. 14. Schwammsäure. 15. Lacturasäure.	
16. Kramersäure. 17. Aesculinsäure. 18. Cainsäure. 19. Mechloinsäure. 20. Gallertsäure.	514
21. Bernsteinsäure.	517
22. Schleimsäure. 23. Brenzschleimsäure.	519
24. Mekonsäure. 25. Komensäure. 26. Brenzmekonsäure.	
27. Chinasäure. 28. Brenzchinasäure.	522
29. Eichengerbsäure. 30. Gallussäure. 31. Brenzgallussäure. 32. Melansäure. 33. Ellagsäure. 34. Chinagerbsäure. 35. Catechugerbsäure. 36. Catechusäure.	523
37. Humussäure. 38. Humus.	533
39. Camphersäure. 40. Korksäure.	538
41. Valeriansäure.	539
42. Rocellsäure.	540
43. Talgsäure. 44. Margarinsäure. 45. Oelsäure. 46. Buttersäure. 47. Capronsäure. 48. Caprinsäure. 49. Delphinsäure. 50. Hircinsäure. 51. Sebadillsäure. 52. Crotonsäure. 53. Ricintalgsäure. 54. Ricinölsäure. 55. Ricinsäure. 56. Elaidinsäure. 57. Elaiodinsäure. 58. Fettsäure.	540
b) Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.	543

	Seite
c) Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.	543
Vasserstoffsäuren.	544
1. Chlorwasserstoffsäure.	545
2. Bromwasserstoffsäure.	554
3. Jodwasserstoffsäure.	555
4. Fluorwasserstoffsäure.	558
5. Schwefelwasserstoffsäure.	561
6. Selenwasserstoffsäure.	567
7. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.	568
8. Schwefelcyanwasserstoffsäure.	572
Säuren, welche, statt Sauerstoff oder Wasserstoff, Schwefel oder andere Substanzen enthalten.	574
Säuren, welche aus einer Säure, die innig mit einer anderen Substanz verbunden ist, bestehen.	
A. Wasserstoffsäuren, innig verbunden mit einer anderen Sub- stanz.	
I. Fluorwasserstoffsäure und Fluorverbindungen.	
1. Fluorkiesel und Fluorwasserstoffsäure (Kieselflussäure).	577
2. Fluorbor und Fluorwasserstoffsäure.	580
3. Fluormetalle und Fluorwasserstoffsäure.	581
II. Cyanmetalle und Cyanwasserstoffsäure.	581
III. Schwefelverbindungen und Schwefelwasserstoffsäure.	582
IV. Schwefelwasserstoffäthersäure.	583
B. Sauerstoffsäuren, innig verbunden mit einer anderen Sub- stanz.	
1. Benzinschwefelsäure. 2. Benzinkohlensäure. 3. Benzö- schwefelsäure.	586
4. Naphtalinschwefelsäure.	588
5. Oxaläthersäure.	589
6. Weinschwefelsäure. 7. Schwefeläthersäure. 8. Holzgeist- schwefelsäure.	591
9. Weinphosphorsäure.	596
10. Weinäthersäure. 11. Weinholzäthersäure. 12. Parawein- äthersäure. 13. Paraweinholzäthersäure.	597
14. Cetenschwefelsäure. 15. Glycerinschwefelsäure.	599
16. Bittermandelölschwefelsäure. 17. Bittermandelölameisen- säure (Mandelsäure).	601
18. Indigblau-Schwefelsäure.	603
19. Picrinsalpetersäure.	605
20. Leucinsalpetersäure. 21. Leimsulfalsalpetersäure.	606
22. Meconinsalpetersäure.	608
23. Ambrafettsäure. 24. Cholesterinsäure.	608
25. Isatinsäure. 26. Indigsäure.	609
27. Harnsäure.	613
28. Purpursäure.	615
29. Urinsäure (Hippursäure). 30. Allantoissäure. 31. Chol- säure. 32. Asparaminsäure. 33. Amygdalinsäure.	616
34. Quellsäure. 35. Quellsatzsäure.	618
36. Das flüchtige Oel des schwarzen Senfs.	619
37. Schwefelkohlenstoffäthersäure.	620

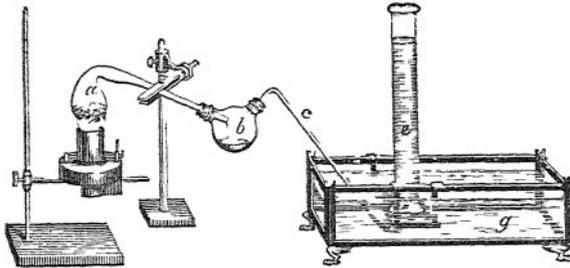
Unzerlegte (einfache) Körper.

1. Sauerstoff.	Eisen.
Wasserstoff.	Nickel.
Schwefel.	Kobalt.
Selen.	Zink.
Phosphor.	Cadmium.
Chlor.	Wismuth.
Brom.	Uran.
Jod.	Zinn.
Fluor.	Kupfer.
Stickstoff.	Blei.
Kohlenstoff.	Silber.
Bor.	Gold.
Kiesel.	Platina.
Kalium.	Palladium.
Natrium.	Rhodium.
Lithium.	Iridium.
Barium.	Osmium.
Strontium	Quecksilber.
Calcium.	Titan.
Magnesium.	Tantal.
Aluminium.	Vanadium.
Beryllium.	Wolfram.
Yttrium.	Molybdän.
Zirconium.	Chrom.
Thorium.	Tellur.
Cerium.	Antimon.
Mangan.	Arsenik.

Sauerstoff.

Zersetzung
des
Quecksilber-
oxyds.

2. Wenn in einer gläsernen Retorte *a*, deren Hals mit einem Kork in die eine Oeffnung der Vorlage *b* fest



eingepafst ist, rothes Quecksilberoxyd durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt wird, so steigen aus der Oeffnung des Glasrohrs *c*, das gleichfalls fest mit einem Kork in die andere Oeffnung der Vorlage eingepafst ist, Blasen in die Höhe, die das Wasser, womit der umgekehrte Cylinder *e* gefüllt ist, verdrängen. Der umgekehrte Cylinder steht auf einer Bank in der bis zur schattirten Linie mit Wasser gefüllten Wanne *g*. Die ersten Blasen sind atmosphärische Luft, die durch die angewandte Hitze in der Retorte ausgedehnt wird; denn durch eine vom Frostpunkt bis zum Kochpunkt des Wassers erhohte Temperatur wird die atmosphärische Luft um mehr als den dritten Theil ihres Raumes ausgedehnt. Das Quecksilberoxyd verändert, so wie dies mit vielen anderen Körpern der Fall ist, mit der steigenden Temperatur seine Farbe, die es jedoch beim Erkalten wieder erhält. Die rothe Farbe wird sehr dunkelroth, fast schwarz; dann fängt der innere Theil des Halses der Retorte an zu beschlagen, nach und nach bilden sich Tropfen eines flüssigen Metalles, die in die Vorlage hinunterfließen, dabei nimmt die Entwicklung der Blasen zu, und diese Erscheinun-

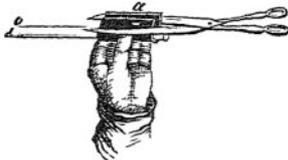
gen dauern so lange fort, bis keine Spur des rothen Körpers sich mehr in der Retorte befindet.

3. Stellt man den Versuch so an, daß man einen ausgemessenen Cylinder *b* anwendet, dessen Inhalt z. B. 20 Cubik-Zoll beträgt, und welcher in 20 Theile, also in Cubik-Zolle, eingetheilt ist, und nimmt ein Glasrohr *a*, dessen Ende in den Cylinder hinaufreicht, so kann man dem Maße nach die Menge des Körpers, der das Wasser verdrängt, und dem Gewichte nach die Menge des Metalles, das gebildet wurde, sehr genau bestimmen. Da das Wasser etwas von der sich entwickelnden Luftart verschluckt (absorbirt), so wendet man statt Wasser Quecksilber an, und indem man das gebogene Rohr *ai* zuerst in das Gefäß mit Quecksilber stellt, und dann den Cylinder *b*, in welchem das offene Ende *i* des Rohrs sich befindet, in das Quecksilber hinunterdrückt, entweicht die darin enthaltene Luft durch das andere offene Ende *a* des Rohrs, welches man darauf mit einem Kautschuckrohr mit dem Entbindungsrohr *) *c* verbindet. Die kleine Quantität an Luft, welche etwa im

Zusammensetzung des Quecksilberoxyds.



*) 3a. Legt man ein Stückchen Kautschuck, welches man aus einem dünnen Beutel oder Platte schneidet, über das Glasrohr *o*, wofür es bestimmt ist, und schneidet mit einem Schnitt die überragenden Ränder *a* ab, so haften die frischen Schnittflächen, wenn man sie sogleich an einander drückt, fest zusammen. Zum



Festbinden des Kautschuckrohrs auf den Glasröhren wendet man gedrehte Seide an. Die Glasröhren wählt man stark im Glase, verhältnißmäßig zum Durchmesser; man biegt sie über der Lampe mit doppeltem Luftzuge.

Cylinder zurückbleibt, bestimmt man, indem man durch Heben oder Senken des Cylinders den Stand des Quecksilbers außerhalb und innerhalb des Cylinders gleich macht. Nimmt man z. B. 100 Gran Quecksilberoxyd, erhitzt dieses so lange, bis sich nichts mehr davon in der Retorte befindet, und läßt dann, bis die Luft in den Gefäßen dieselbe Temperatur wie vor dem Erhitzen annimmt, die Retorte erkalten, so wird durch das Rohr *a* die Luft aus dem Cylinder in den Apparat, der aus der Retorte *a*, der Vorlage *b* und dem Glasrohre *c* besteht, zurücktreten; der Apparat wird genau dem Maasse nach dieselbe Menge Luft enthalten, wie vorher, und was in dem Cylinder mehr an Luft enthalten ist, als vor der Zersetzung, ist beim Erhitzen des Quecksilberoxyds gebildet worden. Das flüssige Metall, welches man auf diese Weise erhält, wiegt 92 Gran, und im Cylinder sind 18,6 Cubik-Zoll Luft hineingetreten; 18,6 Cubik-Zoll dieser Luftart wiegen (dieses Gewicht wird späterhin genau angegeben werden) ungefähr 8 Gran. Das angewandte Quecksilberoxyd wiegt also eben so viel, als das tropfbar-flüssige Metall und der luftförmige Körper, in welche es durch die Hitze zerlegt wurde.

Was ist ein
einfacher Körper?

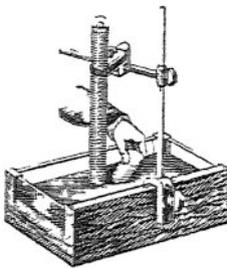
4. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ist nur ein Metall, das Quecksilber nämlich, tropfbar-flüssig; es ist, wie alle Metalle, ein einfacher Körper. Der andere Körper, den man durch Erhitzen vom Quecksilber trennt, ist gleichfalls ein einfacher Körper, den man Sauerstoff nennt, und da man diesen, als einfachen Körper, nur luftförmig erhalten kann, Sauerstoffgas; Gas ist nämlich der wissenschaftliche Ausdruck für Luft. Die Kraft, wodurch die Verbindung des Sauerstoffgases mit dem Quecksilber bewirkt wird, nennt man chemische Verwandtschaftskraft. Die chemische Verwandtschaftskraft der Bestandtheile kann man beim Quecksilberoxyd, wie bei vielen andern Substanzen, durch eine erhöhte Temperatur aufheben; andere Verbindungen kann man dadurch zerlegen, daß man einen Körper hinzubringt, welcher zu einem

der Bestandtheile überwiegende Verwandtschaft hat. Erhitzt man z. B. Bleioxyd mit Kohle, so verbindet sich der Sauerstoff mit der Kohle, und Blei scheidet sich aus. Außerdem besitzt man noch andere Hilfsmittel, um zusammengesetzte Körper zu zersetzen. Diejenigen Substanzen, welche man durch alle bisher entdeckten Hilfsmittel noch nicht hat zerlegen können, nennt man einfache Körper.

5. Dem äußern Ansehen nach ist der Sauerstoff nicht von der atmosphärischen Luft, von der Kohlensäure und den anderen farblosen Gasarten zu unterscheiden. Ein glühender Holzspahn aber entzündet sich, wenn man ihn in einen Cylinder, der mit Sauerstoff gefüllt ist, hineinbringt, und brennt heftig fort; in atmosphärischer Luft glimmt er nur fort, entzündet sich aber nicht wieder. Ein entzündeter Holzspahn brennt in atmosphärischer Luft fort; in einem Cylinder mit Kohlensäure erlöscht er aber augenblicklich. Ein angezündeter Schwamm glimmt in atmosphärischer Luft fort, verlöscht in Kohlensäure und brennt mit Flamme im Sauerstoffgase. Alle brennende Körper brennen viel rascher im Sauerstoffgase, als in atmosphärischer Luft.

Verschiedenheit des Sauerstoffgases von der atmosphärischen Luft.

Wenn man ein gläsernes Rohr von ungefähr einem Zoll inneren Durchmesser und acht Zoll Höhe mit Quecksilber füllt, es umkehrt, so daß es im Quecksilber steht, und ein Stückchen Phosphor hineinbringt, das, da es leichter als Quecksilber ist, bis oben in's Rohr hinaufsteigt, dann eine kleine Flasche mit Sauerstoffgas füllt, und das Sauerstoffgas in kleinen Blasen aus der Flasche im



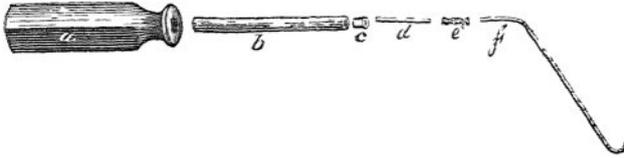
Cylinder in die Höhe steigen läßt, so erzeugt, wenn der Phosphor vorher durch ein Körbchen von Eisendraht mit glühenden Kohlen bis zum Schmelzen erwärmt war, jede Blase Sauerstoffgas, wenn sie zum Phosphor kömmt, ein Verbrennen und verschwindet vollständig. Bei einer hin-

reichenden Menge Phosphor kann man eine große Menge Sauerstoffgas auf diese Weise durch Verbrennen verschwinden lassen; wird so viel Sauerstoff hinzugelassen, daß kein Verbrennen mehr entsteht, so ist auch der Phosphor verschwunden, und es ist ein Körper entstanden, der ganz andere Eigenschaften als Phosphor und Sauerstoff hat, nämlich Phosphorsäure, welche, wie aus diesem Versuche folgt, durch die Verbindung dieser beiden Substanzen entstanden ist. Nimmt man atmosphärische Luft statt Sauerstoff, so verschwindet nur ungefähr der fünfte Theil davon dem Maasse nach, indem sich gleichfalls Phosphorsäure bildet; in dem Gase, was zurückbleibt, verlöschen alsdann die brennenden Körper, woraus man schließen kann, daß die atmosphärische Luft Sauerstoff, der die Ursache der gewöhnlichen Verbrennungerscheinungen ist, und außerdem noch eine andere Gasart enthalte. Beim Stickstoff und bei der atmosphärischen Luft wird diese Vermuthung bewiesen werden.

Darstellung
des Sauerstoff-
gases im Gro-
ßen.

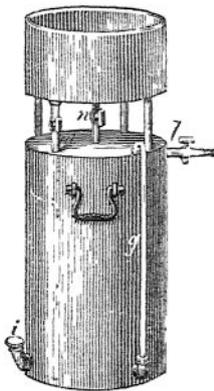
6. Als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, als die Substanz, welche das Verbrennen hervorbringt, und als Bestandtheil des größten Theils der chemischen Verbindungen, die wir zu untersuchen haben, ist der Sauerstoff von allen Körpern der interessanteste für uns. Um die Eigenschaften dieses wichtigen Körpers studiren zu können, muß man sich ihn in größerer Quantität, als dies aus dem theuren Quecksilberoxyd geschehen kann, darstellen. Man wendet dazu ein Mineral, eine in der Natur vorkommende chemische Verbindung, welche man Braunstein nennt, an; wenn es ganz rein ist, so besteht es aus 100 Th. Mangan, welches ein Metall ist, das dem Eisen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, und 57,82 Th. Sauerstoff. Wenn man diese Substanzen erhitzt, so wird nicht die ganze Menge Sauerstoff, wie beim Quecksilber, vom Metall getrennt, sondern nur ein Theil, und eine Verbindung von Manganmetall mit weniger Sauerstoff bleibt zurück, in welcher 100 Theile Mangan mit

38.55 Theile Sauerstoff verbunden sind. Diese Zersetzung macht man am besten in einer Flasche von Gufseisen,



in die ungefähr ein Pfund Braunstein hineingeht. In die Oeffnung der Flasche paßt ein Stück eines Flintenlaufs *b*, das darin eingeschliffen wird, und das, damit es vollkommen schließt, mit etwas Gypsbrei (gebranntem Gyps mit Wasser angerührt) bestrichen wird; in die eine Oeffnung des Flintenlaufs paßt ein Kork *c*, der mit einem Glasrohre *d* versehen ist, das durch ein Kautschuckrohr *e* mit einem anderen Glasrohre *f* verbunden ist, welches in einen Gasbehälter hineingeht.

7. Dieser Gasbehälter besteht aus einem kupfernen, Beschreibung
des
Gasbehälters.



cyllindrischen Gefäßs, worauf ein anderes durch fünf kupferne Stäbe befestigt ist, von denen zwei hohle Röhre sind, die mit dem unteren Cylinder in Verbindung stehen; das Rohr *m*, welches das eine hohle ist, geht bis nahe auf den Boden des Cylinders; das andere Rohr *n* geht nur bis an die obere Fläche, und beide Röhre sind mit Hähnen versehen, so daß die Verbindung des oberen Cylinders mit dem unteren unterbrochen werden kann. Bei *l* findet sich gleichfalls ein kleines Rohr, mit einem Hahn versehen, und unten ist eine größere Oeffnung bei *i*, die mit einer Schraube verschlossen werden kann.

Um den Cylinder mit Wasser zu füllen, verschließt

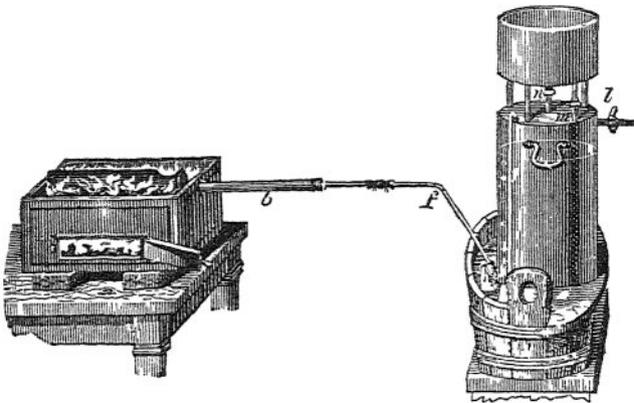
man unten die große Oeffnung mit der Schraube, öffnet alle drei Hähne, und gießt in den oberen Cylinder Wasser. Dies Wasser fließt durch die Röhren *m* und *n* in den unteren Cylinder, und die Luft, die darin enthalten war, strömt durch das Rohr *l* aus; ist das Wasser so gestiegen, daß es durch diese Oeffnung anfängt auszuströmen, so verschließt man das Rohr durch Umdrehen des Hahnes, und die noch zurückgebliebene Luft entweicht alsdann durch das Rohr *n*. Ist der ganze Behälter mit Wasser gefüllt, so verschließt man auch die beiden anderen Hähne.

Darstellung
des Sauerstoff-
gases im G10-
fsen

Forts. von 6

8. Die Flasche, die mit Braunstein gefüllt ist, und in die man das eiserne Rohr *b* hineingesteckt hat, legt man in einen vierkantigen Ofen, oder auch auf einen Heerd zwischen Backsteine, und bedeckt sie mit glühenden Kohlen.

Der Braunstein, wie man ihn in dem Handel erhält, ist nicht reines Mangansuperoxyd, sondern er enthält auch Manganoxydhydrat (das aus Wasser und einer Verbindung von Mangan und Sauerstoff besteht), und außerdem noch andere Substanzen. Wenn die Retorte heiß wird, so entweicht zuerst Wasser, indem sich das Manganoxydhydrat zersetzt. Sobald ein glimmender Holz-



spahn sich vor der Mündung des eisernen Rohres entzündet, verbindet man es mit dem Entbindungsrohre *f*, dessen gebogenes Ende *t* durch die Oeffnung *i* des Gasbehälters in denselben ein Wenig hineingeht; man hat nämlich vorher, nachdem die drei Hähne oben verschlossen wurden, die Schraube bei *i* abgeschroben. Das Gas, was aus dem Braunstein entwickelt wird, entweicht durch die Oeffnung *t* des gläsernen Rohres, und steigt durch das Wasser in Blasen in die Höhe; das dadurch verdrängte Wasser fließt durch die untere Oeffnung *i* aus. Das Glasrohr *g*, das oben und unten mit dem inneren Raum des Gasbehälters in Verbindung steht, dient dazu, um zu sehen, wie viel Gas in dem Gasbehälter sich befindet, indem nämlich der Stand des Wassers in dem Gasbehälter und in dem Rohre als derselbe anzunehmen ist. Ein Flintenlauf, an dem man das Zündloch vernagelt hat, und den man zur Hälfte mit Braunstein füllt und mit ähnlichen Glasröhren in Verbindung bringt, kann gleichfalls zur Entwickelung kleinerer Quantitäten von Sauerstoff angewandt werden. Statt eines Gasbehälters kann man sich zum Auffangen des Gases gewöhnlicher Flaschen bedienen. Drei Pfund Braunstein geben geglüht einen Cubik-Fufs Sauerstoff.

9. Das Sauerstoffgas, welches aus Braunstein dargestellt wird, enthält, wenn kohlen saure Verbindungen mit dem Braunstein gemengt waren, Kohlensäure. Aus dem Quecksilberoxyde erhält man gleichfalls kein reines Sauerstoffgas; wenn man es daher zu genauen chemischen Versuchen vollkommen rein anwenden will, so nimmt man dazu chlorsaures Kali, das aus Chlorsäure und Kali besteht. Die Chlorsäure ist eine chemische Verbindung des Chlors, eines einfachen Körpers, mit dem Sauerstoff; das Kali besteht aus einem Metalle (also einem einfachen Körper), Kalium nämlich, und Sauerstoff. Kali und Chlorsäure verbinden sich mit einander zu einem krystallisirten Salze, das bei einer erhöhten Temperatur

Darstellung
von reinem
Sauerstoffgas.

schmilzt und, noch stärker erhitzt, sich so zersetzt, daß Chlor und Kalium mit einander verbunden zurückbleiben, und der Sauerstoff, der mit dem Kalium und dem Chlor verbunden war, fortgeht. Aus 100 Theilen des Salzes erhält man dem Gewichte nach 39 Theile Sauerstoff. Man füllt ein kleines gläsernes Rohr *a* mit so viel



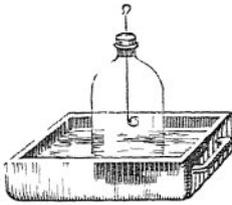
chlorsaurem Kali an, daß das geschmolzene Salz den dritten Theil des Rohres füllt, verschließt es mit einem Kork, worin das Entbindungsröhr *b* eingepaßt ist, luftdicht, und erhitzt das Salz über einer Spirituslampe. Das mechanisch eingeschlossene Wasser entweicht alsdann aus den Krystallen, die, stärker erhitzt, erst schmelzen und hierauf sich zersetzen. Man muß die Zer-

setzung des chlorsauren Kali's so lange fortsetzen, bis man alle atmosphärische Luft aus der Retorte ausgetrieben hat, dann bringt man die Spitze *b* unter Quecksilber und läßt den Apparat erkalten. Ist dies geschehen, so ist das Quecksilber bis zu einem gewissen Punkt in das Rohr *b* gestiegen; denn das Gas, welches in dem Rohre durch die Wärme ausgedehnt war, hat sich zusammengezogen. Die Spitze *c* verschließt man darauf mit etwas Wachs, und nimmt sie aus dem Quecksilber heraus. Man bewahrt so das Rohr, indem man es aufhängt, auf. Will man reines Sauerstoffgas anwenden, so nimmt man das Wachs unter Quecksilber weg und erhitzt das Rohr; die Sauerstoffgasentwicklung fängt an, sobald das Quecksilber aus dem Rohre herausgetrieben ist. Hat man genug Sauerstoffgas erhalten, so behandelt man den Apparat wieder, wie so eben angeführt worden ist. Da man nur wenig reines Sauerstoffgas zu jedem Versuche bedarf, so reicht ein solcher Apparat für viele Versuche hin.

Wie man Sauerstoffgas noch aus anderen Oxyden, Superoxyden und aus anderen Salzen erhält, wird bei diesen Substanzen selbst angeführt werden.

10. Alle einfachen Körper, ein einziger vielleicht nur ausgenommen, das Fluor nämlich, verbindet sich mit dem Sauerstoff, einige direct, andere durch Zersetzung. Schwefel, Phosphor, Kohle, Wasserstoff und viele Metalle verbinden sich direct mit dem Sauerstoff. Damit eine solche Verbindung statt findet, müssen diese Substanzen bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden; Eisen und Kohle bis zur Rothglühhitze; Phosphor dagegen verbindet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem Sauerstoffgase der Atmosphäre. Beim Verbrennen der Körper in der atmosphärischen Luft werden diese einzelnen Erscheinungen zusammengestellt werden. Da nur der fünfte Theil der atmosphärischen Luft aus Sauerstoffgas besteht, so finden die Verbrennungsercheinungen viel schöner in reinem Sauerstoffgase statt.

Das Verbrennen im Sauerstoffgase.

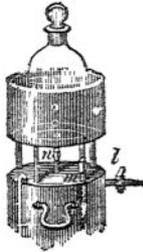


Legt man ein Stückchen Phosphor in einen Löffel, den man in eine Glocke mit Sauerstoff hineinhängt, und zündet den Phosphor mit einem heißen eisernen Drahte an, so füllt sich die ganze Glocke mit einem Licht, das dem Sonnenlicht an Glanz gleicht. Angezündeter Schwefel, auf ähnliche Weise hineingebracht, brennt mit einer schönen blauen Flamme. Glimmende Kohle brennt im Sauerstoffgase mit einem glänzenden Lichte. Befestigt man unten an eine spiralförmig gewundene Uhrfeder ein Stückchen Schwamm, den man anzündet, und bringt diese Uhrfeder auf ähnliche Weise wie den Löffel in die Glocke, so brennt der Schwamm mit Flamme und entzündet die Uhrfeder, die, wenn genug Sauerstoffgas vorhanden war, vollständig verbrennt.

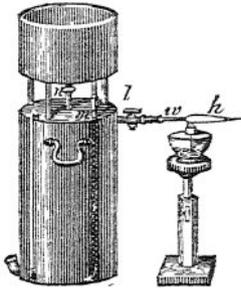
11. Man füllt diese Glocke durch den Gasbehälter, Füllen der

Glocken mit
Gas aus dem
Behälter.

indem man sie, mit Wasser gefüllt, in den oberen Cylinder des Gasbehälters über das Rohr *n* stellt. Wenn man den Hahn *m* alsdann öffnet, so fließt das Wasser herunter und drückt das Sauerstoffgas in dem unteren Cylinder zusammen: öffnet man nun den Hahn des Rohres *n*, so steigt das Sauerstoffgas durch dies Rohr in die Höhe und verdrängt das Wasser in der Glocke.



Verbrennen
vor dem
Gasbehälter.



12. Der Gasbehälter selbst läßt sich sehr bequem zu Verbrennungsversuchen anwenden. Öffnet man den Hahn *m*, so fließt das Wasser herunter und drückt das Sauerstoffgas im Gasbehälter zusammen; wird dann der Hahn *l* geöffnet, so strömt das Sauerstoffgas durch die Oeffnung heraus, und eine Uhrfeder oder ein Eisendraht brennt so am schönsten. Man zündet diese Uhrfeder an, indem man das Sauerstoffgas durch eine Spirituslampe strömen läßt, welche man nachher wegnimmt.

Temperatur
beim
Verbrennen.

13. Phosphor bildet eine starke leuchtende Flamme, Eisen dagegen nur einzelne, weißglühende, schmelzende Kugeln, die eine so hohe Temperatur haben, dafs, wenn man Uhrfedern in einem Kolben mit dünnem Boden, der mit Sauerstoffgas gefüllt worden ist, verbrennt, die herunterfallenden Kugeln durch das Glas hindurch schmelzen. Die hohe Temperatur, die durch die Verbindung des Sauerstoffs mit andern Körpern hervorgebracht wird, benutzt man, um sonst unschmelzbare Substanzen zu schmelzen. Man schraubt alsdann noch eine Messing- oder Platina-Spitze *w* mit einer engen Oeffnung an *l* an, und läßt das Sauerstoffgas durch die Flamme der Spirituslampe strömen. Durch die Verbindung des Sauerstoff-

gases mit den brennbaren Bestandtheilen des Spiritus entsteht eine so hohe Temperatur, dafs, wenn man in die Flamme bei *h* einen Platinadraht hält, dieser augenblicklich schmilzt.

14. Durch die Verbindung des Sauerstoffs mit den einfachen Körpern erhält man eine grofse Anzahl zusammengesetzter Substanzen, die dadurch noch zahlreicher wird, dafs der Sauerstoff, je nachdem er sich unter verschiedenen Umständen mit den einfachen Körpern vereinigt, in verschiedenen Verhältnissen sich damit verbinden kann. Phosphor z. B. verbindet sich, wenn er angezündet brennt, mit mehr Sauerstoff, als wenn er in der atmosphärischen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur leuchtet. Eisen, wenn es dem Wasser, durch Mitwirkung von Schwefelsäure, Sauerstoff entzieht, verbindet sich mit einem Drittel Sauerstoff weniger, als wenn es durch Zersetzung der Salpetersäure oxydirt wird. Das Mangan verbindet sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff, und wird in dieser Hinsicht von keinem anderen Körper übertroffen.

Verbindungen
des Sauerstoffs,
mehrere Oxy-
dationsstufen.

15. Durch ihr chemisches Verhalten gegen einander theilt man die Verbindungen des Sauerstoffs in verschiedene Klassen. Einige dieser Verbindungen vereinigen sich nämlich unter einander wieder; ein solcher zusammengesetzter Körper ist z. B. schwefelsaures Kupferoxyd. Die Schwefelsäure besteht aus Sauerstoff und Schwefel, das Kupferoxyd aus Kupfer und Sauerstoff; eine solche Vereinigung zweier Sauerstoff-Verbindungen nennt man ein Salz. So wie die Schwefelsäure sich mit dem Kupferoxyde verbindet, so verbinden sich viele andere Sauerstoff-Verbindungen damit, z. B. die Phosphorsäure, die aus Phosphor und Sauerstoff, die Salpetersäure, die aus Stickstoff und Sauerstoff, und die Kohlensäure, die aus Kohle und Sauerstoff besteht. Die Klasse von Verbindungen, die sich, wie hier, mit dem Kupferoxyde verbinden, nennt man Säuren; die Verbindungen dagegen,

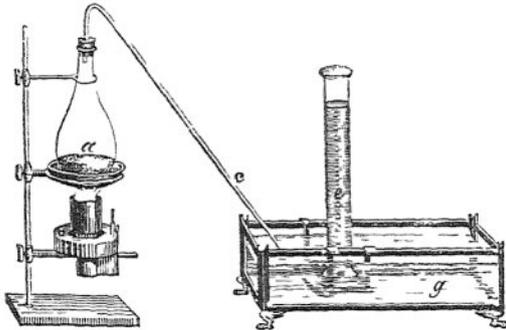
Säuren, Basen,
Suboxyde.

die sich mit den Säuren vereinigen, z. B. das Kupferoxyd, das Bleioxyd und andere Metalloxyde, nennt man Basen. Bildet ein und derselbe Körper zwei Oxydationsstufen, welche sich mit Säuren zu Salzen verbinden, so nennt man die Verbindung, welche am meisten Sauerstoff enthält, Oxyd, die andere Oxydul; so wird die niedrigste Oxydationsstufe des Eisens, welche auf 100 Th. Eisen 29,47 Th. Sauerstoff enthält, Eisenoxydul, die höhere, welche auf 100 Th. Eisen 44,205 Th. Sauerstoff enthält, Oxyd genannt.

Suboxyde nennt man die Sauerstoff-Verbindungen, die, um sich mit Säuren verbinden zu können, mehr Sauerstoff aufnehmen müssen. Diese Verbindungen sind selten.

Superoxyde.

16. Superoxyde nennt man die Sauerstoff-Verbindungen, die Sauerstoff abgeben müssen, um sich mit Säuren verbinden zu können. Das beste Beispiel aus dieser Klasse ist das Superoxyd des Mangans, der Braunstein; übergießt man es mit Schwefelsäure, so entsteht keine Verbindung, erhitzt man es aber damit in einem Kolben über der Spirituslampe, so entwickelt sich eine Gasart,



die man leicht für Sauerstoff erkennt, und in dem Kolben bleibt, wenn man die Masse so lange, als sich noch Sauerstoff entwickelt, erhitzt hat, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Manganoxydul zurück, indem nämlich

das Mangansuperoxyd, das aus 100 Th. Metall und 57,82 Th. Sauerstoff besteht, die Hälfte seines Sauerstoffs abgeben mußte, um eine Basis zu bilden, die sich mit der Schwefelsäure verbinden konnte. Man sieht aus diesem Beispiel, daß ein und derselbe Körper sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff vereinigt, und zwar geschieht diese Verbindung nach einem bestimmten Gesetz.

17. Manganoxydul	besteht aus	100 Th. Metall u.	28,91 Th. Sauerstoff.	Bestimmte
Manganoxyd	- - 100 - - -	43,365 - -	- -	Verhältnisse
Mangansuperoxyd	- - 100 - - -	57,82 - -	- -	bei verschiede-
Mangansäure	- - 100 - - -	86,73 - -	- -	nen Oxyda-
Ueermangansäure	- - 100 - - -	101,155 - -	- -	tionsstufen

Aus diesem Beispiel sieht man, daß das Gewicht des Sauerstoffs bei derselben Menge Metall in diesen fünf Verbindungen sich wie 2:3:4:6:7 verhält, und nach ähnlichen einfachen Verhältnissen verbindet sich der Sauerstoff auch mit den anderen einfachen Körpern.

In den Salzen findet gleichfalls zwischen dem Sauerstoff der Basis und dem Sauerstoff der Säure ein einfaches Verhältniß statt, welches durch das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der übrigen Oxydationsstufen bestimmt wird; so verhält sich in den mangansauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2:6, und in den übermangansauren wie 1:7.

und in den
Salzen.

Wasserstoff.

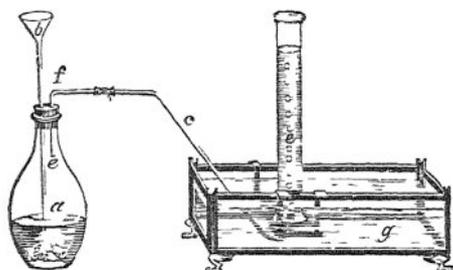
18. Durch eine erhöhte Temperatur wird Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Bei allen Verbindungen der edlen Metalle mit Sauerstoff findet eine solche Zerlegung statt; Bleioxyd dagegen wird nicht durch bloßes Erhitzen zersetzt. Um das Blei vom Sauerstoff zu trennen, muß man einen Körper hinzusetzen, der größere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Blei, z. B. Kohle; dann verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff des Bleioxyds, und das Blei erhält man als Metall. Eben so verhält sich das Wasser. Durch

Zerlegung des
Wassers.

eine erhöhte Temperatur kann man es nicht zerlegen; setzt man aber Kalium oder Natrium zum Wasser, so bildet sich eine Verbindung von Kalium oder Natrium und Sauerstoff, Kali nämlich oder Natron, und ein gasförmiger Körper wird entwickelt, der, mit Sauerstoff verbunden, Wasser bildete. Am bequemsten kann man diese Zersetzung beobachten, wenn man Natrium in einen mit Wasser gefüllten umgekehrten Cylinder hineinbringt. Das Natrium, da es leichter als Wasser ist, steigt in die Höhe, und das Gas, welches in dem Verhältnisse, wie das Natrium sich oxydirt und als Natron in Wasser auflöst, gebildet wird, verdrängt das Wasser. Man nennt diesen einfachen Körper Wasserstoff. Um es in größerer Menge und bequem zu erhalten, wendet man Zink an. Mit Wasser übergossen, zersetzt das Zink das Wasser nicht; setzt man aber noch Schwefelsäure hinzu, so entwickeln sich von den Zinkstückchen Gasblasen, und das Zink löst sich auf. Erwärmt man diese Auflösung so lange, bis alles Wasser verdampft ist, so bleibt ein Salz zurück, das aus einer Verbindung von Schwefelsäure und Zinkoxyd besteht; denn Zinkoxyd verhält sich zur Schwefelsäure als eine Basis. Weder Zink noch Eisen haben eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß sie ihn bei der gewöhnlichen Temperatur dem Wasser entziehen können; setzt man aber noch Schwefelsäure hinzu, so wirkt die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Zinkoxyd mit ein, und das Wasser wird alsdann zersetzt. Man wendet zu dieser Darstellung des Wasserstoffgases eine Flasche mit einem Kork an, in den zwei Löcher gebohrt sind; durch das eine Loch geht ein langes Glasrohr, das oben mit einem Trichter *b* versehen ist, und unten in die Flasche bis unter das Wasser hinuntergeht; durch das andere Loch geht ein zweites Rohr *f*, das nur ein Wenig bis *e* in die Flasche hineingeht, und durch ein Kautschuckrohr mit einem dritten Rohre verbunden ist, dessen andere Oeffnung man unter einen umgestürzten Cylinder *e*, der in der Gaswanne steht,

Darstellung
des
Wasserstoff-
gases.

steht, herunterbringt. In die Flasche wirft man Zinkstückchen hinein (Zinkblech, das man entzweigebrochen, oder Zink, das man geschmolzen und in Wasser ausgegossen hat), und verschließt den Apparat durch den Kork; durch den Trichter gießt man zuerst Wasser, und dann nach und nach Schwefelsäure hinein. Das Gas, welches sich entwickelt, kann, da das Glasrohr bis unter die Wasseroberfläche geht, nur durch das Rohr *f* entweichen; es

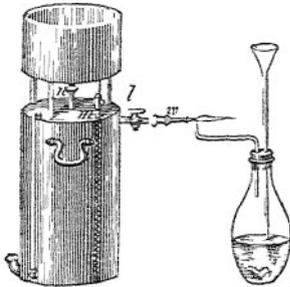


steigt in Blasen im Cylinder in die Höhe und verdrängt das Wasser. Hat man auf diese Weise 3 bis 4 Cylinder mit Gas gefüllt erhalten und untersucht die folgenden, so findet man, daß das Gas, was sich entwickelt, farblos ist, wie atmosphärische Luft, daß es sich aber entzünden läßt und brennt. Nimmt man das Glasrohr aus der Wanne heraus und entzündet das sich entwickelnde Gas an der Oeffnung des Rohres, so brennt es mit einer wenig leuchtenden Flamme, und wenn man einen trocknen Cylinder über die Flamme hält, so beschlägt er sogleich. Die Gasart, welche sich entwickelt, verbindet sich nämlich wieder beim Verbrennen mit dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft und bildet Wasser.

19. Obleich die Wasserstoffflamme nur wenig leuchtet, so ist sie doch sehr heiß, denn man kann durch keine andere chemische Verbindung sich eine so hohe Temperatur verschaffen, als durch die Verbrennung des

Schwaches Licht und hohe Temperatur der Wasserstoffflamme.

Wasserstoffs. Wenn man Sauerstoffgas durch eine Wasserstoffflamme bläst, so schmelzen in der Spitze der Flamme die Substanzen, welche am schwersten schmelzbar sind, Thonerde, Kieselerde und Platina, mit Leichtigkeit. Man kann diesen Versuch gerade so wie mit der Spirituslampe vor dem Gasbehälter anstellen, indem man dem Rohre, was zur Entwicklung des Wasserstoffs angewandt wird, noch eine Krümmung nach oben giebt.



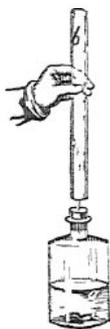
Detonation
bei den
chemischen
Verbindungen.

20. Mengt man 2 Maafs Wasserstoffgas mit 5 Maafs atmosphärischer Luft, und zündet das Gemenge an, so entsteht ein heftiger Knall, eine Detonation, die durch das Verbrennen des Wasserstoffs hervorgebracht wird. Das Stickstoffgas der atmosphärischen Luft trägt nichts zum Verbrennen bei; wendet man daher statt 5 Maafs atmosphärischer Luft 1 Maafs Sauerstoffgas an, so ist die Detonation weit heftiger. Bei einer grossen Anzahl von chemischen Verbindungen und Zersetzungen findet eine solche Detonation statt; die Erklärung derselben ist daher von Interesse. Nimmt man ein Pennal oder eine Dose, deren Deckel gut schliesst, und zieht den Deckel sehr schnell herunter, so bemerkt man eine ähnliche schwache Detonation; zieht man ihn langsam herunter, so bemerkt man sie nicht. Zieht man den Deckel schnell herunter, so wird die atmosphärische Luft, die inwendig in der Dose ist, ausgedehnt, und die äussere Luft kann nicht in den verdünnten Luftraum zwischen dem Deckel und der Dose hineindringen, in dem Augenblick aber, wenn der Deckel vollständig abgezogen wird, stürzt sie hinein; das schnelle Zusammenstürzen der Luft bewirkt den Laut. Durch die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, die beide gasförmig sind, wird Wasser er-

zeugt, das zuerst eine sehr hohe Temperatur hat, durch die umgebende kalte atmosphärische Luft aber schnell zu tropfbar-flüssigem Wasser erkaltet wird. Das tropfbar-flüssige Wasser nimmt einen mehr als tausendfach kleineren Raum als der heisse Wasserdampf ein, und das plötzliche Zusammenfallen der atmosphärischen Luft bewirkt die Detonation wie bei der Dose, nur stärker. Ja sogar der Donner ist, nur im Großen, etwas ganz ähnliches; durch den electricischen Funken (den Blitz) wird die atmosphärische Luft, die er durchfährt, plötzlich zusammengedrückt, und gleich darauf dehnt sie sich wieder aus. Durch dieses Zusammendrücken und das gleich darauf folgende Ausdehnen entsteht der Donner.

21. Man kann durch schnell auf einander folgende Detonationen einen musikalischen Ton hervorbringen. In einem Rohre. z. B. einem Glasrohre von 2 Fufs Länge, wird die Luft in Schwingung versetzt, wenn durch irgend einen Körper eine schnelle Bewegung derselben an dem einen Ende hervorgebracht wird; so wird z. B. durch die Zinke einer gewöhnlichen Gabel oder einer Stimmgabel, die ungefähr 500 Schwingungen in der Secunde macht, der Grundton in dem Rohre hervorgebracht. Man kann, wie mit der Stimmgabel, die Luft gleichfalls durch eine Wasserstoffflamme zum Tönen bringen. Läßt man

Chemische
Harmonika.

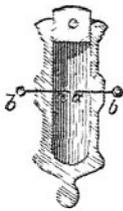


Wasserstoffgas, das in einer Flasche *a* nach der gewöhnlichen Weise dargestellt wird, durch ein Rohr mit einer engen Oeffnung herausströmen, und zündet es an, nachdem man es so lange sich hat entwickeln lassen, bis alle atmosphärische Luft aus dem Gefäße entfernt ist, so muß man abwarten, indem man zu wiederholten Malen ein offenes Glasrohr *b* über die Flamme hält, bis die Flamme sich bis zu einem bestimmten Punkt vermindert hat; dann hört man einen Ton, und zugleich bemerkt man eine Verlängerung der Flamme und

eine zitternde Bewegung derselben. Die Verbrennung geschieht dann so, daß durch den regulirten Luftstrom kleine Antheile Wasserstoffgas sich mit der atmosphärischen Luft mengen und detoniren, und wieder mengen und detoniren; auf diese Weise wird ein plötzliches Ausdehnen und Zusammenfallen der atmosphärischen Luft hervorgebracht. Nähert sich die Anzahl der kleinen Detonationen, die in einer Secunde statt finden, der Anzahl von Schwingungen, die die Luftsäule im Glasrohre in einer Secunde macht, so erhält man den Grundton der Luftsäule; beträgt sie ungefähr zwei Mal so viel, so erhält man die nächst höhere Octave.

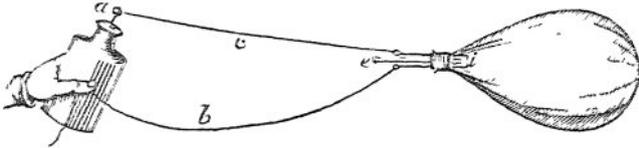
Entzündung
durch den
electrischen
Funken.

22. Der electriche Funke entzündet, eben so wie ein brennender Holzspahn, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und da diese Entzündung in einem verschlossenen Raum statt finden kann, so giebt dies zu mannigfaltigen Versuchen Gelegenheit.



Man kann das Rohr, worin man das Gemenge macht, wie eine Pistole oder ein Kanon fassen lassen. Inwendig in dem Rohre stehen zwei Drähte mit ihren Spitzen *a* einander gegenüber, die auferhalb des Rohres kleine Knöpfe *b* haben. Aus dem Entbindungsrohre des Wasserstoffgasapparats, über welches man das Rohr hält, läßt man etwas Wasserstoffgas in dasselbe hineinsteigen, und verschließt es dann mit einem Kork *c*. Hält man den Finger an den einen Knopf und nähert den andern dem Deckel eines Electrofors, oder dem Conductor einer Electricirmaschine, so springt der electriche Funke von einer Spitze *a* zur andern über und entzündet das Gemenge. Die Verbindung findet mit starker Explosion statt, und der Kork wird fortgeworfen. Unterrichtender ist folgender Versuch: Eine sehr große Blase füllt man mit 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas, indem man das Glasrohr *e*, nachdem die atmosphärische Luft aus der Blase ausgedrückt worden

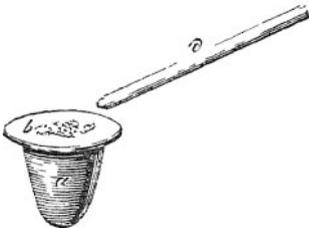
ist. durch ein Kautschuckrohr mit dem Hahn *l* der Gasbehälter verbindet; nach dem Glasrohre *g* der Gasbehäl-



ter bestimmt man das richtige Verhältniß der Gasarten, die man in die Blase hineintreten läßt. Aufser dem Glasrohre, das nach dem Füllen mit Wachs verkittet wird, gehen noch zwei Drähte durch den Kork, deren Spitzen in der Blase umgebogen sind und einander ganz nahe gegenüber stehen; aufserhalb stehen diese Drähte mit zwei anderen Drähten *c* und *b* in Verbindung, denen man eine bedeutende Länge, etwa von 20 bis 30 Fufs, giebt. Verbindet man nun den Draht *b* mit der äufseren Belegung einer geladenen Flasche, so springt, wenn man den Draht *c* mit dem Knopfe *a* der Flasche berührt, der electriche Funke bei *i* über und entzündet das Gasgemenge, die Blase wird zersprengt, und man sieht eine grofse Feuermasse.

23. Nicht allein ein brennender Holzspahn oder der electriche Funke entzünden ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, sondern auch ein glimmender Holzspahn, ein Platinadraht bis 50° erwärmt, Platinablech, kalter Platinaschwamm (metallisches Platina in sehr fein vertheiltem Zustande) bewirken dieses gleichfalls. Wenn man auf einen Platinadeckel, Porcellandekel, oder auf irgend

Entzündung
des
Wasserstoff-
gases durch
fein vertheiltes
Platina.

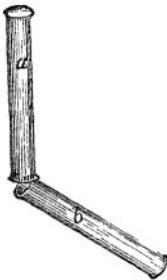


eine andere Platte *b*, die man, wenn sie auf einem Tiegel *a* liegt, bequem bewegen kann, Platinaschwamm legt und darauf Wasserstoffgas durch ein Glasrohr *d* strömen läßt, so fängt durch die Hitze, die sich bei der Ver-

bindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft entwickelt, das Platina zuerst an zu glühen und entzündet dann das Wasserstoffgas. Diese Eigenschaft, sich leicht, durch Berührung mit anderen Körpern, mit Sauerstoff zu verbinden, ist besonders beim Wasserstoff ausgezeichnet, obgleich andere brennbare Gasarten sie gleichfalls besitzen. Im Allgemeinen verbindet sich jeder fein vertheilte metallische Körper sehr leicht mit dem Sauerstoff, oder befördert, wenn er zu den edlen Metallen gehört, die Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Gasen. Ich werde beim Verbrennen der Körper in der Luft auf diese Erscheinung weitläufig zurückkommen.

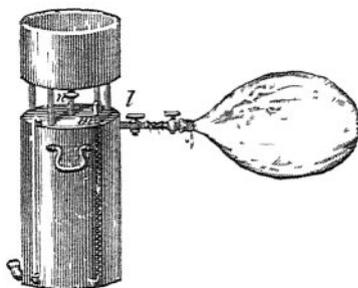
Leichtigkeit
des Wasser-
stoffgases.

24. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, und stellt ihn nur einen Augenblick unbedeckt hin, so ist das Gas, was er enthält, nicht mehr entzündbar, das Wasserstoffgas entweicht sogleich; hält man dagegen den Cylinder mit der Oeffnung nach unten, so bleibt das Gas weit länger darin zurück. Füllt man eine tubulirte Glocke mit Wasserstoffgas, und nimmt, nachdem man sie aus der Gaswanne auf einer Glasplatte herausgehoben hat, die Glasplatte und den Stöpsel des Tubulus zugleich weg, so bildet sich, wenn man sogleich einen angezündeten Holzspahn über den Tubulus hält, eine große Flamme. Kehrt man einen mit Wasserstoffgas gefüllten Cylinder *b* so um, daß über seiner Oeffnung ein anderer Cylinder *a* sich befindet, und zieht die Glasplatte, womit der Cylinder *b* verschlossen war, weg, so wird gleich nachher das Gas, welches der Cylinder *a* enthält, sich entzünden lassen; das Wasserstoffgas ist also in die Höhe gestiegen.



Alle diese Versuche zeigen, daß das Wasserstoffgas sehr viel leichter als die atmosphärische Luft ist. Besser sieht man dies noch, wenn man eine Blase mit Wasser-

stoffgas füllt. An eine gut getrocknete Blase wird ein Hahn fest angebunden, welcher, nachdem man die atmosphärische Luft aus der Blase herausgedrückt hat, durch ein



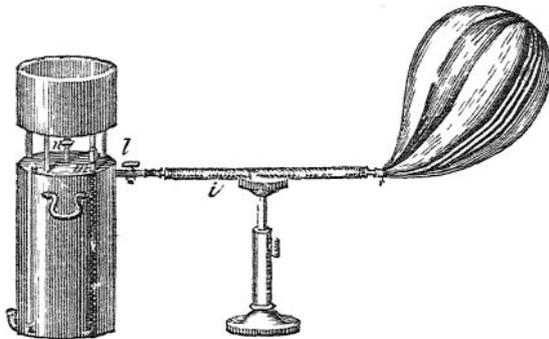
Kautschuckrohr mit dem Hahn *l* des Gasbehälters verbunden wird. Oeffnet man beide Hähne und den Hahn *m*, so fließt durch diesen das Wasser aus dem oberen kupfernen Cylinder in den unteren, und das zusammengedrückte Gas

im Gasbehälter strömt durch den Hahn *l* in die Blase; ist die Blase gefüllt, so verschließt man die Hähne und macht das Kautschuckrohr vom Hahn *l* los. An das Kautschuckrohr kann man ein Glasrohr befestigen. Taucht man die Spitze dieses Glasrohres in Seifenschaum, so bleibt ein Wenig im Glasrohre davon zurück; drückt man dann die Blase, so erhält man Seifenblasen, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind und schnell in die Höhe steigen. Wenn man auf ähnliche Weise die Blase mit einem Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, mengt, so steigen die Seifenblasen gleichfalls noch in die Höhe, können mit einem Lichte entzündet werden und detoniren.

25. Bei der atmosphärischen Luft werde ich anführen, auf welche Weise man das Gewicht des Wasserstoffgases genau bestimmt hat, und wie man gefunden, dafs es ungefähr $14\frac{1}{2}$ Mal leichter ist, als die atmosphärische Luft. Ein Ballon von Goldschlägerhaut, mit Wasserstoffgas gefüllt, steigt schon in die Höhe, wenn er nur einen Durchmesser von 6 Zoll hat; er wiegt dann ungefähr 35 bis 36 Gran, und das Wasserstoffgas, was hineingeht, ungefähr 5 Gran, also Ballon und Wasserstoffgas zusammengenommen wiegen 40 bis 41 Gran.

Der
Luftballon

Man füllt den Ballon fast eben so wie die Blase, nur mit dem Unterschiede, daß man das Gas erst über Chlorcalcium streichen läßt; diese Substanz hat eine große Verwandtschaft zum Wasser, so daß sie, in Berührung mit feuchten Gasarten, diese sehr schnell austrocknet. Mit dem Hahn *l* bringt man ein Rohr mit Chlorcalcium :



in Verbindung, und daran befestigt man mit einem sehr dünnen seidenen Faden den Ballon; ist der Ballon mit Wasserstoffgas gefüllt, so bindet man ihn mit diesem Faden zu und läßt ihn steigen. Das Wasserstoffgas, welches man zu solchen Versuchen verwendet, ist gewöhnlich unrein und nicht mehr als 10 Mal leichter als atmosphärische Luft; also würde die atmosphärische Luft, die denselben Raum wie der Ballon einnimmt, 50 Gran wiegen, daher 9 bis 10 Gran schwerer sein, als das Wasserstoffgas und der Ballon zusammengenommen. Macht man den Ballon aus Postpapier, so muß er etwas größer sein. Zur Luftschiffahrt wendet man einen Ballon aus Taffet an, der mit einem Firnis überzogen wird. In einen Ballon von 20 Fuß Durchmesser gehen ungefähr 4000 C. F. Wasserstoffgas hinein; außer dem Taffet trägt er noch 255 Pfund. Ein Ballon, dessen Durchmesser 30 Fuß beträgt und daher ungefähr 14000 C. F. Gas aufnehmen kann, trägt 928 Pfund.

26. Nur mit wenigen einfachen Körpern verbindet sich der Wasserstoff; mit einigen direct, z. B. mit dem Sauerstoff und dem Chlor, wenn man ein Gemenge dieser Körper mit Wasserstoffgas entzündet; mit anderen durch Zersetzung von schon gebildeten Verbindungen, z. B. mit dem Schwefel, wenn man Schwefeleisen mit Wasser und Schwefelsäure übergießt. Das Wasser wird eben so zersetzt, als wenn man metallisches Eisen genommen hätte, indem sich schwefelsaures Eisenoxydul bildet; der Wasserstoff des Wassers aber vereinigt sich mit dem Schwefel und bildet Schwefelwasserstoffgas. Nur drei Metalle: Selen, Tellur und Arsenik, können mit dem Wasserstoff verbunden werden; die übrigen zeigen keine Verwandtschaft dazu. . Außerdem findet sich der Wasserstoff in fast allen thierischen und vegetabilischen Substanzen.

Verbindungen
des
Wasserstoffs.

Ein Theil der Verbindungen des Wasserstoffs sind Säuren und verbinden sich mit verschiedenen Basen zu Salzen, z. B. die Chlorwasserstoffsäure. Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Stickstoff, das Ammoniak, ist eine starke Basis; andere Verbindungen sind indifferent, weder Säure noch Basis, z. B. der Arsenikwasserstoff.

Sauerstoff und Wasserstoff.

I. Wasser.

Sauerstoff und Wasserstoff sind gasförmig; der durch ihre Verbindung entstehende Körper ist dagegen tropfbarflüssiges Wasser, das einen Raum einnimmt, der weniger als ein Zweitausendtheil von dem Raum beträgt, den beide Gasarten vor ihrer Vereinigung einnahmen. Mengt man daher beide Gasarten in einem durch Quecksilber abgesperrten Gefäß in dem Verhältniß, in welchem sie Wasser bilden, und entzündet das Gemenge, so werden die Gasarten verschwinden, und das Quecksilber wird das ganze Rohr füllen, bis auf den kleinen Raum, den das gebildete Wasser einnimmt.

Eintheilung
eines Glasroh-
res dem In-
halte nach.

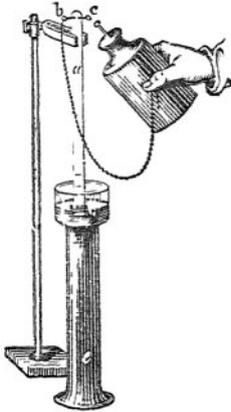
27. Um dies Verhältniß auszumitteln, wendet man ein starkes Glasrohr *a* (pag. 27.) an, dessen Inhalt man in gleiche Theile theilt. Diese Eintheilung geschieht vermittelst eines Maafses, wozu man ein kleines Glasrohr anwenden kann, das an einem Ende zugeblasen und am andern Ende matt abgeschliffen ist. Man füllt dieses Maafs mit Quecksilber, und streicht das überflüssig zugesetzte mit einer matt geschliffenen Glasplatte ab; dies Maafs dient als Einheit. Soll



diese Einheit ein Cubik-Zoll oder Cubik-Centimeter sein, so schleift man das Glasrohr so weit ab, bis eine Quantität Quecksilber hineingeht, die dem Gewichte eines Cubik-Zolls oder Cubik-Centimeters Quecksilber entspricht. Das starke Glasrohr füllt man nun vermittelst dieses Maafses mit Quecksilber, und bemerkt bei jedem Maafse, das man hineingießt, den Stand des Quecksilbers entweder mit einem Diamanten, oder man überzieht die eine Seite des Rohres mit einer dünnen Schicht von Wachs oder Kupferstecherfirniß, worauf man den Stand des Quecksilbers vermittelst einer Stahlspitze mit einem so tiefen Strich angiebt, daß das Glas entblößt wird. Die Schicht überpinselt man nachher mit einer Auflösung von Flussspathsäure in Wasser, wodurch, wie ich späterhin anführen werde, der Strich in's Glas eingätzt wird; das Glas reinigt man alsdann von der aufgetragenen Masse.

28. In das Glasrohr *a* muß man nun, indem man es durch Quecksilber absperrt, das Gasgemenge hineinbringen. Zur Entzündung giebt es zwei Methoden: man kann den electricischen Funken anwenden, und dies ist die beste Methode, oder Platinaschwamm. Um den electricischen Funken zur Entzündung anzuwenden, werden oben in's Glasrohr einander gegenüber zwei Löcher gebohrt, in welche Drähte von Platina oder von Eisen *b c* fest eingekittet oder eingeschmolzen werden; die Spitzen der Drähte müssen inwendig im Glasrohre ein Wenig von einander entfernt stehen. Bringt man an dem einen

Draht *b* eine kleine Kette, oder irgend einen metallischen Leiter an, um den Draht mit der Erde zu verbinden, und



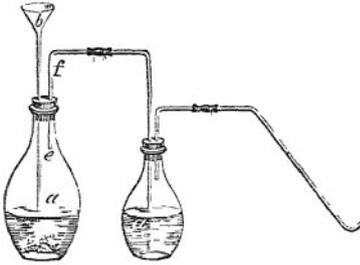
berührt das äußere Ende des andern Drahtes *c* mit dem Deckel eines geladenen Electrofors, so springt der electriche Funke von der Spitze des einen Drahtes zu der des andern über. Man kann eben so gut dazu eine geladene Leidener Flasche anwenden; bringt man die äußere Belegung der Flasche mit dem einen Draht in Verbindung, und berührt alsdann mit dem Knopfe der Flasche den andern Draht, so springt der Funke gleichfalls bei den Spitzen im Innern des Glasrohres über.

Um diesen Versuch genau anzustellen, füllt man das getheilte Glasrohr zuerst mit Quecksilber, und stellt es in ein Gefäß mit Quecksilber; dann läßt man Sauerstoffgas, das aus chloresurem Kali dargestellt wird, hineintreten, und bestimmt genau die Menge dem Maafse nach, indem das Rohr so tief in's Quecksilber hineingetaucht wird, bis das Quecksilber im Glasrohre und im Gefäße gleichen Stand hat. Hierauf stellt man es wieder höher, läßt reines Wasserstoffgas hinzutreten, und bestimmt dessen Menge eben so, wie die des Sauerstoffgases. Nimmt man bei einem Versuch etwas mehr Sauerstoffgas als ein Maafs auf zwei Maafs Wasserstoffgas, so wird man finden, daß nach der Entzündung durch den electriche Funken etwas Sauerstoff zurückbleibt, und gerade so viel, als man zu viel angewandt hatte; nimmt man etwas mehr Wasserstoffgas, so bleibt nach dem Verbrennen gerade so viel Wasserstoffgas zurück, als man mehr als zwei Maafs angewandt hatte.

Es folgt aus diesem Versuche, den man mit der größten Genauigkeit anstellen kann, daß Wasserstoffgas und

Sauerstoffgas sich genau in dem Verhältnisse wie zwei Maafs zu einem Maafs verbinden, um Wasser zu bilden. Alle gasförmigen Körper verbinden sich unter einander nach ähnlichen einfachen Verhältnissen in Maafs.

Für diesen und ähnliche Versuche bereitet man sich vollkommen reines Wasserstoffgas dadurch, dafs man es durch eine Auflösung von Kali in Wasser streichen läfst; man wendet dazu die gewöhnliche Flasche an. An dem Glasrohre, wodurch das Wasserstoffgas entweicht, bringt man ein zweites Rohr an, das durch einen Kork bis auf den Boden einer zweiten Flasche *a* heruntergeht; in dieser Flasche befindet sich die Kaliauflösung. Das sich entwickelnde Gas mufs in



entwickelnde Gas mufs in einzelnen Blasen durch die Auflösung steigen, und entweicht alsdann durch ein gewöhnliches Entbindungsrohr, welches gleichfalls durch den Kork geht, der vollkommen luftdicht schlies-

sen mufs. Die fremden Bestandtheile, die das Wasserstoffgas enthält, werden von der Kaliauflösung aufgenommen. Das Zink, welches man zu dieser Darstellung anwendet, mufs durch Destillation gereinigt worden sein. Das Wasserstoffgas, was man so erhält, ist fast ganz geruchlos und brennt mit einer ungefärbten Flamme.

Statt des electricischen Funkens kann man sich auch des Platinaschwamms bedienen, um in dem mit Quecksilber gesperrten Glasrohre ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser zu verbinden. Wenn man einen Theil Platinaschwamm mit vier Theilen Thon mengt und zu einer Kugel formt, die man vor der Anwendung ausglüht, so geht die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases, nachdem man die Kugel

in das Gemenge hat hinaufsteigen lassen, allmählig vor sich. Hat man in die Kugel einen Platinadrah eingeknetet, so kann man daran einen feinen ausgeglühten eisernen Draht befestigen, und die Kugel, nachdem die Verbindung statt gefunden hat, aus dem Glasrohre wieder herausnehmen.

29. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases hat man mit der größten Genauigkeit bestimmt. Unter dem specifischen Gewicht einer Gasart versteht man das Gewicht dieser Gasart im Vergleiche mit dem Gewicht der atmosphärischen Luft, wenn die Gasart und die atmosphärische Luft einen gleich großen Raum einnehmen, und das Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen wird. Das specifische Gewicht einer Gasart bestimmt man, indem man, wie ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuchs weitläufiger anführen werde, dieselbe Glaskugel mit trockener Luft gefüllt, luftleer, und mit der Gasart gefüllt abwägt. Zieht man das Gewicht der luftleeren Kugel von dem der mit Luft gefüllten Kugel ab, so erhält man das Gewicht der Luft, welche man ausgepumpt hat, und wenn man in die Stelle der Luft eine andere Gasart hineintreten läßt und von dem Gewichte der mit der Gasart gefüllten Kugel das Gewicht der leeren abzieht, so erhält man das Gewicht der Gasart, welche denselben Raum einnimmt, wie die ausgepumpte gewogene Luft.

Bestimmung
des spec. Gew.
von Gasarten.

30. Beim Wasserstoffgase beträgt dieses 0,0688, beim Sauerstoffgase 1,1026. Nun verbinden sich zwei Maafs Wasserstoffgas und ein Maafs Sauerstoffgas zu Wasser. Also verbinden sich, dem Gewichte nach, $2 \times 0,0688 = 0,1376$ Wasserstoff mit 1,1026 Sauerstoff und bilden 1,2402 Wasser; in 100 Theilen Wasser sind daher enthalten:

Zusammen-
setzung des
Wassers dem
Gewichte
nach.

88,91 Sauerstoff,

11,09 Wasserstoff,

denn $1,2402 : 1,1026 :: 100 : 88,91$.

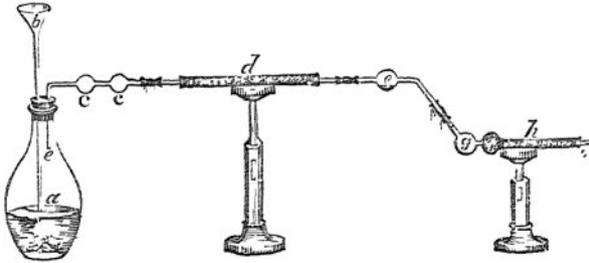
Bestimmung
des spec Gew.
der Dämpfe.

31. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes hat man zu 0,6201 gefunden. Aus dieser Bestimmung folgt, daß 1 Maafs Wassergas aus 1 Maafs Wasserstoffgas ($=0,0688$) und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas ($=0,5513$) besteht. Das specifische Gewicht von Dämpfen, d. h. von gasförmigen Substanzen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest oder flüssig, und bei erhöhter gasförmig sind, bestimmt man, indem man in ein weites Glasrohr von dem festen oder flüssigen Körper ungefähr 30 Mal mehr hineinläßt, als davon hineingeht, wenn er Gasform angenommen hat, und das Glasrohr zuschmilzt, nachdem man es gleichmäÙig in kochendem Wasser, oder in einer anderen Flüssigkeit erhitzt hat, bis alle Luft und das von der Substanz im Ueberschuß zugesetzte aus dem Rohre ausgetrieben ist, welches alsdann nur mit dem Dampfe gefüllt ist. Ich werde späterhin weitläufig anführen, wie man das specifische Gewicht des Dampfes findet. Wenn man nämlich die Temperatur, wobei man das Rohr zuschmilzt, das Gewicht des zugeschmolzenen Rohres mit der Substanz, den Inhalt des Rohres und das Gewicht des mit trockener Luft gefüllten Rohres bestimmt hat, so berechnet man daraus, wie viel Luft bei der Temperatur, bei welcher man das Rohr zuschmilzt, und wie viel von dem Dampfe nach dem Zuschmelzen in dem Rohre enthalten war.

Reduction
von
Metalloxyden
durch Wasserstoffgas.

32. Eine ganz andere Methode giebt genau dasselbe Verhältniß. Verschiedene Metalloxyde nämlich werden durch Wasserstoff zersetzt, wenn man sie etwas damit erhitzt, z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und mehrere andere. Aus dem Gewichtsverlust, den das Metalloxyd erleidet, und dem Gewicht des gebildeten Wassers kann man die Zusammensetzung des Wassers finden. In einer Flasche *a* entwickelt man nach der bekannten Weise langsam Wasserstoffgas. Da gewöhnlich damit etwas Wasserdampf gemengt ist, so sind in dem zweiten Rohre zwei Kugeln *cc* geblasen, worin sich Wasser an-

sammeln kann. Der Wasserdampf, der sich dort nicht zu Wasser verdichtet, wird in dem Rohre *d*, worin sich



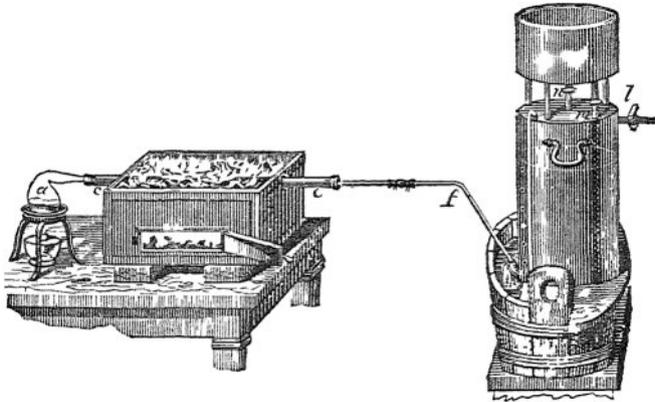
Chlorcalcium befindet, welches eine große Verwandtschaft zum Wasser hat, dem Wasserstoffgase vollständig entzogen, so daß es ganz trocken in die Kugel *e* kömmt. In dieser Kugel befindet sich ein Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd: wird dieses mit einer Spirituslampe, nachdem sich der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt hat, nur etwas erwärmt, so fängt es an zu glühen, indem der Sauerstoff desselben mit Wasserstoff zu Wasser sich verbindet, und dadurch eine hohe Temperatur erzeugt wird. Das gebildete Wasser tritt durch das in eine Spitze ausgezogene Rohr in die Kugel *g*, welche, damit das fortdauernd sich entwickelnde Wasserstoffgas keine Wasserdämpfe mit sich wegführe, mit einem Rohre mit Chlorcalcium *h* verbunden ist, das sich mit dem, dem Wassergase etwa beigemengten, Wasser verbindet. Das überschüssige Wasserstoffgas geht durch das Glasrohr *i* fort. Vor der Operation hat man die Kugel *e* gewogen, zuerst leer und dann mit dem Kupferoxyde, und so das Gewicht des Kupferoxyds bestimmt; dann hat man gleichfalls die Kugel *g* und das Chlorcalciumrohr *h* gewogen. Nach der Operation wiegt man die Kugel *e* wieder, und findet durch den Gewichtsverlust, wie viel Sauerstoff vom Kupferoxyde abgegeben worden ist. Das Gewicht des gebildeten Wassers findet man durch die Gewichtszunahme der Kugel *g*

und des Chlorcalciumrohres *h*. Das, was das gebildete Wasser mehr wiegt, als die vom Kupferoxyde abgegebene Quantität Sauerstoff beträgt, ist Wasserstoff, welcher sich mit diesem zu Wasser verbunden hat.

Durch diesen Versuch findet man nicht allein die Zusammensetzung des Wassers mit großer Genauigkeit, sondern es ist auch dies die beste Methode, um die Zusammensetzung der Metalloxyde, denen der Sauerstoff durch den Wasserstoff entzogen werden kann, zu bestimmen.

Zersetzung
des Wassers
durch glühendes
Eisen.

33. Eine andere Methode, die Zusammensetzung des Wassers zu finden, die durchaus kein genaues Resultat giebt, aber ein interessantes Beispiel einer Zersetzung zeigt, ist die Zerlegung des Wassers durch Eisen. In einen Flintenlauf *c* bringt man eng gewundenen Eisen-

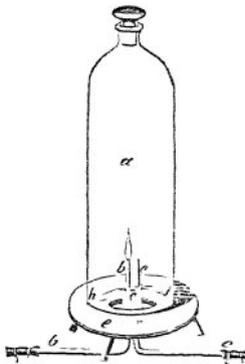


draht hinein, und zwar nur in den Theil, der durch Feuer glühend erhalten wird. In das eine Ende ist eine Retorte *a* mit einem Kork luftdicht eingepafst; in der Retorte befindet sich Wasser, das durch eine Spirituslampe kochend erhalten wird. In das andere Ende ist gleichfalls mit einem Kork ein Glasrohr luftdicht eingepafst, das mit einem zweiten Rohre *f*, welches in einen Gasbe-

behälter geht, durch ein Kautschuckrohr verbunden ist. Wenn die Wasserdämpfe mit dem gewundenen glühenden Eisendraht in Berührung kommen, so werden sie zersetzt, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit dem Eisen und bildet oxydirtes Eisen, und der Wasserstoff entweicht als Gas und wird im Gasbehälter aufgefangen. Bei der Gewichtszunahme des Eisens findet man ungefähr die Quantität Sauerstoff, die mit dem Wasserstoff, den man im Gasbehälter erhält, verbunden war. Das Gewicht des Wasserstoffgases kann man durch das Gewicht des verdrängten Wassers, welches aus dem Gasbehälter bei der Entwicklung des Wasserstoffgases ausfließt, berechnen. Man hat nämlich, wie dies bei der atmosphärischen Luft angegeben werden wird, genau bestimmt, wie sich das Gewicht eines bestimmten Maafses Wasser zu dem von Wasserstoffgas verhält. Da das Eisen, welches man anwendet, nie rein ist, so kann man kein genaues Resultat durch diesen Versuch erhalten, und es lohnt nicht der Mühe, ihn auf eine sorgfältigere Weise, als die ist, welche ich angeführt habe, anzustellen.

34. Aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas kann man leicht so viel Wasser bereiten, dafs man die Eigenschaften dieses künstlich dargestellten Wassers untersuchen kann. Man wendet dazu ein gläsernes Gefäß *a* an, dessen obere Oeffnung man mit einem Stöpsel verschließen kann, und in dessen dickem Boden ein so großes Loch angebracht ist, dafs der Kork *c* hindurchgeht. Durch diesen Kork gehen zwei Glasröhren *c* und *b*, die sich in Spitzen endigen; unterhalb des Korks sind sie in einen rechten Winkel gebogen, und an ihrem andern Ende mit zwei Kautschuckröhren versehen, wodurch sie mit

Darstellung
des Wassers
aus Wasser-
stoffgas und
Sauerstoffgas.



I.

dem Hahne *l* von zwei Gasbehältern verbunden werden, von denen der eine Sauerstoffgas, der andere Wasserstoffgas enthält. Die Flasche steht auf einem runden Brett, das drei Füße und in der Mitte ein so großes Loch hat, daß der Kork mit den Röhren bequem durchgeht. Zuerst läßt man durch das Rohr *c* Sauerstoffgas in die Flasche treten, nimmt nun die Flasche schnell herunter, und läßt aus dem Rohre *b* Wasserstoffgas treten und zündet es an, stellt die Flasche wieder auf das Brett und verschließt sie durch den Kork *c*. Das Wasserstoffgas muß nur mit kleiner Flamme brennen, und nur so viel Sauerstoffgas hinzugelassen werden, daß auf 2 Maafs Wasserstoffgas 1 Maafs Sauerstoffgas kömmt, was man am Glasrohre *g* (s. 7.) des Gasbehälters leicht sieht. Die Wände der Flasche fangen bald an zu beschlagen, und nach einiger Zeit rinnen Tropfen herunter, die sich auf dem Boden bei *h* sammeln; das Wasser, was man auf diese Weise erhält, verhält sich vollkommen so, wie destillirtes Wasser.

2. Wasserstoffsperoxyd.

Bereitung des
Wasserstoff-
superoxyds.

35. Auf dieselbe Weise, wie Mangansperoxyd, verhalten sich die Superoxyde vieler anderen Metalle gegen Säuren, entweder entweicht der Sauerstoff, welchen das Superoxyd mehr enthält als die Basis, oder die Säure wird höher oxydirt, oder, wie dieses bei vielen Wasserstoffsäuren der Fall ist, er verbindet sich mit dem Wasserstoff eines Theils der zugesetzten Säure zu Wasser, wodurch die mit Wasserstoff verbundene Substanz ausgeschieden wird, mit dem Wasserstoff z. B. der Chlorwasserstoffsäure. Das Superoxyd des Bariums, des Strontiums, des Calciums, des Natriums und Kaliums zeigen eine ganz andere Zersetzung; der Sauerstoff tritt nämlich an das Wasser und bildet damit eine höhere Oxydationsstufe. Trägt man in kleinen Mengen Bariumsperoxyd, welches man mit Wasser zu einem dicken Brei anreibt, in kalte

diluirte Chlorwasserstoffsäure, welche man sich durch Zusammenmischung von 1 Theil concentrirter Chlorwasserstoffsäure und 3 Theilen Wassers bereitet, und zu der man 2 p. C. Phosphorsäure hinzusetzt, vermittelt eines Glasstabes und unter fortdauerndem Umrühren hinein, so löst sich das reine Bariumsuperoxyd, dessen Darstellung ich bei dem Barium weitläufig anführen werde, ohne Entwicklung von Chlor oder Sauerstoff auf, und erst wenn die Flüssigkeit anfängt vollständig gesättigt zu werden, scheiden sich die Metalloxyde, welche im Bariumsuperoxyd etwa noch zurückgeblieben sein konnten, vorzüglich Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, als unlösliche phosphorsaure Verbindungen aus, und da mehr Phosphorsäure hinzugesetzt wird, als zur Sättigung dieser Basen nöthig ist, so scheidet sich die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure mit Baryterde verbunden aus; die Flüssigkeit trennt man vom Niederschlage vermittelt Filtration durch grobes Papier. Die klare durchgegangene Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von Chlorbarium und der neuen Wasserstoffverbindung in Wasser; setzt man feinpulverisirtes schwefelsaures Silberoxyd, dessen Darstellung beim Silber angeführt werden wird, welches nur wenig in Wasser löslich ist, hinzu, so bildet sich Chlorsilber und schwefelsaure Baryterde, welche beide in Wasser vollkommen unlöslich sind, so dafs durch ein vorsichtiges Zusetzen der richtigen Menge des schwefelsauren Silberoxyds die Auflösung nur Wasserstoffsuperoxyd enthält. Mit dieser verdünnten Auflösung kann man die wichtigsten Erscheinungen, welche das Wasserstoffsuperoxyd darbietet, hervorbringen.

Will man das Wasserstoffsuperoxyd wasserfrei darstellen, so verschafft man sich eine concentrirte Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, setzt zu der Auflösung des Chlorbariums und des Wasserstoffsuperoxyds eben so viel concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure hinzu, als man vorher angewandt

hatte, und sättigt diese mit Bariumsuperoxyd ab, filtrirt und setzt wieder eben so viel Säure hinzu, und erkaltet die Auflösung so stark als möglich; es krystallisirt Chlorbarium heraus. Zu der von den Krystallen abgessenen Flüssigkeit setzt man wieder eben so viel Bariumsuperoxyd, und wiederholt diese Operation so lange, als es ohne zu großen Verlust durch die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds geschehen kann; dann zerlegt man das Chlorbarium genau durch schwefelsaures Silberoxyd und verdampft die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe mittelst Schwefelsäure, denn das Wasser ist viel flüchtiger als das Wasserstoffsuperoxyd.

Eigenschaften
des
Wasserstoff-
superoxyds.

36. Das wasserfreie Wasserstoffsuperoxyd ist eine syrupsdicke, farblose Flüssigkeit von 1,453 specifischem Gewicht. Man hat sie noch nicht fest erhalten können; sie hat einen eigenthümlichen, ekelregenden Geschmack und Geruch.

Schon bei 20° fängt es an, sich zu zersetzen; bei 100° ist die Zersetzung sehr stark. In Wasser aufgelöst, zersetzt es sich erst von 50° an; aber ganz vollständig, wenn das Wasser gekocht wird. Löst man eine gewogene Quantität in Wasser auf, kocht dieses, und bestimmt das entwickelte Sauerstoffgas dem Maafse nach, so findet man, daß dieses eben so viel beträgt, als in dem durch die Zersetzung gebildeten Wasser enthalten ist, so daß also das Wasserstoffsuperoxyd aus 1 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas besteht. Längere Zeit kann man es nur in Eis aufbewahren, es zersetzt sich sonst stets nach einigen Monaten.

An viele Substanzen giebt das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff ab, insbesondere erhält man dadurch höhere Oxydationsstufen, z. B. Calcium- und Strontium-, Kupfer- und Zinksuperoxyd. Lackmuspapier wird dadurch gebleicht; auf die Haut, besonders auf die Zunge gebracht, wird die Stelle, womit es in Berührung kam, sogleich weiß.

Am wichtigsten ist diese Substanz jedoch durch die Thatsachen, welche sie für die Theorie der chemischen Anziehungskraft (Verwandtschaftskraft) geliefert hat, auf die ich späterhin weitläufig zurückkommen werde.

37. Setzt man nämlich zu der verdünnten Auflösung feinvertheiltes Gold, Platina, Silber, Bleioxyd, Mangansuperoxyd und viele Substanzen dieser Art hinzu, so bewirken sie eine vollständige Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds; die Substanzen bleiben unverändert, und eine sehr kleine Quantität derselben reicht hin, eine große Menge Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zu zerlegen. Werden diese Substanzen in compacten Stücken angewandt, so findet die Zerlegung langsam statt; in je feinvertheilterem Pulver, um so rascher. Die Zersetzung findet da statt, wo die Flüssigkeit mit der Substanz in Berührung kommt.

Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Contactsubstanzen.

Dieser Versuch beweist, dafs, wo die zersetzenden Substanzen mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommen, eine ähnliche Einwirkung darauf statt findet, wie bei der Erwärmung, und ich werde häufig Gelegenheit haben, Beispiele anzuführen, wie an der Oberfläche von verschiedenen Substanzen chemische Verbindungen und chemische Zersetzungen hervorgebracht werden, ohne dafs diese Substanzen selbst dadurch verändert werden. Da die Substanzen nur durch ihre Oberfläche wirken, so ist bei derselben Menge ihre Wirkung um so gröfser, je feinvertheilter und je reiner sie sind. Solche Substanzen nennt man Contactsubstanzen, und den Process selbst: chemische Verbindung oder Zersetzung vermittelst Contact.

Säuren wirken umgekehrt auf das Wasserstoffsuperoxyd, es wird dadurch beständiger. Setzt man sehr wenig Schwefelsäure zu einer Auflösung desselben, die vermittelst Silber in voller Zersetzung ist, so hört diese sogleich auf, tritt aber sogleich wieder ein, wenn die Schwefelsäure durch eine Basis abgesättigt wird. Salze bewirken

die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds gleichfalls nicht, deswegen setzt man Phosphorsäure bei der Bereitung desselben zu, damit die dem Bariumsperoxyd beigemengten Metalloxyde, welche, so wie sie frei werden, das Wasserstoffsperoxyd zersetzen, sich damit verbinden und als unlösliche Verbindungen ausscheiden.

Wie eine chemische Verbindung durch eine solche Contactsubstanz hervorgebracht wird, geht aus der Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs mittelst des feinvertheilten Platina's schon hervor (s. 23.).

Wärmeent-
wickelung bei
Zersetzung des
Wasserstoffs,
und Reduction
von Metall-
oxyden durch
dieselbe.

38. Silberoxyd, Goldoxyd, Platinaoxyd, überhaupt Metalloxyde, welche bei einer schwachen Temperaturerhöhung ihren Sauerstoff abgeben, zersetzen nicht allein das Wasserstoffsperoxyd, sondern geben auch selbst ihren Sauerstoff ab und werden zu Metall reducirt. Diese letztere Zersetzung ist unstreitig durch erhöhte Temperatur bewirkt. Läßt man nämlich auf feinvertheiltes Silber, Gold, Platina u. s. w. Wasserstoffsperoxyd in Tropfen fallen, so zersetzt es sich mit Explosion und Entwicklung einer hohen Temperatur, welche mehr als hinreichend ist, die Oxyde dieser Metalle zu reduciren, so daß, wenn Tropfen von Wasserstoffsperoxyd auf Silberoxyd fallen, die durch die Zersetzung desselben erzeugte Temperatur das Silberoxyd reducirt. Wenn also in einer Flüssigkeit ein Theilchen Wasserstoffsperoxyd durch Berührung mit einem der angeführten Metalloxyde sich zerlegt, so wird die dadurch entstandene Temperatur zunächst dem Metalloxyde mitgetheilt werden; diese wird vollständig hinreichend sein, das Metalloxyd zu reduciren, obgleich sie die große Menge der Flüssigkeit, worin das Wasserstoffsperoxyd aufgelöst ist, nachher für das Thermometer kaum merkbar erwärmt.

Schwefel.

Schmelzen des
Schwefels.

39. Sauerstoff und Wasserstoff kennen wir nur im gasförmigen Zustande, also nur so, wie wir sie bei den

Versuchen erhalten haben; andere Körper, die Kohle z. B., kennt man nur fest; andere, wie das Eisen, fest und flüssig; andere dagegen nehmen alle drei Zustände an, z. B. der Schwefel und der Phosphor. Bei der niedrigsten Temperatur sind diese Körper fest, bei einer höheren flüssig, und noch stärker erhitzt, werden sie gasförmig. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist der Schwefel ein fester und spröder Körper; bis über 111° erhitzt, schmilzt er. Der geschmolzene Schwefel verhält sich zum festen, wie Wasser zum Eis: doch findet beim Uebergang beider Körper in den flüssigen Zustand eine Verschiedenheit statt: das Eis schwimmt auf dem Wasser, der feste Schwefel sinkt im geschmolzenen unter; das Wasser dehnt sich folglich aus, wenn es fest wird, der Schwefel dagegen zieht sich zusammen, und wie der Schwefel, so verhalten sich fast alle andern Körper, so dafs das Wasser in dieser Hinsicht als eine Ausnahme anzusehen ist.

40. Wird der Schwefel oder das Wasser fest (gefriert es), so gehen beide sogleich aus dem flüssigen Zustand in den festen über; dieses ist zwar bei den meisten Körpern, aber nicht bei allen der Fall. Das Glas, das Eisen und viele andere Mineralien werden, ehe sie flüssig werden, zähe und dickflüssig, und einige bleiben in diesem Zustande, selbst bei einer Temperaturveränderung von mehr als 100 Graden. Beim Glase werden wir diese Erscheinung am besten studiren können: beim Wasser dagegen, und am besten beim Schwefel, den plötzlichen Uebergang in den flüssigen Zustand.

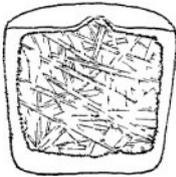
41. Wenn man in einem Gefäfse schmelzenden Schwefel erkalten läfst und er eine Temperatur von 111° erreicht hat, so bemerkt man, dafs die Theile des flüssigen Schwefels, die fest werden, von einzelnen Punkten des Gefäfses wie Strahlen die flüssige Masse durchschiefen, und dafs von diesen Strahlen wiederum andere ausgehen. Die Theile der flüssigen Masse nämlich, die fest werden, legen sich nach bestimmten Richtungen an ein-

Ausdehnung
dabei.

Der Schwefel
geht sogleich
aus dem festen
in den flüssi-
gen Zustand
über.

Krystallisiren
geschmolzener
Körper.

ander und bilden Krystalle. Um diese Krystalle einzeln zu erhalten und untersuchen zu können, braucht man nur geschmolzenen Schwefel langsam erkalten lassen; auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich nach einiger Zeit eine Kruste, indem sich inwendig noch flüssiger Schwefel befindet, der von Krystallen durchzogen ist. Wenn nach und nach dieser flüssige Schwefel auch fest wird, so zieht er, da der feste Schwefel einen geringeren Raum einnimmt, als der flüssige, sich zusammen, und es entstehen leere Räume, die mit den Krystallen, welche sich gebildet hatten, durchzogen sind. Am besten erhält man diese Krystalle, wenn man ein großes Gefäß mit der flüssigen Masse erkalten läßt, die Kruste, die sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche bildet, durchstößt und den flüssigen Schwefel, indem man das Gefäß um-



kehrt, herausfließen läßt; eine so behandelte Masse Schwefel, die in der Mitte durchsägt ist, zeigt die hier beigefügte Figur. Nach dieser Methode kann man eine große Anzahl von Substanzen in Krystallen erhalten und ihre Form bestimmen.

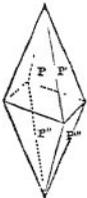
Krystallisiren
der in
Flüssigkeiten
aufgelosten
Körper.

42. Eine andere Methode, die Körper krystallisirt zu erhalten, besteht darin, daß man durch einen flüssigen Körper den festen flüssig macht. Zucker, Kochsalz sind feste Körper; mit Wasser übergossen, lösen sie sich darin auf und bilden eine vollkommene Flüssigkeit; wenn das Wasser verdampft wird, scheiden sie sich wieder aus, und zwar in einer bestimmten Form, in Krystallen. So wie das Wasser diese Substanzen und viele andere auflöst, so lösen andere flüssige Körper den Schwefel auf, andere, z. B. Quecksilber, verschiedene Metalle. Der Schwefelkohlenstoff, der, wie der Name schon zeigt, aus Schwefel und Kohle besteht, löst Schwefel auf; er ist ein sehr flüchtiger Körper und verdampft sehr schnell, wenn er in einem offenen Gefäße steht. Aus einer Auflösung

von Schwefel in Schwefelkohlenstoff scheiden sich, indem dieser verdampft, sehr bald Krystalle von Schwefel aus.

43. Indem man also die Substanzen, sei es durch Wärme oder durch eine Flüssigkeit, flüssig macht, kann man sie in bestimmten Formen erhalten; aber auch, wenn gasförmige Körper sogleich fest werden, erhält man sie in Krystallen. Ist die Luft bis unter 0° erkaltet, und wird Wasserdampf alsdann aus ihr ausgeschieden, so wird kein tropfbar-flüssiger Körper, kein Regen, gebildet, sondern ein fester Körper, nämlich Schnee; es ist bekannt, daß der Schnee eine bestimmte Form hat. Eben so verhält sich auch der Schwefel; wenn Schwefelgas, welches durch Verdampfen des erhitzten Schwefels entsteht, mit der Luft sich mengt und erkaltet, so bildet es, wenn es, bevor es den gasförmigen Zustand verläßt, unter 111° erkaltet, keinen flüssigen, sondern einen festen Körper. Die Schwefelkrystalle in vulkanischen Gegenden, wo aus den Spalten der Erdoberfläche Schwefelgas heraustritt, und die Schwefelkrystalle auf den Rösthaufen bilden sich auf diese Weise.

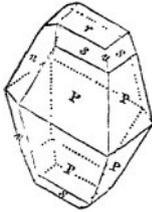
44. Der Schwefel, den man nach diesen drei Methoden erhält, hat ein sehr verschiedenes Aussehen. Der geschmolzene Schwefel ist nach einiger Zeit undurchsichtig und hat einen matten Bruch. Der vulkanische Schwefel, so wie überhaupt der Schwefel, der in der Natur vorkommt, und der aus Auflösungen krystallisirte Schwefel, ist gelblich, durchsichtig und hat einen muschlichen und nach gewissen Richtungen spaltbaren Bruch. Die Form des natürlichen und des aus Auflösungen krystallisirten Schwefels ist durch die acht Flächen P bestimmt, nach denen zugleich die Krystalle spaltbar sind; man nennt diese Flächen deswegen primitive. Die Fläche r ist gleich gegen die angrenzenden Flächen P geneigt; die Fläche n ist gleich gegen die vordere und die



Krystallisiren
gasförmiger
Körper.

Krystallform
des natürlichen
und des in
Flüssigkeiten
aufgelösten
Schwefels.

hintere Fläche P geneigt, und die Kanten, die sie mit diesen Flächen bildet, sind einander parallel. Man sieht daraus, daß wenn man die Neigung der Flächen P gegen einander kennt, man die Neigung der Flächen n und r gegen die übrigen Flächen berechnen kann. Eben so stehen die Flächen s nach einem bestimmten Gesetz mit den Flächen P im Zusammenhange.



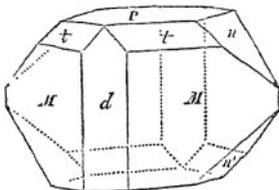
Diese Flächen nr und s , deren Neigungen aus den Neigungen der Flächen P berechnet werden können, nennt man secundäre Flächen. Bei einem sehr langsamen Verdampfen gruppieren sich die einzelnen Krystalle sehr oft so zusammen, daß sie durch ihre Spitzen mit einander verbunden sind und wie ein Faden aussehen, der aus vielen Krystallen besteht.



Wenn man die Winkel dieser Krystalle mit dem Reflexionsgoniometer, einem Instrumente, welches einen hohen Grad von Genauigkeit zuläßt, mißt, so findet man, daß die Neigungen der Flächen gegen einander, aus welcher Gegend, oder aus welcher Auflösung man auch den Schwefel mag genommen haben, bei guten Krystallen dieselben sind.

Krystallform
des
geschmolzenen
Schwefels.

45. Verschafft man sich dagegen Schwefelkrystalle durch Schmelzen des Schwefels, so sind diese Krystalle anfangs gelblich, durchsichtig und klar, und werden erst nach einiger Zeit so undurchsichtig, wie man den Schwefel gewöhnlich im Handel erhält. P und M sind die primitiven Flächen dieser Form, t , n und d sind secundäre Flächen. Durch die Anzahl, Symmetrie und Neigung der Flächen gegen einander sind diese



Krystalle durchaus von den anderen verschieden.

Was ist ein

46. Es zeigen diese Versuche, daß, wenn ein flüs-

siger Körper fest wird, die einzelnen Theile desselben sich auf eine bestimmte Weise an einander legen und einen Krystall bilden. Einen durch ebene Flächen begrenzten Körper, der durch eine der Materie eigenthümliche Kraft gebildet ist, nennen wir einen Krystall. Krystall?

47. Diese Versuche zeigen außerdem noch, daß, Dimorphie des Schwefels. je nachdem eine verschiedene Temperatur bei dem Festwerden statt gefunden hat, die Anordnung der einzelnen Theile verschieden sein könne, so daß bei einer Temperatur von ungefähr 111° der Schwefel in der einen Form, bei einer niedrigeren Temperatur in einer andern krystallisire. Das schnelle Undurchsichtigwerden der Krystalle des geschmolzenen Schwefels rührt davon her, daß selbst im festen Zustande die einzelnen Theile sich zu der Form, die ihrer Temperatur entspricht, zusammen gruppiren. — Eben so wird auch der natürliche Schwefel undurchsichtig, wenn man ihn bis nahe an 111° in einer Kochsalzauflösung, die bei ungefähr 111° kocht, erhitzt.

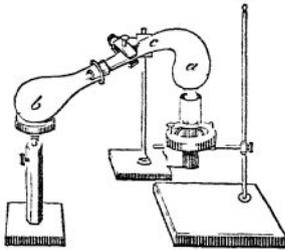
48. Erhitzt man den Schwefel über 111° , so zeigt sich eine Erscheinung, die nur beim Schwefel bekannt ist; etwas über 111° ist er vollkommen flüssig, klar und gelb wie Bernstein; von 160° an fängt er an dickflüssig und braun zu werden, und etwas über 200° erhitzt, ist er so dickflüssig, daß man das Gefäß, worin er schmilzt, umkehren kann, ohne daß er herausfließt. Dabei findet keine Zusammenziehung der Masse statt, denn der Schwefel dehnt sich vom Schmelzpunkt bis zum Kochpunkt ununterbrochen aus. Gießt man den dickflüssig gewordenen Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man keine gelbe, spröde, krystallinische Masse, sondern einen braunen, weichen und zähen Körper, der erst nach einigen Tagen fest wird, und dann wieder wie gewöhnlicher Stangenschwefel aussieht. Zäher Schwefel.

Da dieser zähe, braune Schwefel chemisch durchaus nicht von dem spröden Schwefel verschieden ist, so folgt

aus diesem Versuche, daß ein und dieselbe Substanz, wenn sie verschiedentlich behandelt wird, ganz verschiedene Eigenschaften haben könne.

Spec. Gewicht
des
Schwefelgases.
Destillation
des
Schwefels.

49. Bis 420° erwärmt, kocht der Schwefel, verhält sich also in dieser Hinsicht wie das Wasser bei 100° , welches bei dieser Temperatur aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen übergeht. Das spezifische Gewicht des Schwefelgases beträgt 6,654. Ich werde späterhin anführen, wie man es bestimmen kann, und wie man daraus findet, daß der Schwefel, wenn er in den gasförmigen Zustand übergeht, einen ungefähr 600 Mal größeren Raum einnimmt; es reicht folglich ein kleines Stückchen Schwefel hin, ein Gefäß mit Schwefeldampf anzu- füllen. Wenn man also in einer Retorte *a* Schwefel,



z. B. mit einer Spirituslampe, bis zum Kochen erhitzt, so reicht eine sehr kleine Menge des hineingebrachten Schwefels, der sich in Gas verwandelt, hin, die Retorte mit Schwefelgas zu füllen; fährt man mit dem Erwärmen fort, so wird mehr Schwefelgas erzeugt. Das

Gas, welches die Retorte füllte, wird in den Hals *c* der Retorte gedrängt; der Hals der Retorte wird nicht allein durch die Spirituslampe nicht erwärmt, sondern auch noch durch die umgebende atmosphärische Luft kalt erhalten. Das Schwefelgas, welches in den Hals der Retorte kömmt, wird dort also erkaltet, und setzt sich da, wo die Temperatur noch unter 111° ist, als ein Staub ab, welcher häufig auch mit der atmosphärischen Luft in die Vorlage hinübergerissen wird; sobald aber durch die nachströmenden heißen Dämpfe die Temperatur im Halse der Retorte bis auf 111° steigt, so verdichten die Dämpfe sich zu tropfbar-flüssigem Schwefel und fließen an dem unteren Theil des Halses der Retorte herunter. Man kann

nun mit dem Kochen des Schwefels so lange fortfahren, bis die ganze angewandte Menge nach und nach den gasförmigen Zustand angenommen hat; der in Gas verwandelte tropfbar-flüssige Schwefel wird fortdauernd im Halse der Retorte erkaltet und fließt in die Vorlage \bar{b} hinunter. Wenn mit dem Schwefel Thon, Sand oder andere Substanzen, die wir, wie diese, durch keine erhöhte Temperatur in Gasform erhalten können, gemengt waren, so bleiben sie in der Retorte zurück. Dieser Versuch zeigt recht anschaulich, auf welche Weise viele Substanzen, die bei einer erhöhten Temperatur gasförmigen Zustand annehmen, welchen sie bei einer niedrigen wieder verlassen, von anderen getrennt werden können, die entweder bei keiner, oder erst bei einer viel höheren Temperatur gasförmig werden; diese Operation nennt man eine Destillation.

50. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas sind farblos; das Schwefelgas dagegen hat eine bestimmte Farbe. Macht man die Destillation so, dafs in die Retorte kein Schwefel wieder zurückfließt, so sieht man, dafs sie mit einem braunen Gase angefüllt ist.

Das
Schwefelgas
ist gefärbt.

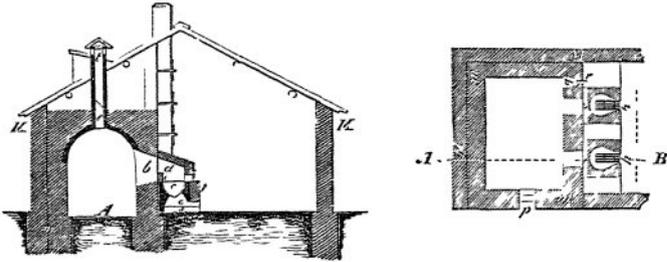
51. Wasser, der freien und trocknen Luft ausgesetzt, verdampft sehr schnell, indem es sich, als gasförmiges Wasser, damit mengt. Wird diese Luft bis zu einem bestimmten Punkt erkaltet, z. B. bis zu einigen Graden über dem Gefrierpunkt, so sondert sich das Wassergas aus der Luft tropfbar-flüssig aus als Regen; wird sie aber bis unter 0° erkaltet, so sondert es sich in festem Zustande aus, jedoch geschieht dies, da das gasförmige Wasser einen sehr viel gröfseren Raum einnimmt, als das feste, und auferdem noch mit atmosphärischer Luft gemengt ist, nicht in grofsen Massen als Eis, sondern in kleinen Krystallen als Schnee. Wie sich der Schnee zum Eis verhält, so verhalten sich die Schwefelblumen zum gewöhnlichen Schwefel.

Festwerden
von Dämpfen.
Bildung
von Schnee.

52. Der Schwefel verdampft schon, wenn er an- Bildung und

Darstellung
der Schwefel-
blumen.

fängt zu schmelzen, und mengt sich mit der heißen atmosphärischen Luft, die ihn umgiebt, als Schwefelgas; sobald diese Luft erkaltet wird, nimmt der gasförmige Schwefel sogleich festen Zustand an, und man erhält ihn als ein lockeres, aus sehr kleinen Krystallen bestehendes, gelbes Pulver, welches man Schwefelblumen nennt. Diese werden in Fabriken auf folgende Weise bereitet: In einem eisernen Kessel *c* erhitzt man den Schwefel.



Der Kessel, dessen Boden durch Steinkohlen, die auf einem Rost *o* brennen, erwärmt wird, ist rund herum mit Mauerwerk umgeben, so daß die gewölbte Kammer *A* von der Feuerung unter dem Kessel, zu der der Schornstein *g* gehört, höchst unbedeutend erwärmt werden kann. Durch die Thür *n*, die dicht verschlossen werden kann, wird der Kessel mit Schwefel gefüllt. Der Schwefel, der fortdauernd erhitzt wird, nimmt nun nach und nach Gasform an, indem er sich mit der atmosphärischen Luft, die bei *d* über dem Kessel ist, mengt. Diese erwärmte atmosphärische Luft, die weit leichter als die Luft in der Kammer ist, tritt durch die weite Oeffnung *b* in die Kammer *A* und wird durch kalte atmosphärische Luft ersetzt, so daß ein fortdauernder Luftzug statt findet, durch den die über dem Kessel befindliche, erwärmte und mit Schwefeldämpfen gemengte atmosphärische Luft, welche in die Kammer steigt, wieder durch kalte Luft ersetzt wird, die dann gleichfalls erwärmt wird. Die mit Schwefeldämpfen gemengte warme Luft wird, sobald sie in die

Kammer tritt, durch die kalte Luft der Kammer, mit der sie sich mengt, abgekühlt; der Schwefeldampf verdichtet sich alsdann zu einem feinen, krystallinischen Pulver, das auf den Boden der Kammer fällt. Ist auf diese Weise eine große Menge Schwefel in Schwefelblumen umgeändert, so nimmt man sie durch die Thür *p* aus der Kammer heraus. Damit die Luft in der Kammer nicht so heiß wird, daß der Schwefel schmilzt, muß die Leitung der Feuerung sehr sorgfältig geschehen, und die Kammer muß mehr als 2000 C. F. Inhalt haben. Wird die mit Schwefeldämpfen gemengte Luft durch irgend einen Umstand entzündet, so öffnet sich die Klappe *e*, wodurch jeder Gefahr, die durch eine Detonation entstehen kann, vorgebeugt wird.

53. Man kann den Schwefel noch feiner vertheilt erhalten, wenn man eine Verbindung von 1 Antheil Kalium mit 5 Antheilen Schwefel in Wasser auflöst; diese Verbindung erhält man, wenn man Schwefel im Ueberschuß mit kohlenurem Kali schmilzt oder in einer concentrirten Auflösung von Kali auflöst. Setzt man zu einer solchen Auflösung sehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, so verbindet sich das Kalium mit dem Sauerstoff des Wassers, und das gebildete Kali mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali; der Wasserstoff des Wassers aber vereinigt sich zu Schwefelwasserstoff mit 1 Antheil Schwefel und entweicht als Gas. Die vier andern Antheile werden ausgesondert und bilden ein so fein vertheiltes Pulver, daß es anfangs im Wasser suspendirt bleibt. Dies Pulver ist deswegen so fein vertheilt, weil in der Auflösung die einzelnen Theile des Schwefelkaliums durch viele Antheile Wasser von einander getrennt sind, und die einzelnen ausgeschiedenen Theile des Schwefels, welcher durchaus unlöslich in Wasser ist, durch Wasser getrennt sind und sich nicht vereinigen können.

Präcipitirter
Schwefel.

54. Der Schwefel kann in atmosphärischer Luft bis zum Kochpunkt erhitzt werden, ohne daß er sich ent-

Entzündung
des Schwefels.

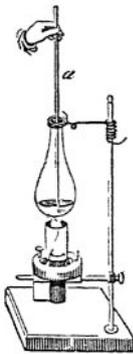
zündet; stärker erhitzt, z. B. durch Berührung mit einem heißen Körper, was sehr leicht statt findet, wenn die Wände des Gefäßes, worin man ihn schmilzt, sehr heiß geworden sind, entzündet er sich, verbindet sich mit dem Sauerstoff und bildet einen gasförmigen Körper, die schweflichte Säure.

Verbindungen
des Schwefels.

55. Außer dieser Verbindung giebt es noch drei andere, die gleichfalls Säuren sind; von diesen ist die höchste Oxydationsstufe, die Schwefelsäure, welche man gewöhnlich mit Wasser verbunden anzuwenden pflegt, und die durch eine große Verwandtschaft zu den Basen die meisten Säuren übertrifft, von besonderer Wichtigkeit. In einer eigenen Abtheilung werden diese Verbindungen mit den übrigen Säuren ausführlich beschrieben werden.

Schwefel verbindet sich nicht direct mit dem Wasserstoff; die beiden Verbindungen desselben damit erhält man durch Zersetzung von Schwefelmetallen. Die gasförmige Verbindung (s. 26.) wird häufig angewandt. Beide Verbindungen sind Säuren und werden gleichfalls in der Abtheilung, welche die Säure enthält, ausführlich abgehandelt werden.

Entwicklung
von Wärme
bei der Ver-
bindung des
Schwefels mit
Metallen.



Die Verbindung des Schwefels mit vielen Metallen geschieht unter Entwicklung von Wärme und Licht. Erhitzt man Schwefel bis zum Kochen in einem Kolben, so daß die Schwefeldämpfe den ganzen Kolben füllen, und bringt dann einen Streifen dünn ausgewalztes Kupfer hinein, so verbindet sich das Kupfer mit dem Schwefel, die gebildete Verbindung glüht stark roth, schmilzt und bildet eine krystallinische, spröde Substanz, Schwefelkupfer. Es folgt aus diesem Versuch, daß nicht allein bei der Verbindung des Sauerstoffs mit einfachen Substanzen

Wärme und Licht erzeugt werden, sondern daß dieses auch

auch bei der chemischen Verbindung anderer Körper statt finde; ja spätere Versuche werden zeigen, daß bei jeder chemischen Verbindung Wärme, und daß, wenn diese stark genug ist, gleichfalls Licht entstehe.

Eben so wie Sauerstoff, verbindet sich der Schwefel Schwefelsalze gleichfalls mit anderen einfachen Körpern, und bildet Basen und Säuren, die sich mit einander zu Salzen vereinigen. Arsenik z. B. und Sauerstoff bilden die Arseniksäure, Natrium und Sauerstoff bilden Natron; die Säure und Basis vereinigen sich zu einem Salz, arseniksaurem Natron. Arsenik und Schwefel bilden eine Säure, Arsenikschwefel, Natrium und Schwefel eine Basis, Schwefelnatrium; die Säure und Basis verbinden sich zu einem in Wasser löslichen krystallisirbaren Salze, zu arsenikschwefeligem Schwefelnatrium.

Auch in seinen Verbindungsstufen zeigt der Schwefel ein ähnliches Verhalten wie der Sauerstoff; so wie einige höhere Oxydationsstufen, erhitzt, Sauerstoff abgeben, z. B. Mangansuperoxyd, so giebt Schwefelkies, eine Verbindung, die aus Schwefel und Eisen besteht, geglüht, Schwefel ab, indem eine Verbindung von weniger Schwefel mit dem Eisen zurückbleibt.

56. Man benutzt den Schwefelkies in einigen Gegenden, um durch Erhitzen desselben Schwefel zu gewinnen. Gewinnung des Schwefels. Doch ist die Quantität, die so in Europa gewonnen wird, höchst unbedeutend, im Vergleich mit dem Schwefel, den man in Sicilien und in Polen gewinnt; er kommt in beiden Ländern in den tertiären Gebirgen als gediegener Schwefel vor (Schwefel, welcher mit keinem anderen Körper chemisch verbunden ist), verunreinigt mit verschiedenen Substanzen, von denen er durch Destillation getrennt wird. Der so gereinigte Schwefel wird geschmolzen, und bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkte sehr nahe liegt, in hölzerne Formen gegossen, in denen er erkaltet; er kömmt unter dem Namen Stangenschwefel im Handel vor.

Selen.

Eigenschaften
des Selens.

57. Das Selen kann, so wie der Schwefel, fest, flüssig und gasförmig erhalten werden; fest ist es bei der gewöhnlichen Temperatur, etwas über 100° ist es vollkommen flüssig. Läßt man es schnell erkalten, so ist seine Oberfläche spiegelnd und metallglänzend, der Bruch muschlicht und glasartig; langsam erkaltet, ist die Oberfläche uneben und nicht mehr spiegelnd, der Bruch feinkörnig und matt. Obgleich dieses auf eine Anlage zur Krystallbildung hindeutet, so gelingt es dennoch nicht, durch Schmelzen und langsames Erkalten Selenkrystalle zu erhalten. Alle Substanzen, die, so wie das Selen, ehe sie fest werden, zähe sind, krystallisiren schwierig; etwas über 100° ist das Selen flüssig, bei 100° halbflüssig, und darunter weich, so daß man es zu den feinsten Fäden, wie Siegellack, ausziehen kann. Das Krystallisiren beruht darauf, daß die einzelnen Theile eines Körpers sich nach einer bestimmten Richtung an einander legen; je leichtflüssiger die Substanz ist, also je beweglicher die einzelnen Theile sind, desto leichter können sie sich nach einer bestimmten Richtung an einander legen; je dickflüssiger oder je zäher eine Substanz ist, um so weniger findet dies statt.

Aus Auflösungen, z. B. aus einer Auflösung des Selens in concentrirter Schwefelsäure, erhält man das Selen zwar in Krystallen, die jedoch schwer bestimmbar sind.

In dünne Fäden ausgezogen, oder wenn ein Tropfen flüssiges Selen zwischen zwei Glasplatten gedrückt wird, so daß es nur eine sehr dünne Schicht bildet, ist es durchsichtig mit rubinrother Farbe. Die selenichte Säure, eine Oxydationsstufe des Selens, ist in Wasser löslich und wird durch schweflichte Säure, indem diese ihr den Sauerstoff entzieht, mit dem sie sich zu Schwefelsäure verbindet, zersetzt; das Selen scheidet sich alsdann als

ein schönes, rothes Pulver aus der Flüssigkeit aus. Gasförmiges Selen, durch atmosphärische Luft erkaltet, bildet gleichfalls ein fein vertheiltes Pulver, das sich zum Selen verhält, wie Schwefelblumen zum Schwefel, und zinnoberroth ist. Erwärmt backt ein solches fein vertheiltes Pulver zusammen, und die rothe Farbe erscheint alsdann viel intensiver.

Der Schwefel ist noch ein Mal so schwer als Wasser, das Selen dagegen über vier Mal so schwer.

Das Selen kocht bei ungefähr 700°; das Selengas, welches sich alsdann bildet, ist gelb, etwas dunkler als Chlorgas.

Das Selen entzündet sich noch nicht bei seinem Kochpunkt; es verfliegt, in offener Luft erhitzt, und bildet, indem das Gas durch die Luft erkaltet wird, einen rothen Rauch, welcher aus festem Selen besteht. Durch irgend einen brennbaren Körper wird es entzündet, brennt mit einer blauen Flamme, und verbreitet einen starken Rettichgeruch, der von einem Selenoxyd herrührt.

58. Aufser dieser wenig bekannten Oxydationsstufe giebt es noch zwei andere, eine selenichte Säure und eine Selensäure. Mit Wasserstoff verbindet sich Selen zu einem gasförmigen Körper, der, wie der Schwefelwasserstoff, zu den Säuren gehört. Diese Säuren werden mit den anderen Säuren in einer eigenen Abtheilung beschrieben werden. Selen und Stickstoff verbinden sich nicht; eine Verbindung mit Kohle ist noch nicht bekannt. Mit Chlor, Brom und Jod kann man Selen leicht verbinden.

Verbindungen
des Selens.

Gegen die übrigen Substanzen verhält sich das Selen dem Schwefel so ähnlich, dafs ich mit den Schwefelverbindungen zugleich die wichtigsten Selenverbindungen am besten anführen kann.

Das Selen gewinnt man theils aus Selenblei, einem Mineral, welches auf dem Harz vorkommt, theils aus dem Schlamm, der sich in den Bleikammern, die zur Darstel-

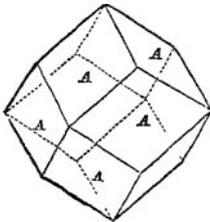
lung der Schwefelsäure dienen, ansammelt. Beim Blei, und zwar beim Selenblei, werde ich die Darstellung des Selens anführen.

Durch mehrere Eigenschaften, die das Selen als einfacher Körper zeigt, ist es dem Schwefel, so wie den nicht metallischen Körpern, sehr ähnlich; durch andere nähert es sich den eigentlichen Metallen so sehr, dafs es zu dieser letzteren Klasse gezählt werden mufs. Hier durfte es nicht vom Schwefel getrennt werden, weil die Verbindungen, die das Selen und der Schwefel mit anderen Substanzen eingehen, das beste Beispiel geben, wie zwei Körper zwei Reihen von Verbindungen hervorbringen können, in denen die entsprechenden Glieder, wie z. B. in diesem Fall die Selensäure und Schwefelsäure, durch ihre Eigenschaften einander vollkommen gleichen. Das Selen hat seinen Namen von *σελήνη* (Mond) erhalten.

Phosphor.

Eigenschaften
des
Phosphors.

59. Der Phosphor ist, wie der Schwefel und das Selen, nach Verschiedenheit der Temperatur, fest, flüssig und gasförmig. Bei 15 bis 20° ist er biegsam wie Wachs, beim Gefrierpunkte und darunter spröde und krystallinisch im Bruch. Aus einer Auflösung in Schwefelphosphor erhält man den Phosphor in großen Krystallen, wenn man dem Gewichte nach 2 Theile Phosphor und 1 Theil Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt, und die flüssige Masse erkalten läfst. Die Form dieser Krystalle ist ein Rhomben-Dodecaëder, ein von zwölf, einander ähnlichen Rhomben *A* begrenzter Körper. Aus durch Destillation gereinigtem Steinöl, welches man bis zum Kochen mit mehr Phosphor, als es aufzulösen vermag, erwärmt hat, erhält man gleich-



falls beim Erkalten den Phosphor in Krystallen von derselben Form; eben so von dem Chlorphosphor. Sowohl das Steinöl als der Schwefelphosphor und Chlorphosphor lösen, wie aus diesen Versuchen folgt, mehr Phosphor bei einer erhöhten, als bei einer niedrigeren Temperatur auf.

Der Phosphor ist $1\frac{3}{4}$ Mal schwerer als Wasser, fast ganz farblos mit einem unbedeutenden Stich in's Gelbe.

Bei 35° schmilzt er, und bei 290° kocht er und bildet ein farbloses Gas. Das specifische Gewicht des Phosphorgases beträgt 4,326.

Der Phosphor verbindet sich sehr leicht mit dem Sauerstoff; bis zu einer Temperatur von 75° erwärmt, fängt er heftig an zu brennen; nur ein wenig gerieben, entzündet er sich schon. Man muß ihn daher, da besonders die Brandwunden, welche er erzeugt, zu den gefährlicheren gehören, mit großer Vorsicht behandeln.

60. Trocknet man ein Stückchen Phosphor mit Löschpapier ab und hält es einige Augenblicke in freier Luft, so sieht man am Tage, daß ein kleiner Nebel den Phosphor umgiebt und in die Höhe steigt; im Finstern erscheint sowohl der Phosphor selbst, als der Nebel leuchtend. Schreibt man mit einem Stückchen Phosphor auf einen dunklen Grund, z. B. auf schwarzes Papier, so leuchtet die Schrift im Finstern; hat sie nach einiger Zeit aufgehört zu leuchten, so erscheint sie wieder, wenn man mit der Hand darüber fährt. Zwischen zwei Glasplatten erhält sich eine solche Schrift länger. Stellt man den Versuch in eingeschlossener atmosphärischer Luft an, so hört das Licht nach einiger Zeit auf; läßt man sauerstoffhaltige Luft wieder Zutreten, so fängt das Leuchten wieder an. Das Leuchten entsteht durch eine langsame Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft, ist also ein langsames Verbrennen.

Leuchten des
Phosphors im
Dunkeln.

Im reinen Sauerstoffgas leuchtet der Phosphor, wenn er bis 24° Grad erwärmt wird; dann leuchtet er aber

stark und entzündet sich leicht. Läßt man Phosphor mit Stickstoffgas, oder mit irgend einer anderen Gasart in Berührung, so leuchten diese Gasarten, wenn sie mit atmosphärischer Luft gemengt werden; denn so wie Wasser als Wassergas sich auch unter dem Gefrierpunkte mit Gasarten mengt, eben so mengt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Phosphor als Gas mit anderen Gasarten, jedoch nur in sehr kleiner Menge. Kömmt zu einem solchen Gemenge nun atmosphärische Luft, so verbindet sich der gasförmige Phosphor mit dem Sauerstoff derselben, und dadurch entsteht das Leuchten. Damit der Phosphor sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit Sauerstoff verbinden könne, scheint es nothwendig zu sein, dafs das Sauerstoffgas sich im verdünnten Zustande befinde, wie in der atmosphärischen Luft dieses der Fall ist, in welcher es mit dem Stickstoffgase gemengt ist. So entzündet sich selbst der Phosphor in verdünnter Luft, z. B. unter der Glocke einer Luftpumpe, wenn er mit Harz bestreuet oder auf Baumwolle gelegt wird; zu diesem Versuch ist es aber nothwendig, dafs die Verdünnung sehr schnell geschieht.

Verbindungen
des
Phosphors.

61. Das Leuchten des Phosphors bei der gewöhnlichen Temperatur ist interessant, weil man daraus sieht, dafs einige Körper sich, ohne dafs man sie zu erwärmen braucht, mit einander vereinigen können; statt dafs andere, z. B. das Selen und der Schwefel, noch nicht bei ihrem Kochpunkte, andere, z. B. das Eisen, erst bei einer starken Rothglühhitze sich mit Sauerstoff verbinden können. Bei diesem Leuchten des Phosphors bildet sich eine niedrigere Oxydationsstufe, als wenn er mit starker Flamme brennt. Es ist also diese Erscheinung auch noch deswegen interessant, weil sie zeigt, dafs, je nachdem die Temperatur verschieden ist, bei welcher der Phosphor sich mit Sauerstoff verbindet, man zwei verschiedene Oxydationsstufen erhalten kann; beim Leuchten nämlich die phosphorichte Säure, beim Brennen die Phosphorsäure.

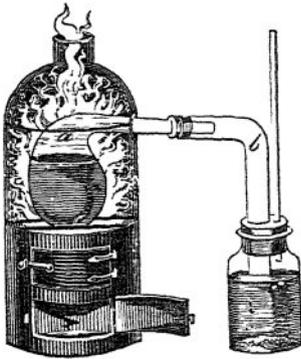
Außer diesen beiden Oxydationsstufen giebt es noch zwei andere, die unterphosphorichte Säure und das rothe Phosphoroxyd.

Die Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff und dem Schwefel will ich gleich anführen, die mit dem Stickstoff bei diesem Körper, und einige interessante Verbindungen, die er mit den Metallen eingeht, bei den Metallen.

62. Der Phosphor kommt in einigen Mineralien und in den meisten Pflanzen vor, und ist ein wichtiger Bestandtheil des thierischen Organismus; denn die Knochen bestehen hauptsächlich aus phosphorsaurer Kalkerde. Aus diesen stellt man den Phosphor am bequemsten dar. Zuerst brennt man sie so lange beim Zutritt der atmosphärischen Luft, bis sie ganz weiß geworden sind; dadurch werden die thierischen Bestandtheile, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen, fortgeschafft. Zu drei Theilen der gebrannten Knochen, die außer der phosphorsauren Kalkerde noch kohlen saure Kalkerde enthalten, setzt man 30 Theile Wasser und 2 Theile concentrirter Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verbindet sich mit der ganzen Menge Kalkerde, welche mit der Kohlensäure, und mit einem Theile der Kalkerde, die mit der Phosphorsäure verbunden war; der andere Theil phosphorsaurer Kalkerde erhält dadurch eine größere Menge Phosphorsäure, und es wird saure phosphorsaure Kalkerde gebildet. Die schwefelsaure Kalkerde bleibt als unlöslicher Rückstand zurück, denn 1 Th. derselben erfordert 500 Th. Wasser zur Auflösung. Die saure phosphorsaure Kalkerde löst sich dagegen sehr leicht in Wasser auf; durch Filtration trennt man die Auflösung derselben von der schwefelsauren Kalkerde. Diese Auflösung wird durch Einkochen concentrirt und zuletzt in einem Kessel von Gufseisen so stark eingedickt, daß sie wie ein Syrup fließt; dann setzt man nach und nach so viel Kohle hinzu, bis das Gewicht dersel-

Gewinnung
des
Phosphors.

ben den vierten Theil der angewandten Knochen beträgt,



und erhitzt das Gemenge, unter fortdauerndem Umrühren, bis zum schwachen Rothglühen. Man bringt es nun schnell in eine steinerne Retorte *a*, an deren Hals ein weites kupfernes Rohr *b* so befestigt ist, daß es über den Hals herübergreift. Das andere Ende dieses Rohres, das in einen rechten Winkel gebogen ist,

geht in eine Flasche mit Wasser, doch so, daß es nur wenige Linien in das Wasser hineintaucht. In die Flasche ist es durch einen Kork eingepafst, durch den noch ein Glasrohr geht, um die sich entwickelnden Gasarten abzuleiten. Die steinerne Retorte wird in einen gut ziehenden Windofen gestellt. Zuerst wird langsam angefeuert, dann wird nach und nach der ganze Ofen mit Kohlen gefüllt. Die saure phosphorsaure Kalkerde wird so zersetzt, daß gewöhnliche phosphorsaure Kalkerde zurückbleibt, indem ein Theil der Phosphorsäure zerlegt wird; der Sauerstoff dieser Phosphorsäure verbindet sich mit der Kohle zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas, die als Gasarten entweichen, und der Phosphor entwickelt sich als Gas, welches im Halse der Retorte und im kupfernen Rohre zu flüssigem Phosphor verdichtet wird, der in's Wasser hinunterfließt und auf dem Boden der Flasche sich ansammelt. Das kupferne Rohr geht nur eine Linie tief in's Wasser der Flasche, damit, wenn durch irgend einen Zufall die Retorte erkaltet wird, das Wasser nicht bis in die heiße Retorte zurücktreten kann. Es wird, wenn ein solcher Fall eintritt, nur so viel Wasser in die Höhe steigen, als einer Höhe von zwei Linien in der Flasche entsprechen, welches etwa bis zwei Zoll

hoch in's kupferne Rohr hinaufreichen würde; nachher aber wird nur atmosphärische Luft hineintreten, wodurch zwar etwas Phosphor verbrennt, die Operation aber nicht zerstört wird.

Den erhaltenen Phosphor zerschneidet man in Stückchen und legt ihn in Glasröhren, die ungefähr die Weite eines gewöhnlichen Barometerrohres haben und an dem einen Ende etwas enger als am andern sind; das engere Ende ist mit einem Pfropfen verschlossen. In das Rohr, das mit Phosphorstückchen gefüllt ist, gießt man so viel Wasser, als hineingeht, damit sie sich nicht entzünden, und stellt es in kochendheißes Wasser. Der Phosphor schmilzt, und die Unreinigkeiten, welche er enthält, schwimmen oben auf dem flüssigen Phosphor; dann wird das Rohr in kaltes Wasser gestellt, und wenn der Phosphor fest geworden ist, nimmt man den Kork weg und stößt den Phosphor aus dem Rohre heraus. Den oberen Theil der Phosphorstange, an welchem sich die Unreinigkeiten befinden, schneidet man ab.

Den Phosphor muß man unter Wasser aufbewahren; geschieht dieses mehrere Jahre hindurch, so wird die Rinde weiß. Diese weiße Rinde entsteht auf ähnliche Weise aus dem durchsichtigen Phosphor, wie der undurchsichtige Stangenschwefel aus dem durchsichtigen (s. 47.); sie besteht also bloß aus Phosphor. Sieht der Phosphor roth aus, oder hat er eine weiße Rinde, so erhält man ihn wieder vollkommen klar, wenn er unter Wasser, wozu man etwas Salpetersäure hinzusetzt, bis zum Kochen des Wassers erwärmt wird.

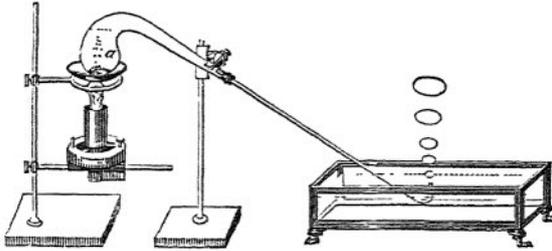
Phosphor (*φωσφόρος*) heißt Lichtträger, Lichtbringer; von *φώς* (Licht) und *φέρω* (ich trage).

Phosphor und Wasserstoff.

63. Phosphor und Wasserstoff verbinden sich nur in einem Verhältnisse mit einander. Diese Verbindung erhält man am bequemsten, wenn man Phosphor und

Darstellung
des Phosphor-
wasserstoff-
gases.

eine Auflösung von Kali zusammen erhitzt. Man wendet dazu eine kleine Retorte *a* an, welche mit einem



Glasrohr durch einen gut schließenden Kork verbunden ist, und im Sandbade über einer Spirituslampe erhitzt wird. In diese bringt man zuerst eine kleine Menge Phosphor hinein, und setzt so viel Kaliauflösung hinzu, als nur hineingeht. So wie das Wasser durch Zink allein nicht zersetzt wird (s. 18.), sondern erst nur dann, wenn die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff durch die Verwandtschaft der hinzugesetzten Schwefelsäure zum Zinkoxyd vermehrt wird; eben so verhält sich auch bei diesem Versuche das Wasser zum Phosphor. Phosphor allein zersetzt das Wasser nicht; kömmt aber noch die Verwandtschaft des Kali zur unterphosphorichten Säure hinzu, so findet die Zersetzung des Wassers statt. Der Sauerstoff desselben oxydirt einen Theil des Phosphors zu unterphosphorichter Säure, welche sich mit dem Kali verbindet; ein anderer Theil des Phosphors verbindet sich mit dem Wasserstoff und giebt das von selbst entzündliche Gas, welches vom Phosphor in Blasen in die Höhe steigt.

Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases.

64. Die ersten Blasen entzünden sich in der Luft, die noch in der Retorte enthalten ist, und dadurch kann, wenn die Retorte nicht fast ganz mit der Kaliauflösung angefüllt ist, eine so heftige Explosion entstehen, daß der Apparat zertrümmert wird. Man muß aus diesem Grunde die Retorte nur langsam erwärmen, damit sich keine große

Blasen bilden. Läßt man das Glasrohr bis unter die Oberfläche des Wassers gehen, so entzünden sich die Blasen, wenn sie in die Luft kommen, mit einem kleinen Knall; ein schön gewundener Ring von dickem Rauch (Phosphorsäure) bildet sich und steigt in die Höhe. Stellt man einen Cylinder mit Sauerstoffgas über das Glasrohr, so entzünden sich die Blasen mit einem intensiven Licht im Sauerstoffgase. Bei diesem recht schönen Versuch muß man jedoch den Cylinder mit einem Korbe von Eisendraht umgeben, weil häufig dadurch, daß, nachdem einige Blasen sich nicht entzündet und mit dem Sauerstoffgas sich gemengt haben, eine gleich darauf sich entwickelnde Blase sich und das Gemenge entzündet und eine heftige Explosion hervorbringt.

Kocht man eine Auflösung von unterphosphorichtsaurem Kali mit einem Ueberschuß von Kali, so wird das Wasser zerlegt, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit der unterphosphorichten Säure, welche damit die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, die Phosphorsäure, bildet, und der Wasserstoff entweicht als Gasart. Diese Zerlegung findet gleichfalls statt, während Phosphorwasserstoff auf die angeführte Weise entwickelt wird, so daß diesem bald mehr, bald weniger Wasserstoffgas beigemengt ist. Am reinsten erhält man es, wenn man kleine Phosphorstückchen mit wenig gelöschtem Kalke mengt und in einer Retorte allmählig erwärmt, indem man sie zuerst in kochendes Wasser stellt, und dann mit einer kleinen Lampe erhitzt.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man unterphosphorichte oder phosphorichte Säure erhitzt. Die Säure und das Wasser, welches mit der Säure verbunden ist (denn sie ist wasserhaltig), werden alsdann zugleich zersetzt; die Säure giebt einen Theil ihres Phosphors ab, welcher sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet, und Phosphorwasserstoff, der sich als farbloses Gas entwickelt, wird gebildet; der Sauerstoff des Wassers ver-

bindet sich mit der Säure, — und so werden diese beiden Säuren in Phosphorsäure umgeändert, sowohl dadurch, daß sie einen Antheil Phosphor abgeben, als dadurch, daß Sauerstoff vom Wasser hinzu kömmt. Auf diese Weise dargestellt, entzündet sich das Phosphorwasserstoffgas nicht von selbst; läßt man es jedoch, besonders mit etwas atmosphärischer Luft, eine Zeit lang stehen, so entzündet es sich von selbst; auf der anderen Seite verliert auch das selbstentzündliche Gas diese Eigenschaft, wenn es lange aufbewahrt wird, ohne daß es sich zersetzt. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die Eigenschaft dieser Gasart, sich zu entzünden, von einer kleinen Quantität Phosphor herrühre, welche, um die Entzündung hervorzubringen, so unbedeutend sein kann, daß sie darin nicht weiter nachzuweisen ist. Der Phosphor kann gasförmig damit gemengt sein, oder mechanisch darin schweben, wie sogenannte Sonnenstäubchen in der Luft; und solcher mechanisch gemengter Phosphor kann bald mehr, bald weniger entzündlich sein, wie dieses bei der Entzündung der Körper in der Luft von vielen anderen Substanzen angeführt werden wird. Auch kann man das Phosphorwasserstoffgas, welches seine Entzündlichkeit verloren hat, durch einen Zusatz von $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{10000}$ Stickstoffoxyd entzündlich machen. Es ist bekannt, daß, wenn Wasserstoffgas selbst bei einer niedrigen Temperatur mit Phosphor in Berührung steht, es von diesem etwas aufnimmt und, wenn man es in die Luft treten läßt, leuchtet, welches offenbar von einer Verbrennung des darin enthaltenen Phosphordampfes herrührt.

Eigenschaften
des Phosphor-
wasserstoff-
gases.

65. Wird das Phosphorwasserstoffgas über ausgekochtem Wasser aufgefangen, so ist es vollkommen farblos; vom gewöhnlichen Wasser, welches etwas atmosphärische Luft absorbirt hat, würde es zersetzt werden. Es hat einen höchst unangenehmen Geruch, dem von faulen Fischen ähnlich. Vom Wasser wird es ein Wenig aufgelöst, dem es diesen Geruch mittheilt.

Das specifische Gewicht des Phosphorwasserstoffgases hat man sehr nahe zu 1,185 gefunden, es besteht also 1 Maafs Phosphorwasserstoffgas aus $\frac{1}{4}$ Maafs Phosphordampf $\left(\frac{4,326}{4} = 1,0815\right)$ und $1\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas $(0,0688 \cdot 1\frac{1}{2} = 0,1032)$. Selbst durch eine sehr genaue Untersuchung hat man keine Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Gasart, wenn sie sich von selbst entzündete, oder wenn dieses nicht der Fall war, entdecken können.

Mit den Basen verbindet sich der Phosphorwasserstoff nicht; einige Metalloxyde und Salze werden dadurch zersetzt, indem sich bald Phosphormetalle, bald Phosphorsäure, wobei das Metalloxyd zu Metall reducirt wird, und Wasser bildet. Mit einigen Chlorverbindungen, z. B. mit Chlorantimon, verbindet es sich; eben so mit Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, und zwar mit dieser zu schon krystallisirenden Verbindungen. Durch Wasser werden jedoch diese Verbindungen schon zerlegt, indem es den Phosphorwasserstoff austreibt.

Phosphor und Schwefel.

66. Wenn man Phosphor in warmem Wasser Phosphor und Schwefel. schmilzt und Schwefel in kleinen Stückchen hinzusetzt, so verbinden sich beide leicht mit einander. Nimmt man von beiden gleiche Theile dem Gewichte nach, so schmilzt die Masse bei $+5^{\circ}$. Unstreitig existirt eine Verbindung von Phosphor und Schwefel nach bestimmten Verhältnissen; durch Zusammenschmelzen kann man diese Verbindung jedoch nicht erhalten, weil sie sowohl Phosphor als Schwefel auflöst, die sich nicht von der Verbindung vollkommen trennen lassen. Setzt man zu der erwärmten leichtflüssigen Masse mehr Schwefel hinzu, so krystallisirt beim Erkalten der Schwefel heraus; setzt man mehr Phosphor hinzu, so scheiden sich Phosphorkrystalle beim Erkalten aus.

Wird die Verbindung unter Wasser aufbewahrt, so riecht es sehr bald nach Schwefelwasserstoff und enthält phosphorichte Säure. Kocht man die Verbindung mit Wasser, so entwickelt sich gleichfalls Schwefelwasserstoffgas, wobei zuweilen eine Explosion statt findet. Die Verbindung entzündet sich leichter als Phosphor.

Chlor.

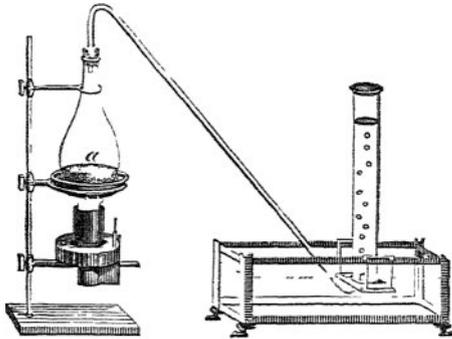
Eigenschaften
des Chlors. 67. Das Chlor ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein gasförmiger Körper, der sich vom Sauerstoffgase, Wasserstoffgase und Stickstoffgase, welche farblos waren, durch eine eigenthümliche Farbe unterscheidet, von der diese Gasart ihren Namen hat, denn *χλωρὸς* heißt gelblichgrün. Athmet man Stickstoffgas oder Wasserstoffgas ein, so hört das Leben auf, nicht weil diese Gasarten tödtlich sind, sondern weil in den Lungen alsdann der chemische Proceß, welcher durch den Sauerstoff nur hervorgebracht werden kann, und der zur Erhaltung des thierischen Lebens eine nothwendige Bedingung ist, nicht statt finden kann. Das Chlor dagegen tödtet, wenn es in größerer Masse eingeathmet wird, als ein Gift; in kleinen Mengen eingeathmet, bringt es ein Gefühl von Trockenheit in der Nase, Husten und Beklemmung hervor. Diese Symptome gehen leicht in Schnupfen, der mit Kopfweh und einem gelinden Fieber verbunden ist, über.

Spec. Gew. Das Chlorgas ist fast $2\frac{1}{2}$ Mal schwerer als atmosphärische Luft, denn sein specifisches Gewicht beträgt 2,44.

Flüssiges Chlor. Wird das Chlorgas so zusammengedrückt, daß es nur den vierten oder fünften Theil seines vorigen Raums einnimmt, so wird es tropfbar-flüssig; das flüssige Chlor ist gelblichgrün, hat ein specifisches Gewicht von 1,33, und ist bisher noch bei keiner Temperatur im festen Zustande dargestellt worden.

68. Das Chlorgas verschafft man sich im Kleinen am leichtesten, wenn man Mangansuperoxyd mit Salzsäure übergießt und erwärmt. Salzsäure ist der gewöhnliche Name für die in Wasser aufgelöste Verbindung von Chlor mit dem Wasserstoff. Der ganze Sauerstoffgehalt des Mangansuperoxyds verbindet sich mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs; das Mangan aber kann sich nur mit der Hälfte des so freiwerdenden Chlors verbinden, die andere Hälfte entweicht daher als Gas. Man entwickelt es in einem etwas geräumigen Glaskolben, welchen man in Sand über einer Spirituslampe erhitzt.

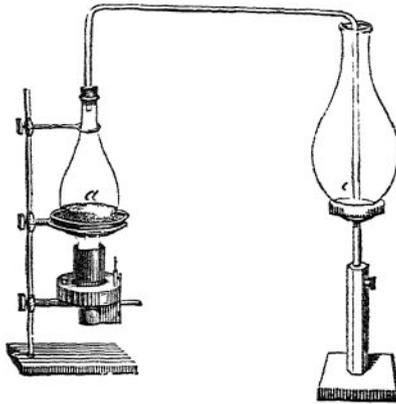
Darstellung
des Chlors.



Das Mangansuperoxyd schüttet man zuerst sehr fein gepulvert hinein, und gießt nachher auf einmal die nöthige Säure hinzu, die man mit so viel Wasser verdünnt, dafs sie nicht mehr raucht.

Zu vielen Versuchen kann man das Chlor über Wasser auffangen, dann mufs es aber schnell verwandt werden, weil es sonst vom Wasser absorbirt wird; ein Maafs Wasser nimmt etwas mehr als zwei Maafs Chlor auf. Ueber Quecksilber kann man es nicht auffangen, weil es sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft schon damit verbindet. Will man einen Kolben damit füllen, so biegt man das Glasrohr, aus dem es sich entwickelt, so dafs das eine Ende desselben bis auf den

Boden des Kolbens *c* geht. Das Chlor, welches sich entwickelt, treibt die atmosphärische Luft, da es viel



schwerer als diese ist, zuerst aus dem Kolben heraus, und man beendet den Versuch, wenn das Chlor, was man leicht durch die Farbe bemerkt, bis zum Hals des Kolbens gestiegen ist.

Aus dem Kochsalz kann man gleichfalls das Chlor leicht gewinnen; das Kochsalz besteht nämlich aus Chlor und Natrium, welches ein einfacher Körper ist und zu den Metallen gehört. Mit dem Kochsalz mengt man Mangansuperoxyd, und gießt, nachdem man das Gemenge in einen Kolben geschüttet hat, Schwefelsäure darauf. Wird der Kolben gelinde erhitzt, so entwickelt sich Chlor als Gas. Schwefelsäure und Mangansuperoxyd zusammen erhitzt, geben, wie die Versuche beim Sauerstoff gezeigt haben, schwefelsaures Manganoxydul und Sauerstoff; statt dafs dort Sauerstoff als Gas sich entwickelte, verbindet er sich hier mit dem Natrium zu Natron, welches mit einem Antheil der zugesetzten Schwefelsäure schwefelsaures Natron bildet. Das Chlor, welches mit dem Natrium verbunden war, wird frei und entweicht als Gas. Damit diese Zersetzung, so wie ich sie angeführt habe, vor sich

sich gehe, wendet man auf 3 Theile Kochsalz 2 Theile Mangansuperoxyd und 5 Theile Schwefelsäure an, die man mit 4 Theilen Wasser verdünnt.

Will man Chlor in gröfserer Menge darstellen, so wendet man dazu einen grofsen Kolben an, den man in einem Sandbade erhitzt; dieses Sandbad stellt man in einen grofsen Ofen, welcher dem bei der Phosphordarstellung angewandten ähnlich ist. Da es schwer ist, einen Kork auf einen grofsen Kolben luftdicht aufzupassen, so ist es gut, wenn man sich einen kleinen Ansatz von Blei machen läfst, für den man nachher den Kolben so aus sucht, dafs der Absatz ungefähr auf den Hals des Kolbens pafst, den man mit einer Sprengkohle, aber genau rund, absprengt. Den Ansatz kittet man ein, und in das runde Loch, was in diesen Einsatz eingehohlet ist, kann alsdann der Kork mit dem Glasrohre luftdicht eingepafst werden.



69. Das Chlor hat eine grofse Verwandtschaft zu ^{Verbindungen} anderen einfachen Körpern, zu vielen sogar eine gröfsere ^{des Chlors.} als der Sauerstoff. Chlor zersetzt z. B., wenn es mit Kali, Natron und mehreren andern Metalloxyden erhitzt wird, diese Verbindungen so, dafs ein Chlormetall sich bildet und Sauerstoff als Gas sich entwickelt. Man kann diesen Versuch leicht in einer Kugel machen, in welche man das Metalloxyd hineinlegt und erhitzt, indem man Chlor darüber streichen läfst; eben so, wie bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas geschah. Dagegen wird die Thonerde nicht vom Chlor zersetzt, denn zum Metall der Thonerde hat der Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft.

Mit vielen Metallen verbindet sich das Chlor, ohne dafs man sie zu erhitzen braucht, mit Entbindung von Wärme und Licht. So entsteht z. B. ein Feuerregen, wenn man in eine Glocke oder in einen Kolben, welche mit Chlorgas gefüllt sind, fein gepulvertes Antimon hineinstreut.

Geht das Chlor zwei Verbindungen mit demselben Körper ein, so nennt man die Verbindung, welche am wenigsten Chlor enthält, Chlorür, welche am meisten Chlor enthält, Chlorid.

Chlor verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen, welche Säuren sind, werde ich bei den übrigen Säuren beschreiben.

Chlor und
Wasserstoff.

70. Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Chlor nur in einem Verhältniß zu Chlorwasserstoff, dessen Auflösung in Wasser unter dem Namen Salzsäure bekannt und eine der wichtigsten Säuren für den Chemiker ist; ich werde sie daher bei den Säuren ausführlich abhandeln. Mengt man 1 Maafs Chlorgas und 1 Maafs Wasserstoffgas mit einander, und entzündet das Gemenge durch einen brennenden Körper, oder durch den electrischen Funken, so findet die Verbindung mit Detonation statt, und es bildet sich, wenn die Gasarten feucht waren, oder überhaupt Wasser hinzukommt, ein weißer Rauch, Salzsäure. Mengt man beide Gasarten mit einander im Dunkeln oder beim Feuerlicht, so verbinden sie sich nicht; wird das Gemenge dem Tageslichte ausgesetzt, so findet die Verbindung langsam statt, und wenn man in das Gefäß etwas Wasser hineinbringt, und genau von jeder Gasart ein Maafs genommen hat, so verschwinden die Gasarten nach einiger Zeit gänzlich, indem der gebildete Chlorwasserstoff vom Wasser absorbiert wird. Im Sonnenlichte findet diese Verbindung augenblicklich mit einer starken Explosion statt. Man macht das Gemenge am besten in einer kleinen Flasche von vollkommen weißem Glase, und zwar in einem dunklen Zimmer, und bedeckt das Gefäß mit einem Futteral; will man den Versuch anstellen, so zieht man es rasch aus dem Futteral heraus, und wirft es nach einer Richtung in die freie Luft hinaus, wo es von den Sonnenstrahlen getroffen wird. Nur die violetten Strahlen des Sonnen-

lichts bewirken die Verbindung; macht man daher das Gemenge in einem grünen Glase, so findet keine Explosion statt.

71. Durch seine große Verwandtschaft zum Wasserstoff zersetzt das Chlor verschiedene organische Substanzen sehr leicht; wenn man eine vegetabilische Farbe, z. B. Lackmus, oder mit Lackmus gefärbtes Papier, in Chlorgas bringt, so verschwindet die Farbe augenblicklich und das Papier wird weiß. Die Farben sind nämlich bestimmten Verbindungen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, mit denen in einigen, z. B. im Indigo, auch noch Stickstoff verbunden ist, eigentümlich; wird diese chemische Mischung verändert, so entsteht eine neue Verbindung, die sich nicht mehr so gegen das Licht verhält, wie die vorige.

Entfärbung
durch Chlor.

72. Der unangenehme Geruch, den in Fäulnis übergegangene Substanzen verbreiten, rührt von organischen chemischen Verbindungen her, die in der Luft schwimmen; wenn man nur wenig Chlor in eine solche Luft bringt, so verschwindet der Geruch augenblicklich dadurch, daß die organische Verbindung zersetzt wird. Organische Substanzen sind es gleichfalls, die, indem sie in der Luft schweben, oder als Gase darin aufgelöst sind, ansteckende Krankheiten von einem Individuum auf andere übertragen; sie sind in der Luft in so kleiner Menge vorhanden, daß man sie durch chemische Mittel nicht darzustellen vermag. Es gelingt aber vollkommen, sie in der Luft durch Chlor zu zerstören; ein Beweis, daß ansteckende Krankheiten, wenn keine Berührung statt gefunden hat, durch wägbare Substanzen verbreitet werden.

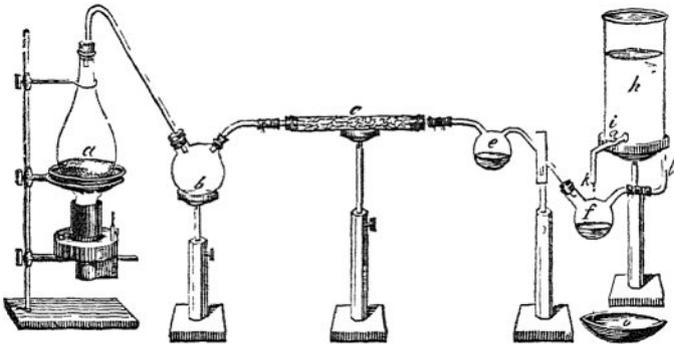
Desinficirung
durch Chlor.

Das Chlor zersetzt selbst das Wasser, wenn eine Auflösung von Chlor im Wasser von den Sonnenstrahlen getroffen wird; es entwickelt sich so lange Sauerstoff, bis alles Chlor in der Auflösung Chlorwasserstoff gebildet hat.

Chlor und Schwefel.

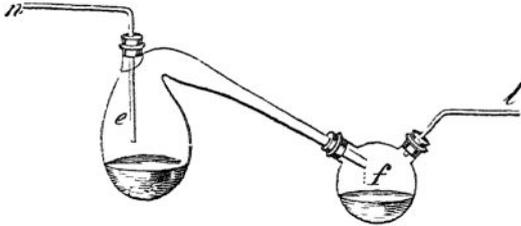
Darstellung
des Chlor-
schwefels.

73. Kleine Quantitäten von Chlorschwefel kann man sich leicht in dem Apparat verschaffen, den man zur Zerlegung vieler Metallverbindungen durch Chlor anwendet. Das Chlor entwickelt man nach der Weise, die ich kurz vorher angeführt habe. Es enthält alsdann, besonders da etwas Wärme angewandt werden muß, ein Wenig Chlorwasserstoff und Wasser; in der Vorlage *b* wer-



den diese größtentheils ausgeschieden, und darauf geht das Gas durch das Rohr *c*, in welchem sich Chlorcalcium befindet, das alles Wasser absorbiert, so daß das Gas ganz wasserfrei in die Kugel *e* kommt, in der sich die Substanz befindet, welche man mit dem Chlor verbinden will. Ist diese Schwefel, so muß man ihn etwas erwärmen; Chlor und Schwefel vereinigen sich dann mit einander und gehen in die Kugel *f* über. Diese Kugel wird durch tröpfelndes Wasser fortwährend kalt erhalten. — Das Wasser kann man dadurch, daß man den Hahn *i* mehr oder weniger öffnet, stärker oder langsamer fließen lassen; das überschüssige Chlor läßt man durch das Rohr *l* zum Fenster hinausgehen. Es versteht sich von selbst, daß man, ehe man das Chlor zu entwickeln anfängt, genau untersuchen muß, ob der Appa-

rat gut schließt. Man kann sich auf diese Weise von dieser Verbindung mehr als eine Unze schnell verschaffen. Will man jedoch Chlorschwefel oder ähnliche Chlorverbindungen in größerer Quantität darstellen, so bringt man an dem Rohr mit Chlorcalcium ein gebogenes Rohr *n* an, dessen anderes Ende durch den Tubu-



lus einer Retorte *e* geht und durch einen Kork luftdicht eingepaßt ist. Der Hals der Retorte wird gleichfalls luftdicht mit einem Kork in den Tubulus einer geräumigen Vorlage eingepaßt; aus dem anderen Tubulus geht ein Rohr *l* zum Fenster hinaus. Das Chlor entwickelt man alsdann aus einem großen gläsernen Kolben, wie dieses beim Chlor angeführt worden ist; die Vorlage *f* wird durch darauf tröpfelndes Wasser kalt erhalten. Der Chlorschwefel, welchen man so gewinnt, enthält, wenn man das Chlor nicht sehr im Ueberschuß angewandt hat, viel Schwefel aufgelöst; durch Destillation kann man ihn leicht davon trennen.

74. Der destillierte Chlorschwefel ist eine gelblich-rothe Flüssigkeit von einem unangenehmen, eigenthümlichen Geruch, die bei 138° kocht. Im Wasser sinkt sie unter, denn ihr specifisches Gewicht ist 1,687; kurze Zeit damit in Berührung, wird sie zersetzt, und Chlorwasserstoff, schweflichte Säure und Schwefel bilden sich. Alles Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers. Der Sauerstoff des Wassers, welcher dadurch frei wird, reicht aber nur hin, um mit einem Viertel des Schwefels schweflichte Säure zu bilden; die übrigen drei

Eigenschaften
des Chlor-
schwefels.

Viertel werden als fester Schwefel ausgeschieden. Nach der Untersuchung besteht der Chlorschwefel aus 100 Theilen Schwefel und 110 Theilen Chlor. Das spezifische Gewicht desselben in Gasform beträgt 4,658; 1 Maafs Chlorschwefelgas besteht daher aus $\frac{1}{3}$ Maafs Schwefelgas ($\frac{6,654}{3} = 2,218$) und 1 Maafs Chlorgas (2,44).

Schwefel-
chlorid.

75. Läßt man über diesen Chlorschwefel lange Zeit hindurch Chlorgas streichen, so erhält man eine dunkelrothe Verbindung, in welcher mit derselben Menge Schwefel doppelt so viel Chlor verbunden ist. Durch Destillation in einem Strome von Chlorgas kann man sie fast ganz rein von der ersten Verbindung erhalten. Sie kocht bei 64° ; ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,620. Das spezifische Gewicht ihres Gases hat man nahe 3,549 gefunden; darnach enthält 1 Maafs dieses Gases $\frac{1}{6}$ Maafs Schwefel und 1 Maafs Chlor.

Löslichkeit des
Schwefels und
Selens im
Chlorschwefel.

76. Beim Auflösen des Schwefels in Chlorschwefel sinkt die Temperatur der Flüssigkeit, wie bei der Auflösung eines Salzes in Wasser. Der Chlorschwefel löst den Schwefel und das Selen auf, und zwar bei einer erhöhten Temperatur löst er mehr davon auf, als bei einer niedrigen. Man erhält den Schwefel aus einer warmen, gesättigten Auflösung recht schön krystallisirt, wenn man sie erkalten läßt; das Selen sondert sich jedoch nicht in erkennbaren Krystallen aus.

Chlor und Selen.

Chlor und
Selen.

77. Das Selen verbindet sich gleichfalls in zwei Verhältnissen mit dem Chlor. Diese Verbindung erhält man ganz auf dieselbe Weise, wie die des Schwefels; diejenige, welche am meisten Chlor enthält, ist fest und weiß, und bildet, indem sie das Wasser zerlegt, Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Die Chlorverbindung, welche weniger Chlor enthält, ist braun und flüchtig, und löst Selen auf.

Chlor und Phosphor.

78. Chlor und Phosphor verbinden sich in zwei verschiedenen Verhältnissen. Man stellt sie gerade wie den Chlorschwefel dar, nur dafs man in die Kugel *e* Phosphor hineinlegt, welchen man sorgfältig mit Löschpapier abtrocknet. Im Anfange kann man die Kugel etwas erwärmen; die Verbindung geschieht unter Entwicklung von Licht und Wärme. Will man Chlorphosphor mit der grössten Menge Phosphor darstellen, so erwärmt man die Kugel fortdauernd, so dafs der gebildete Chlorphosphor sogleich überdestillirt und in der Kugel Phosphordampf sich befindet; die Operation unterbricht man, sobald der Phosphor verschwunden ist. Will man Chlorphosphor mit der grössten Menge Chlor darstellen, so erwärmt man die Kugel nur dann und wann, damit ein Ueberschufs von Chlor in derselben vorhanden ist, und unterhält die Gasentwicklung so lange, bis kein flüssiger Chlorphosphor weder in der Kugel *e*, noch in der Kugel *f* enthalten ist; zuletzt destillirt man alles in die Kugel *f* hinüber. Will man diese Verbindungen in grosser Menge darstellen, so wendet man denselben Apparat an, den ich zur Darstellung gröfserer Mengen von Chlorschwefel beschrieben habe.

Darstellung
der Verbindungen des
Chlors und
Phosphors.

79. Die weisse krystallinische Verbindung, welche man bei einem Ueberschufs von Chlor erhält, kocht bei ungefähr 148° ; etwas unter dieser Temperatur wird sie flüssig, so dafs der Punkt, bei welchem sie flüssig wird, und der, bei welchem sie kocht, nur um sehr wenige Grade von einander entfernt liegen. Gelinde erwärmt, verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen, und setzt sich an die kälteren Theile des angewandten Gefäßes sogleich fest an. Diese Operation, wodurch man sie leicht rein erhalten kann, nennt man eine Sublimation.

Phosphor-
chlorid.

80. Die flüssige Verbindung enthält noch Phosphor aufgelöst, von welchem sie durch Destillation getrennt

Phosphor-
chlorür.

wird; sie ist vollkommen klar, sehr leichtflüssig und sinkt im Wasser unter, denn ihr specifisches Gewicht ist 1,45. Sie kocht bei 78°.

Zusammensetzung dieser Verbindungen.

81. Beide Verbindungen werden in Berührung mit Wasser zersetzt. Die feste Verbindung bildet Chlorwasserstoff und Phosphorsäure, die flüssige Chlorwasserstoff und phosphorichte Säure; enthielt diese Phosphor aufgelöst, so bleibt derselbe als ein im Wasser unlöslicher Körper zurück. Das specifische Gewicht des Gases der flüssigen Verbindung beträgt 4,742; also 1 Maafs dieses gasförmigen Chlorphosphors besteht aus $\frac{1}{2}$ Maafs Phosphor $\left(\frac{4,326}{4} = 1,0815\right)$ und $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlor $(2,44 \cdot 1\frac{1}{2} = 3,66)$. Das specifische Gewicht des Gases der festen Verbindung hat man nahe 4,788 gefunden; 1 Maafs dieses Gases enthält demnach $\frac{1}{2}$ Maafs Phosphorgas (0,721) und $1\frac{3}{4}$ Maafs Chlorgas (4,076).

Aus einer Chlorverbindung eine Sauerstoffverbindung zu berechnen.

82. Wenn man nämlich weiß, wie viel Chlor und Phosphor in der flüssigen oder der festen Verbindung enthalten sind, so kann man, da die Zusammensetzung des Wassers bekannt ist, leicht die Zusammensetzung der phosphorichten Säure oder der Phosphorsäure berechnen. Die Zusammensetzung der phosphorichten Säure ist auf diese Weise ausgemittelt worden; nach der Analyse besteht die flüssige Verbindung aus 100 Phosphor und 338,49 Chlor. Ein Maafs Chlor verbindet sich mit einem Maafs Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, und da im Wasser zwei Maafs Wasserstoffgas mit einem Maafs Sauerstoffgas verbunden sind, so wird also für jedes Maafs Chlor, wenn das Wasser zersetzt wird, ein halbes Maafs Sauerstoff ausgeschieden. Das specifische Gewicht des Chlorgases beträgt nach den genauesten Bestimmungen 2,44, das des Sauerstoffgases 1,1026; folglich verhält sich das Gewicht eines Maafses Chlorgas zu einem halben Maafs Sauerstoffgas wie 2,44 zu 0,5513, oder wie 1 zu 0,22594. Es scheiden demnach 338,49 Theile Chlor, wel-

che das Wasser zersetzen, wenn sie sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, 76,4 (338,49 · 0,22594) Theile Sauerstoff aus. Diese Menge Sauerstoff verbindet sich mit 100 Theilen Phosphor, die mit dem Chlor vereinigt waren, und bildet damit phosphorichte Säure.

83. Eben so kann man umgekehrt die Zusammensetzung der festen Verbindung leicht berechnen, da man weiß, daß sie, mit Wasser übergossen, Chlorwasserstoff und Phosphorsäure giebt. Durch Versuche hat man gefunden, daß 100 Theile Phosphor sich mit 127,115 Theilen Sauerstoff dem Gewichte nach verbinden; nun verhält sich 0,5514 : 2,44 :: 1 : 4,4265.

Damit also 100 Th. Phosphor sich mit 127,45 Th. Sauerstoff bei der Zersetzung des Wassers verbinden können, ist es nothwendig, daß damit 564,1 (127,45 · 4,4265) Chlor verbunden waren.

Aus diesem Beispiel geht hervor, wie man leicht aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung, oder umgekehrt jene aus dieser hat berechnen können; bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Körper dem Gewichte nach, die wir als die genauesten ansehen, ist bald das eine, bald das andere geschehen, je nachdem man die Chlor- oder die Sauerstoffverbindung genauer untersuchen konnte. Dieser Fall tritt bei allen Metalloxyden ein, die, wenn sie mit Chlorwasserstoff in Berührung kommen, Chlormetalle und Wasser geben, und bei allen Chlorverbindungen, die Chlorwasserstoff und eine Oxydationsstufe des Körpers geben, mit dem das Chlor verbunden war. Man sagt von einer solchen Chlorverbindung, daß sie der Oxydationsstufe entspreche. Bei dem Chlorphosphor würde man also sagen, die flüssige Verbindung entspricht der phosphorichten Säure, die feste der Phosphorsäure.

84. Eine Chlorverbindung, welche der niedrigsten Oxydationsstufe des Phosphors entspricht, scheint nicht zu existiren, denn wenn man Phosphor mit dem flüssi-

Aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung zu berechnen.

Löslichkeit des Phosphors im Phosphorchlorür.

gen Chlorphosphor in Berührung bringt, so wird, je höher die Temperatur ist, um so viel mehr davon aufgelöst, und beim Erkalten krystallisirt fast alles Phosphor wieder heraus.

Chlor und Wasser.

Verbindung
des Chlors und
Wassers.

85. Wenn man einen Kolben mit Chlorgas füllt, nachher ein wenig Wasser hineingießt, und hierauf den Kolben bis 0° erkalten läßt, oder Chlorgas in Wasser von 0° leitet, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasser zu einer krystallinischen Masse, die man vom anhängenden Wasser durch haltes Löschpapier trennen kann. Man schüttet diese Masse in ein, an einem Ende zugeblasenes, etwas gebogenes Glasrohr, welches man, sobald die Masse darin ist, auch am anderen Ende zubläst; denn bis $+4^{\circ}$ in einem offenen Gefäß erwärmt, zersetzt sich die Verbindung schon wieder in Chlorgas und Wasser, wenn das Chlor frei entweichen kann. Diese Krystalle sind von blafsgelber Farbe und sehr flüchtig, so dafs sie von einer Stelle des Glasrohrs an eine andere, die kälter ist, sich sublimiren; gerade wie dieses beim Kampher der Fall ist. Sie enthalten nur ungefähr 28 p. C. Chlor.

Bequeme Darstellung von tropfbar-flüssigem Chlor.

86. Stellt man das eine Ende des Glasrohrs *a*, in welchem sich die Krystalle befinden, in warmes Wasser von 32° bis 33° , so verschwinden sie, und es bilden sich zwei flüssige Schichten; die obere scheint nur eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser zu sein, und die untere tropfbar-flüssiges Chlor, welches als ein dunkler, ölartiger Körper sich abgesondert hat. Wird das andere Ende *b* erkal-



tet, so destillirt das Chlor über. Läßt man das Rohr wieder bis 21° erkalten, so verbinden sich Chlor und Wasser wieder mit einander, und es entstehen dieselben Krystalle.

Diese Substanz ist eins der merkwürdigen Beispiele, dafs ein einfacher Körper mit einem zusammengesetzten

sich verbindet, und war, ehe man eine ähnliche Verbindung des Broms mit dem Wasser entdeckte, das einzige Beispiel einer Verbindung eines einfachen Körpers mit dem Wasser.

Brom.

87. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist das Brom tropfbar-flüssig, bei -18° bis -20° ist es fest und bildet eine krystallinisch-blätterige Masse, bei 47° kocht es. Ein Tropfen Brom, welchen man in eine Flasche fallen läßt, mengt sich sogleich als Gas mit der Luft, welche in der Flasche enthalten ist; die Farbe des Bromgases ist braunroth. Das flüssige Brom ist in dünnen Schichten oder kleinen Tropfen hyacinthroth (roth mit einem Stich in's Gelbe); in größeren Massen ist diese Farbe so intensiv, daß es undurchsichtig und schwarz erscheint.

Eigenschaften
des Broms.

Das tropfbar-flüssige Brom ist ungefähr drei Mal schwerer als Wasser; das specifische Gewicht des gasförmigen ist, genau berechnet, 5,3933.

Das Brom ist eben so, wie das Chlor, ein Gift und hat einen eigenthümlich unangenehmen Geruch, von dem man diesem Körper den Namen gegeben hat, denn *ὁ βρωμιος* heißt der üble Geruch. Was die Verwandtschaft zu anderen Körpern anbelangt, so steht das Brom dem Chlor nur sehr wenig nach und zeigt ganz ähnliche Erscheinungen. Eben so, wie das Chlor, zersetzt es bei erhöhter Temperatur viele Metalloxyde, z. B. Kali, Natron und andere, indem es sich mit dem Metalle verbindet und den Sauerstoff austreibt. Magnesia und Thonerde zersetzt es nicht; mit Antimon und Zinn verbindet es sich unter Lichtentwicklung.

88. Zum Sauerstoff hat das Brom nur eine geringe Verwandtschaft. Die Bromsäure wird bei den Säuren angeführt werden.

Verbindungen
des Broms.

Mit dem Wasserstoff verbindet es sich zwar direct,

aber nur schwierig. Durch das Sonnenlicht wird die Verbindung nicht bewirkt, aber durch einen heißen Draht kann man beide Gase verbinden, jedoch nur an dem Punkte, wo der heiße Draht in das Gemenge getaucht wird. Indirect kann man diese Verbindung auf verschiedene Weise darstellen, wie bei der Bromwasserstoffsäure selbst angeführt werden wird.

Gegen Farbestoffe verhält sich das Brom ganz wie das Chlor; die organischen Farbestoffe werden davon zersetzt.

Mit Chlor verbindet sich das Brom direct; eben so mit Schwefel, Phosphor und Selen. Diese Verbindungen sind den Verbindungen des Chlors mit diesen Körpern ganz analog; nur ist die Verwandtschaft des Broms dazu viel schwächer. So kann man z. B. durch Destillation keine bestimmte Verbindung von Schwefel und Brom erhalten. Was von den Verbindungen der Metalle mit Brom interessant ist, werde ich bei den Metallen anführen.

Brom verbindet sich, wie Chlor, mit dem Wasser, wenn Brom mit etwas Wasser einer Temperatur von 0° ausgesetzt wird, zu einer rothen krystallinischen Verbindung, welche bei 15° unverändert bleibt, bei einer höheren Temperatur sich aber in Wasser und Brom zerlegt. Sie enthält 28 p. C. Brom.

Jod.

Eigenschaften
des Jods.

89. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre ist Jod ein fester Körper, welchen man leicht krystallisirt erhalten kann, wenn man es entweder langsam sublimirt oder schmilzt und erkalten läßt, oder wenn man eine Auflösung von Jodwasserstoffsäure an der Luft stehen läßt. Das Wasser löst nur sehr wenig Jod auf, es kann davon nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ aufnehmen; wenn aber gewisse Salze, z. B. salzsaures oder schwefelsaures

Ammoniak, oder auch Jodwasserstoff, im Wasser aufgelöst sind, so löst es bedeutend mehr davon auf. Läßt man eine Auflösung von Jodwasserstoff im Wasser der Luft ausgesetzt stehen, so verbindet sich der Sauerstoff der Luft allmählig mit dem Wasserstoff des Jodwasserstoffs, und das Jod bleibt in der Flüssigkeit gelöst und färbt sie stark. Wenn nun nach und nach alles Jodwasserstoff zersetzt wird, so scheidet sich das aufgelöste Jod allmählig in großen und schönen Krystallen aus der Flüssigkeit aus. Das specifische Gewicht des festen Jods ist 4,947.

Bei 107° schmilzt das Jod, bei 175 bis 180° kocht es und bildet ein schön gefärbtes Gas; von der Farbe, welche violett mit einem Stich in's Purpurrothe ist, hat es seinen Namen, denn *τὸ ἴον* heißt das Veilchen. Das specifische Gewicht des Jodgases, genau berechnet, ist 8,7011; es ist das schwerste von allen bekannten Gasen. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur verflüchtigt sich, der freien Luft ausgesetzt, das Jod allmählig. Der Geruch des Jods ist dem des Chlors sehr ähnlich.

90. Jod, in Wasser aufgelöst, bleicht die vegetabilischen Farben nicht. Es wirkt überhaupt nicht so zersetzend auf organische Substanzen ein, als Chlor; mit vielen verbindet es sich sogar, z. B. mit Gummi, Stärke, Zucker. Die Haut färbt es braun; die Farbe verschwindet aber bald wieder. Papier, Leinen und Holz werden gleichfalls braun gefärbt; die Farbe geht jedoch nicht wieder fort. Die Verbindung mit Stärke ist braunroth, und wenn viel Jod aufgenommen wird, entsteht eine so intensive Farbe, daß sie schwarz erscheint; diese Verbindung, in Kali aufgelöst und durch eine Säure gefällt, hat eine blaue Farbe. Man kann 1 bis 2 Milliontel Jod noch durch diese Farbe in einer Flüssigkeit entdecken, welche man aber, um die darin enthaltene Jodverbindung zu zersetzen, mit Salpetersäure sauer machen muß.

Jod hat zum Sauerstoff nur eine sehr schwache Ver-

Verbindungen
des Jods

mit Stärke,

mit Sauerstoff,

wandtschaft. Diese Verbindungen werden bei den Säuren ausführlich abgehandelt werden.

mit Schwefel, Jod und Schwefel schmelzen, gelinde erhitzt, zusammen; stärker erhitzt, entweicht das Jod als Gas, mit Schwefelgas gemengt, und der Schwefel bleibt zurück.

Jod und Phosphor verbinden sich, wenn sie mit einander geschmolzen werden, unter Entwicklung von Wärme; die zusammengeschmolzene Masse zersetzt sich, wenn sie mit Wasser übergossen wird, so daß der Wasserstoff des Wassers mit dem Jod, und der Sauerstoff mit dem Phosphor sich verbindet. Bei einem Ueberschuß von Jod wird Jod ausgeschieden, welches sich in der Jodwasserstoffsäure auflöst; sonst erhält man, je nachdem man mehr Phosphor genommen hat, Phosphorsäure, phosphorige Säure und ausgeschiedenen Phosphor.

mit Chlor. 91. Wirft man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben (s. 68.) kleine Quantitäten Jod, so bildet sich sogleich ein brauner Körper, welcher sich schnell durch Verbindung mit einer größeren Quantität Chlor in feste krystallinische Masse verwandelt; in größerer Menge verschafft man sich diese Verbindungen, wenn man in den Apparat, welcher bei der Darstellung des Chlorschwefels beschrieben worden ist, Chlor zu Jod einströmen läßt. Bei einem Ueberschuß von Jod erhält man eine braune Verbindung. Die mit Chlor gesättigte Verbindung ist farblos; wenn sie Chlor aufgelöst enthält, ist sie gelblich gefärbt. Die Verbindung löst sich wahrscheinlich im Wasser auf, ohne es zu zersetzen. Zerlegt man eine solche Auflösung mit Kali, so fällt jedes Mal viel Jod nieder; wenn also das Wasser zersetzt worden, so mußte darin Chlor und eine unbekannte Oxydationsstufe von Jod gelöst sein.

Jod ist ein heftiges Gift; es wird in kleinen Mengen gegen den Kropf gebraucht.

Die Darstellung des Broms werde ich beim Magnesium anführen, womit es in Meerwasser und in Salzquel-

len, die des Jods beim Natrium, womit es in verschiedenen Pflanzen, welche am Meeresstrande wachsen, verbunden vorkömmt.

Fluor.

92. Es gelingt zwar, das Fluor aus dem Fluorsilber durch Chlor auszuscheiden; aber die Verwandtschaft des Fluors zu anderen Substanzen ist so groß, daß es sich sogleich, wenn es frei geworden ist, mit den Bestandtheilen der Gefäße verbindet. Legt man Fluorsilber in ein gläsernes Gefäß und läßt Chlor darüber streichen, so wird das Fluor frei; es verbindet sich aber sogleich mit dem Kiesel, welcher, mit Sauerstoff verbunden, die Kieselerde bildet, die ein Bestandtheil des Glases ist, und Sauerstoff wird frei. In Platinagefäßen entsteht bei derselben Operation sogleich Fluorplatina. Zu den meisten Körpern hat das Fluor eine ausgezeichnete Verwandtschaft. Verbindungen von Fluor mit Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Kohle und Stickstoff kennt man noch nicht. Mit Wasserstoff bildet es eine starke Säure, welche bei den Wasserstoffsäuren beschrieben werden wird. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen werde ich bei den einzelnen Metallen anführen.

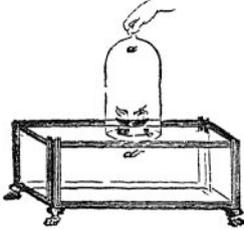
Fluor.

Stickstoff.

93. Schon aus den Verbrennungsversuchen beim Sauerstoffgase folgt es, daß die atmosphärische Luft Sauerstoff enthalte, aber außerdem noch ein anderes Gas, welches die Verbrennung nicht unterhalten, und mit dem brennbaren Körper sich nicht direct verbinden kann. Die Darstellung dieses Gases geschieht folglich sehr leicht, wenn man irgend einen brennbaren Körper in abgesperrter atmosphärischer Luft sich mit dem Sauerstoffgase derselben verbinden läßt. Auf einen Kork *c*, welcher auf

Darstellung
des Stickstoffs.

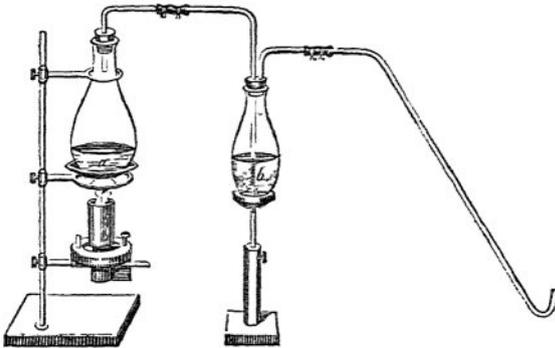
Wasser in einer Gaswanne schwimmt, legt man eine kleine



Porcellanschaale. In diese Porcellanschaale gießt man etwas Alkohol, welchen man entzündet, oder legt ein Stückchen Phosphor hinein, das man gleichfalls anzündet, und deckt die Glocke *a* so darüber, daß sie ein Wenig in's Wasser hineingeht; der brennende

Körper verlischt alsdann sehr schnell, und das Wasser steigt innerhalb der Glocke in die Höhe. Mit Phosphor erhält man das Stickstoffgas reiner als mit Alkohol; die weißen Dampfe, welche sich durch Verbrennen des Phosphors bilden und Phosphorsäure sind, werden bald vom Wasser aufgenommen. Das durch Verbrennung von Alkohol bereitete Gas enthält noch etwas Sauerstoffgas, weil der Alkohol eher verloscht, als bis alles Sauerstoffgas verzehrt worden ist, und Kohlensäure, die sich beim Brennen des Alkohols bildete. Um vollkommen reines Stickstoffgas sich zu verschaffen, wendet man eine Auflösung von Ammoniak in Wasser an. Das Ammoniak besteht aus Stickstoff und Wasserstoff. Wenn zu dieser Verbindung Chlor, ein einfacher, gasförmiger Körper, kommt, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und bildet Chlorwasserstoffsäure, welche, mit einem anderen Antheile Ammoniak verbunden, ein Salz giebt, chlorwasserstoffsäures Ammoniak, oder, um diese Verbindung mit dem gewöhnlichen Namen zu benennen, Salmiak. Der Stickstoff des Ammoniaks nimmt dagegen gasförmigen Zustand an und entweicht unter fortdauerndem Aufbrausen der Flüssigkeit. In den Kolben *a* schüttet man Mangansuperoxyd, auf welches man Chlorwasserstoffsäure gießt. Ich werde beim Chlor anführen, wie daraus das Chlor frei wird. Das sich entwickelnde gasförmige Chlor geht durch eine Glasröhre in die Ammoniakauflösung, welche in der Flasche *b* enthal-

halten ist, und zersetzt es; das Stickstoffgas entweicht alsdann durch ein Entbindungsrohr, indem der Kork der



zweiten Flasche, welcher luftdicht schliessen mufs, doppelt durchbohrt ist. Ist die Flüssigkeit concentrirt, das heifst, ist viel Ammoniak darin enthalten, so wirkt das Chlor heftig ein und zersetzt das Ammoniak mit kleinen Explosionen und Feuererscheinung; dieses kann man aber verhindern, wenn man zur Flüssigkeit etwas Wasser setzt. Diese Explosionen sind indessen gefahrlos; dagegen mufs man stets Ammoniak im Ueberschufs anwenden, weil, wenn nur Salmiak allein in der Flüssigkeit ist, sich eine der gefährlichsten chemischen Verbindungen bildet, die beim Chlor angeführt werden wird.

94. Ausgezeichnete Eigenschaften bietet das Stickstoffgas nicht dar; es ist ein Wenig leichter als atmosphärische Luft, farblos, geruch- und geschmacklos, wie man dieses schon aus dem Verhalten der atmosphärischen Luft schliessen kann. Brennende Körper verlöschen darin augenblicklich, weil der Stickstoff sich nicht direct mit ihnen verbinden kann. Thiere sterben darin, wie im Wasserstoffgase, nicht weil diese Gase schädlich sind, sondern weil zum Leben der Thiere eine sauerstoffhaltende Luft eine nothwendige Bedingung ist.

Eigenschaften
des Stickstoffs.

95. Ein Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoff- Directe Ver-

bindung des
Stickstoffs mit
Sauerstoff.

gas läßt sich nicht durch bloßes Anzünden, oder durch ähnliche Mittel, wie bei einem Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas angewandt werden, verbinden, obgleich Stickstoff und Sauerstoff allerdings Verwandtschaft zu einander haben; denn es giebt sogar vier verschiedene Verbindungen dieser beiden Substanzen. Eine dieser Verbindungen, die Salpetersäure, welche die größte Menge Sauerstoff enthält, kann man in kleiner Quantität gewinnen, wenn man 4 Theile feuchtes Stickstoffgas mit 1 Theil Sauerstoffgas mengt und einige hundert Male den electricischen Funken durchschlagen läßt. An dem Punkte, wo der electricische Funke durchschlug, bildet sich jedes Mal etwas Salpetersäure. Aus derselben Ursache kann man Salpetersäure erzeugen, wenn man 1 Maafs Stickstoffgas mit 13 bis 14 Maafs Wasserstoffgas mengt, und dieses in Sauerstoffgas verbrennt, etwa in einem solchen Apparat, wie er zur künstlichen Darstellung des Wassers angewandt wird. Aus diesem Grunde erhält man bei der künstlichen Darstellung des Wassers dieses gleichfalls sauer, wenn man nicht Sauerstoffgas vorher in die Flasche hat treten lassen. Beim Sauerstoffgase haben wir gesehen, dafs z. B. das Eisen einer hohen Temperatur bedarf, um sich mit dem Sauerstoff zu verbinden; einmal entzündet, wird, durch die Verbrennung des Eisens selbst, das übrige Eisen nach und nach, wie die Verbrennung fortschreitet, bis zu der Temperatur erhitzt, welche zu seinem Verbrennen nothwendig ist. Der Stickstoff bedarf gleichfalls einer hohen Temperatur, um sich mit dem Sauerstoff verbinden zu können; bei der Verbindung selbst wird aber nur wenig Wärme entwickelt, so dafs durch die Verbindung die nahe liegenden Antheile Stickstoff nicht hoch genug erhitzt werden, damit die Verbindung mit dem Sauerstoff weiter fort gehen kann. Gemengt mit Wasserstoff, wird durch die Verbrennung des Wasserstoffs die Temperatur hervor gebracht, die der Stickstoff zu seiner Vereinigung mit

Sauerstoff bedarf; außerdem wirkt auch noch das Wasser mit, womit sich die Salpetersäure verbinden kann.

96. In vier verschiedenen Verhältnissen verbindet sich der Stickstoff mit dem Sauerstoff: zu Stickstoffoxydul, zu Stickstoffoxyd, zu salpetricher Säure und zu Salpetersäure. Diese Verbindungen werden bei den Säuren abgehandelt werden.

Die übrigen Verbindungen des Stickstoffs.

Mit Wasserstoff bildet der Stickstoff das Ammoniak, eine starke Basis, und außerdem noch eine problematische metallische Substanz, die nicht isolirt erhalten werden kann. Bei den Alkalien werde ich diese Substanzen erwähnen.

Mit Kohle verbunden, bildet der Stickstoff einen sehr wichtigen Körper, das Cyan; er ist in den meisten thierischen und in einigen vegetabilischen Substanzen enthalten.

Wir kennen nur zwei Verbindungen, welche der Stickstoff mit Metallen eingeht, nämlich die mit dem Kalium und Natrium.

Eine Verbindung des Schwefels mit dem Stickstoff ist angekündigt worden; nämlich die Krystalle, welche man erhält, wenn man Chlorschwefel in eine Auflösung von Ammoniak in Alkohol tröpfelt, und die aus der heißen Auflösung in Alkohol sich beim Erkalten aussondern, sollen daraus bestehen. Ich werde späterhin darauf zurückkommen; die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Phosphor, Chlor und Jod werde ich sogleich anführen.

Phosphor und Stickstoff.

97. Läßt man trockenes Ammoniakgas zum flüssigen Chlorphosphor, welchen man sehr kalt hält, treten, so wird das Ammoniakgas absorbirt, und man erhält einen weißen Körper, der sich vollständig in Wasser auflöst, welches alsdann neutrales phosphorichtsaures Ammoniak und chlorwasserstoffsäures Ammoniak enthält; so dafs also so viel Ammoniak vom Chlorphosphor aufge-

Darstellung des Phosphorstickstoffs.

nommen wird, daß die beiden Säuren, welche sich bilden, wenn der Chlorphosphor das Wasser zersetzt, davon gesättigt werden. Erhitzt man den weißen Körper, so entweicht Salmiak, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks verbindet, Wasserstoff, Phosphor und Ammoniak; setzt man die Erhitzung so lange fort, bis keine weitere Entwicklung von Salmiak bemerkbar ist, so erhält man ein weißes lockeres Pulver.

Eigenschaften
des Phosphor-
stickstoffs.

98. Dieses Pulver schmilzt weder bei einer starken Rothglühhitze, noch verflüchtigt es sich; es ist unlöslich in Wasser und fast in allen Säuren. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert, Schwefelsäure löst es nicht auf, concentrirte Schwefelsäure oxydirt es und giebt Phosphorsäure. In Alkalien ist es unlöslich; mit den festen Hydraten derselben erhitzt, giebt es Ammoniak und Phosphorsäure. Wasserstoff über die glühende Substanz geleitet, zersetzt sie, ohne daß sich eine Spur Wasser bildet; mit Kupferoxyd erhitzt, zersetzt sie sich vollständig, ohne daß sich Wasser bildet. Bei dieser Zersetzung zeigen sich also weder Chlor, noch Sauerstoff, noch Wasserstoff, Phosphor und Stickstoff. Nach der chemischen Untersuchung, bei welcher der Phosphor als Phosphorsäure bestimmt wurde, besteht dieser Körper aus 52,56 Theilen Phosphor und 47,44 Theilen Stickstoff, oder aus $\frac{1}{2}$ Maafs Phosphorgas und 2 Maafs Stickstoffgas.

Man erhält diese Substanz gleichfalls, wenn man statt Phosphorchlorür Phosphorbromür anwendet. Wenn man festen Chlorphosphor Ammoniak absorbiren läßt und Wasser auf das entstandene Product gießt, so löst sich Salmiak auf, und ein weißer Rückstand, welchen man durch Kochen mit verdünnter Kalilösung rein erhält, bleibt zurück; er ist eine Verbindung von Phosphorstickstoff und Wasser.

Chlor,
Phosphor und
Stickstoff.

99. Leitet man nicht getrocknetes Ammoniakgas zum Chlorphosphor, übergießt die erhaltene Masse in einer Retorte mit Wasser und destillirt sie, so geht mit dem

Wasser ein flüchtiger Körper über, welcher sich in Krystallen in der Vorlage absetzt. Diese Krystalle lösen sich in Aether leicht auf, und krystallisiren aus der Auflösung beim Verdampfen des Aethers. Bei 100° schmelzen sie; stärker erhitzt, verflüchtigen sie sich. Sie erleiden durch Kaliallösung, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure keine Veränderung; über glühendes Eisen geleitet, geben sie Stickstoffgas, Chloreisen und Phosphoreisen. Diese Substanz besteht demnach aus Stickstoff, Chlor und Phosphor.

Chlor und Stickstoff.

100. Füllt man eine kleine Glocke mit einer Auflösung von Salmiak, oder von einem anderen Ammoniaksalze, stellt sie in eine Schale, die dieselbe Auflösung enthält, und läßt unter die Glocke Chlorgas treten, so wird das Chlorgas absorhirt; die Flüssigkeit erscheint gelb gefärbt, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit in der Glocke bilden sich ölartige Tropfen, die bald zu Boden sinken. Die Bildung des ölartigen Körpers wird sehr beschleunigt, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 28 bis 30° hat; außerdem ist dazu noch nothwendig, daß die Auflösung nicht vollkommen mit Salmiak gesättigt ist, das heißt, daß man nicht so viel Salmiak im Wasser aufgelöst hat, als es aufzulösen vermag. Salmiak besteht aus Chlorwasserstoff und Ammoniak, welches aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Ein Theil des in die Flüssigkeit geleiteten Chlors verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und bildet damit Chlorwasserstoff; ein anderer Theil Chlor verbindet sich mit dem frei gewordenen Stickstoff zu dem ölartigen Körper, der, da er nur sehr wenig löslich in Wasser ist, sich bald aus der Flüssigkeit ausscheidet, in Tropfen ansammelt, und, da er schwerer als Wasser ist, zu Boden sinkt. Sein specifisches Gewicht ist nämlich 1,653.

Darstellung
des Chlorstick-
stoffs.

Zersetzung
des Chlorstick-
stoffs.

101. Der Chlorstickstoff ist eine pomeranzengelbe, ölartige Flüssigkeit, die bei 71° unverändert überdestillirt, bei 93° heftig kocht, bei 100° aber mit einem heftigen Knall explodirt, indem sie augenblicklich in Stickstoff und Chlor zerlegt wird, und zwar so, dafs auf 1 Maafs Stickstoff 3 Maafs Chlor gebildet werden. Ein tropfbar-flüssiger Körper wird bei dieser Zersetzung also gasförmig und nimmt einen ungefähr 500 Mal gröfseren Raum ein. Man kann die gewaltsamen Wirkungen dieser schnellen Ausdehnung leicht zeigen, wenn man eine Theetasse auf ein loses Brett stellt, und in der Theetasse einen Tropfen Chlorstickstoff, der mit etwas Wasser bedeckt ist, mit einem in Baumöl getauchten Stock oder einem heifsen Eisendraht berührt; durch die dadurch entstehende Explosion wird das Wasser herumgeschleudert, und das Stück der Tasse, worauf der Chlorstickstofftropfen lag, tief in das Brett geschlagen. Schon durch diese heftigen Explosionen ist jeder Versuch mit dem Chlorstickstoff mit Gefahr verbunden, die dadurch noch vermehrt wird, dafs die Zersetzung durch die unbedeutendsten Umstände veranlafst wird. Mit Schwefel, Kohle, mit Metallen, mit Alkohol, Harz, Zucker, Wachs, Fett in Berührung gebracht, explodirt er nicht; mit Baumöl, Terpenthin, Kautschuck explodirt er dagegen, vor allen aber mit Phosphor am heftigsten. Da diese Verbindung nur in wissenschaftlicher Hinsicht wichtig ist, und, was davon als merkwürdig angeführt zu werden verdient, auch ohne Versuche verständlich ist, so würde es unverantwortlich sein, mit diesem gefährlichen Körper zu experimentiren. Dem Entdecker dieses Körpers wurde bei der Untersuchung desselben, durch eine Explosion, die eine Hand verstümmelt und ein Auge gefährlich verletzt.

Jod und Stickstoff.

Jod
und Stickstoff.

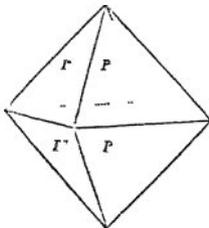
102. Kocht man ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure mit einem Ueberschuß von Jod, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs der Sal-

petersäure mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, deren Chlor sich mit dem Jod vereinigt und eine braune Auflösung, in welcher Jodchlorür aufgelöst ist, bildet.

Setzt man zu dieser Auflösung Ammoniak hinzu, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, und das Jod mit dem Stickstoff; es fällt ein brauner Körper zu Boden, welcher als dichtes Pulver schwarz aussieht. Diese Verbindung ist eben so gefährlich, als Chlorstickstoff; da man aber kleine Quantitäten Jod anwenden kann, z. B. einen Gran, und die Verbindung ein fester Körper ist, welcher außerdem noch durch seine Farbe sehr in die Augen fällt, so kann man sich leicht vor Gefahr sicher stellen. Man muß den Niederschlag gleich filtriren, während er noch naß ist, das Filtrum zerreißen, und ihn darauf in ganz kleine Portionen zertheilen. Getrocknet, explodirt er durch die leiseste Berührung, zuweilen sogar von selbst. Die Methode ist viel leichter und weniger gefährlich, als wenn man Jod mit Ammoniak übergießt; es wird alsdann gleichfalls ein Theil des Ammoniaks zersetzt, indem jodwasserstoffsaurer Ammoniak und Jodstickstoff gebildet werden.

Kohlenstoff.

103. Der Kohlenstoff kommt ganz rein in der Natur vor, als Diamant; man findet ihn in Golkonda, Visapour und in Brasilien. Er kommt selten in Octaëdern mit ebenen Flächen vor (ein Octaëder ist ein von acht ähnlichen, gleichseitigen Flächen *P* begrenzter Körper).



Gewöhnlich ist er durch eine große Anzahl gekrümmter Flächen begrenzt, die secundäre Flächen des Octaëders sind; doch ist er immer nach den Flächen des Octaëders spaltbar, welche einen eigenthümlichen, ausgezeichneten Glanz (Diamantglanz) haben. Die Oberfläche der rohen

Krystallform

Diamanten ist gewöhnlich rauh. Der Diamant ist vollkommen farblos, wenn er rein ist; doch kommt er auch hellbraun, gelblich, rosenroth, grün und blau, zuweilen auch dunkelblau und schwarz vor. Diese Farben rühren unstreitig von fremden Beimengungen her. Sein specifisches Gewicht ist 3,5 bis 3,55.

Härte.
Bestimmung
der
Härtegrade.

104. Der Diamant ritzt alle bekannte Körper; er ist also der härteste von allen. Die Härte der Körper bestimmt man durch das relative Verhalten derselben gegen einander; man wählt als Anhaltspunkte gewisse Substanzen, die zu einer solchen Prüfung sich eignen. Der kohlen saure Kalk, der Kalkspath, wird z. B. vom Flusspath geritzt, der Flusspath vom Quarz, der Quarz vom Diamant. Die Härte dieser Körper läßt sich also durch dieses Verhalten angeben. Das Glas wird vom Quarz geritzt, es ritzt aber den Flusspath; das Glas ist folglich härter als Flusspath und weicher als Quarz. Man kann noch mehr Zwischenstufen machen, als diese drei Körper, und so die Härte ziemlich genau bestimmen; in Zahlen kann man sie aber nicht angeben. Man kann nicht sagen, daß ein Körper um ein Bestimmtes härter sei, als ein anderer. Die Härte der Körper kann also nicht so angegeben werden, wie man ihre Schwere durch das specifische Gewicht bestimmt.

Spalten des
Glases durch
den Diamant.

105. Der Diamant ritzt nicht allein das Glas, sondern er spaltet es auch. Ein ritzender Körper wirkt wie eine Säge, ein spaltender wie ein Beil. Das Zerschneiden des Glases durch die rohen Diamanten beruht darauf, daß die secundären Flächen, welche die Oberfläche des rohen Diamanten bilden, krumm sind, so daß die Kante, welche von zwei Flächen gebildet wird, keine gerade, sondern eine krumme Linie ist. Wenn man das Glas mit dem Diamanten so schneidet, daß die beiden Flächen, welche die krumme Linie bilden, gleich gegen eine Glasplatte geneigt sind, und, nachdem man eine Linie mit der Kante, welche die beiden krummen Flächen

bilden, gezogen hat, an irgend einem Theile der Linie einen leisen Druck anwendet, so zerspaltet man das Glas nach der Richtung dieser Linie. Geschliffene Diamanten, wie man sie gewöhnlich erhält, spalten das Glas nicht, weil die Kanten derselben gerade Linien bilden; schleift man sie aber mit krummen Kanten, so spalten sie das Glas. Rubin, Quarz und andere Substanzen, die härter als Glas sind, spalten, wenn sie auf ähnliche Weise, wie der Diamant, mit krummen Flächen geschliffen werden, gleichfalls das Glas, nur nutzen sie sich ab, weil sie nicht so hart als der Diamant sind.

106. Der Diamant, oder auch jede andere Kohle, schmilzt bei keinem Hitzgrade, welchen man hervorbringen kann; natürlich muß kein Zutritt der Luft statt finden. Man kann den Diamant, in Kohlenpulver eingefuttert, glühen, oder ihn im luftleeren Raum, oder in Gasarten, die keinen Sauerstoff enthalten, bis zur höchsten Temperatur erhitzen, ohne daß er schmilzt. Man glaubte, die Spitzen von Kohlen, welche man als Leiter eines electricischen Stromes anwandte, und dadurch bis zu einer sehr hohen Temperatur erhitze, geschmolzen zu haben, allein es war nur die Asche der Kohle, welche auf der Oberfläche der Spitzen geschmolzen war. Die Unschmelzbarkeit der Kohle ist die Ursache, daß sie, da man sie aus verschiedenen kohlehaltenden organischen Substanzen gewinnt, ein so verschiedenes Ansehn hat.

Die Kohle
schmilzt nicht
bei erhöhter
Temperatur.

107. Steinkohlen und Holz enthalten Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Beim Erhitzen verbinden die beiden letztern Substanzen sich theils unter einander, theils mit dem Kohlenstoff, und gehen als flüchtige Verbindungen fort. Was zurückbleibt, ist fast ganz reine Kohle. — Steinkohlen, die beim Erhitzen nicht weich werden (backen), ehe sie schmelzen, geben eine dichte, schwere Kohle, die dem Aeußern nach sehr verschieden von der leichten und porösen Kohle ist, welche man aus Steinkohlen erhält, die weich werden und beim Entwickeln

Holzkohle.

der Gasarten sich aufblähen. Die Kohle, welche man durch Austreibung der gasförmigen Bestandtheile aus den Steinkohlen erhält, nennt man Coaks. Das Holz schmilzt weder, noch wird es weich; die Kohle bleibt daher in der Form des Holzes als eine sehr poröse Masse zurück, welches von den flüchtigen Theilen, die durch die Hitze ausgetrieben worden sind, herrührt. — Hartes Holz hinterläßt eine schwere und feste Kohle; von weichem Holz ist sie leicht und locker. Sehr stark erhitzt, verändert die Holzkohle ihre Eigenschaften, sie sintert zusammen, wird schwer und dicht, und schwer entzündlich, wie Coaks, welches zuweilen bei der Kohle der Fall ist, die in den Hohöfen der großen Hitze, welche zum Ausschmelzen des Eisens erforderlich ist, ausgesetzt war.

Thierische
Kohle.

Thierische Substanzen schmelzen gewöhnlich vollkommen beim Erhitzen; die entweichenden Gasarten verursachen ein Kochen der Masse, welche nach der erfolgten Zersetzung eine sehr blasige Kohle zurückläßt.

Löslichkeit
der Kohle im
Gufseisen.

108. Würde man im Stande sein, die Kohle aufzulösen, zu schmelzen oder zu sublimiren, so würde man durch eine dieser Methoden, die Körper krystallisirt zu erhalten, auch die Kohle krystallinisch erhalten, und also sehr wahrscheinlich Diamanten machen können; für die Wissenschaft scheint dieser Versuch übrigens jetzt noch von keinem größeren Interesse zu sein, als der, daß man durch Auflösen des Schwefels in verschiedenen Flüssigkeiten Schwefelkrystalle erhalten kann, denen vollkommen gleich, die in der Natur vorkommen. Uebrigens giebt es ein Auflösungsmittel für die Kohle, nämlich schmelzendes Gufseisen; wenn man es mit einem Ueberschuß von Kohle in Berührung bringt, so wird diese aufgelöst und sondert sich beim Erkalten aus dem flüssigen Gufseisen in schönen und großen blätterigen Krystallen aus. Die so krystallisirte Kohle nennt man Graphit; sie ist vollkommen undurchsichtig, weich anzufühlen, hat metallischen Glanz und ein spezifisches Ge-

Graphit.

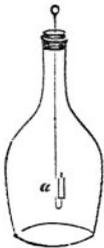
wicht von ungefähr 2,5. Es ist dieselbe Substanz, die im Urgebirge vorkommt, also in den Theilen der Erdenrinde, welche einst durch eine hohe Temperatur flüssig waren. Am reinsten findet sie sich in Borrowdale; man macht daraus die Bleistifte. Aufser dieser Substanz kommt noch eine fast reine Kohle in der Natur vor, welche ohne Flamme und Geruch brennt, und unter dem Namen Kohlenblende oder Anthrazit bekannt und der Steinkohle sehr ähnlich ist. Den Kienrufs werde ich beim Verbrennen der Körper in der Luft anführen.

Anthrazit.

Wie übrigens zwei, durch ihre äusseren Eigenschaften, von einander ganz verschiedene Körper, wie der Diamant und der Graphit, in chemischer Hinsicht vollkommen gleich sein können, folgte schon aus einem früheren Beispiel, aus den Versuchen nämlich mit dem Schwefel, welcher, bis über 160° erwärmt und in kaltes Wasser gegossen, eine braune, zähe Masse bildet, die dem gelben, spröden Schwefel, den man durch langsames Erkalten erhält, ganz unähnlich ist.

109. Wird Holzkohle in atmosphärischer Luft verbrannt, so verschwindet sie vollkommen, indem sie nur ein Wenig Asche, die von fremden Beimengungen herrührt, zurückläßt. Im Sauerstoffgase geht diese Verbrennung schneller vor sich. Man kann diesen Versuch in einer Glocke oder Flasche machen, indem man die Kohle auf einen, unten etwas umgebogenen Eisendraht steckt. Wenn man die Kohle glühend hineinbringt, so fängt sie stark an zu brennen, indem sie mit einer kleinen Flamme sich umgiebt; die Flamme rührt daher, dafs da, wo Sauerstoff und Kohle mit einander in Berührung sind, sich zuerst die niedrigste Oxydationsstufe der Kohle, das Kohlenoxydgas, bildet, welches mit dem überschüssig zutretenden Sauerstoffgase sich zu Kohlensäure verbindet. Die Kohle verschwindet, und die Gasarten in der Glocke

Verbrennen der Holzkohle im Sauerstoffgase.



Verbrennen
des
Diamantes.

bleiben vollkommen farblos. Die leichten Kohlenarten verbrennen, so wie die Holzkohle, in der atmosphärischen Luft; die Verbrennung der dichteren dagegen, z. B. die der schweren Coaks, findet nur mittelst eines Gebläses oder anderer Hilfsmittel statt. Auch Graphit und Diamant brennen, angezündet, nicht in atmosphärischer Luft fort; im Sauerstoffgase verbrennen sie jedoch vollkommen, ohne einen Rückstand zu lassen. Um den Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, füllt man eine Flasche mit Sauerstoffgas nach der gewöhnlichen Weise über dem Gasbehälter (s. 11.), befestigt auf ein Stück α eines irdenen Pfeifenstieles den Diamant mit etwas Gyps, und den Pfeifenstiel steckt man auf das eine, unten umgebogene Ende eines Eisendrahtes. Den Diamant erhitzt man vor dem Sauerstoffgebläse mit einer Spirituslampe, gerade so, wie man das Platina damit zum



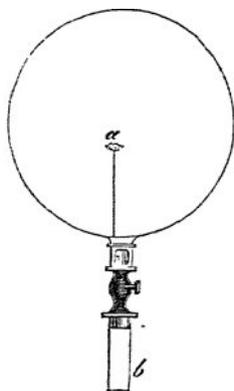
Schmelzen erhitzt (s. 12.), und bringt ihn, sobald er angezündet ist, recht schnell in die Flasche mit Sauerstoffgas; er fährt alsdann fort zu brennen und verschwindet vollkommen. Gießt man Kalkwasser (eine Auflösung von Kalkerde in Wasser) in hinreichender Menge in die Flasche, so erhält man einen starken weißen Niederschlag, welcher kohlen saure Kalkerde ist; die Kohlensäure

ist durch die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Diamant gebildet worden.

Zusammen-
setzung der
Kohlensäure.

110. Da also der Kohlenstoff sich mit Sauerstoffgas zu einem gasförmigen Körper verbindet, so entsteht die Frage, nimmt das Sauerstoffgas, indem es sich mit dem Kohlenstoff verbindet, an Raum zu oder ab, oder bleibt der Raum derselbe? Diese Frage kann man durch einen Versuch mit Sicherheit entscheiden. An einer gläsernen Kugel bringt man einen Ansatz an, an dem inwendig ein Eisendraht befestigt ist, der ein Körbchen aus Platindraht α trägt, auf welchem einige Diamanten liegen. An

dem Ansatz befindet sich ein Hahn, den man auf eine Luftpumpe schraubt. Nachdem man die Kugel luftleer gemacht, den Hahn verschlossen und auf eine Glocke mit Sauerstoff geschroben hat, füllt man, indem man den



Hahn wieder öffnet, die Kugel mit Sauerstoffgas, und verschließt darauf den Hahn wieder. Durch einen Brennspiegel wird der Diamant entzündet, welcher im Sauerstoffgase fortfährt zu brennen; die Kugel läßt man alsdann bis zu der Temperatur erkalten, welche sie beim Beginn des Versuches hatte. Wird nun an den Hahn ein Glasrohr angeschroben, das man in Quecksilber etwa bis *b* stellt, und der Hahn geöffnet, so

wird, wenn das Sauerstoffgas sich zusammenzog, indem es sich mit der Kohle verband, das Quecksilber in die Höhe und in die Kugel steigen; wenn es sich ausdehnte, wird das Quecksilber im Glasrohre heruntergedrückt werden. Keines von beiden findet aber statt. Es folgt aus diesem Versuche, daß die Kohlensäure, welche durch die Verbindung des Sauerstoffs mit der Kohle entstanden ist, genau denselben Raum einnimmt, als das Sauerstoffgas selbst. Wenn man also das specifische Gewicht der Kohlensäure kennt, so braucht man nur das specifische Gewicht des Sauerstoffs davon abzuziehen, um zu bestimmen, wie viel Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff vereinigt hat.

$$\begin{array}{rcl} \text{Specifisches Gewicht der Kohlensäure} & = & 1,5245 \\ \text{— — — des Sauerstoffgases} & = & \underline{1,1026} \\ & & 0,4219, \end{array}$$

$$\text{also } 0,4219 : 1,1026 :: 100 : 261,34$$

$$\text{oder } 1,5245 : 1,1026 :: 100 : 72,325.$$

100 Th. Kohlenstoff, dem Gewichte nach, verbinden sich

also mit 261,34 Th. Sauerstoff, dem Gewichte nach, um Kohlensäure zu bilden, und 100 Th. Kohlensäure enthalten 72,325 Th. Sauerstoff und 27,675 Th. Kohle.

Hypothese
über das
spec. Gew.
des Kohlen-
stoffgases.

111. Für die Betrachtung der Zusammensetzung verschiedener kohlenstoffhaltiger Verbindungen ist es sehr bequem, den Kohlenstoff als Gas dem Maafse nach angeben zu können; da der Kohlenstoff aber bei keiner Temperatur flüchtig ist, so kann das Gewicht des gasförmigen Kohlenstoffs nur hypothetisch bestimmt werden. Es kann der Kohlenstoff in der Kohlensäure mit 2, oder auch mit 1 Maafs Sauerstoffgas verbunden sein. Zu der richtigeren Hypothese kann man in diesem Fall nur durch das Verhalten zweier Substanzen, welche beide gasförmig sind und sich zu einem gasförmigen Körper verbinden, geleitet werden. Nun findet man, dafs, wenn 1 Maafs eines Gases sich mit 1 Maafs eines anderen Gases verbindet, dabei keine Verdichtung statt findet; im Stickstoffoxyd ist 1 Maafs Sauerstoffgas mit 1 Maafs Stickstoffgas so verbunden, dafs sie 2 Maafs Stickstoffoxyd bilden. Ein Maafs Chlorgas und 1 Maafs Wasserstoffgas geben 2 Maafs Chlorwasserstoffgas; dagegen sind im Stickstoffoxydul 1 Maafs Stickstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas so verbunden, dafs sie 1 Maafs Stickstoffoxydul bilden, und 1 Maafs Wasserstoffgas giebt mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas 1 Maafs Wassergas. Ein Maafs Sauerstoffgas verbindet sich nun mit Kohlenstoff zu 1 Maafs Kohlensäure, und 1 Maafs Kohlenoxydgas mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoff zu 1 Maafs Kohlensäure; in 1 Maafs Kohlenoxydgas ist also $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas enthalten. Verhält sich daher die Kohlensäure dem Stickstoffoxydulgas und dem Wassergase, und das Kohlenoxydgas dem Stickstoffoxydgame analog, so enthält die Kohlensäure $\frac{1}{2}$ Mfs., und das Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ Mfs. Kohlenstoffgas; demnach würde das spec. Gew. des Kohlenstoffgases 0,8438 betragen.

Verbindungen
der Kohle mit
Sauerstoff.

112. Aufser der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgame giebt es noch 3 Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff: die Oxalsäure, welche man aus verschie-

denen Pflanzen, in denen sie durch den organischen Proceß gebildet wird, oder durch Oxydation organischer Substanzen erhält; die Honigsteinsäure und die Croconsäure. Diese Verbindungen werden bei den Säuren abgehandelt werden.

An Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft, bei einer erhöhten Temperatur, die Kohle fast alle andere Körper, und da sie unschmelzbar ist, leicht durch Verbrennen wieder entfernt werden kann, und ihre Sauerstoffverbindungen als Gase entweichen, so eignet sie sich vor allen anderen Substanzen dazu, die Metalloxyde zu reduciren, d. h. ihnen ihren Sauerstoff zu entziehen, und das Metall mit seinen eigenthümlichen Eigenschaften daraus wieder darzustellen.

Reduction der Metalloxyde durch Kohle.

Die Kohle verbindet sich mit dem Schwefel, Chlor, Jod und Brom, mit dem Stickstoff und einigen Metallen; von besonderer Wichtigkeit und sehr zahlreich sind die Verbindungen mit dem Wasserstoff, die mit dem Wasserstoff und Sauerstoff, und die mit dem Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandtheile der Thiere und Pflanzen ausmachen.

113. Die Kohle hat zwei sehr interessante Eigenschaften, nämlich: aus Auflösungen verschiedene organische Substanzen auszuscheiden, gefärbte Auflösungen z. B. vollkommen zu klären, und gasförmige Körper in sich zu verdichten, so daß ein Stückchen Kohle, in kohlen-saures Gas gebracht, davon 35 Mal so viel, als ihr Volumen beträgt, verdichtet. Diese beiden Eigenschaften sind zwar am ausgezeichnetsten bei der Kohle, als dem porösesten Körper, doch wiederholen sie sich theils auch bei anderen Substanzen, theils bieten sie eine leichte Methode dar, um eine richtige Vorstellung von dem Verhalten der festen, tropfbar-flüssigen und gasförmigen Körper gegen einander zu entwickeln; ich habe es deswegen vorgezogen, diese Eigenschaften der porösen Körper erst bei dem Wasser ausführlich abzuhandeln.

Verhalten der porösen Kohle gegen Auflösungen und Gasarten.

Kohlenstoff und Wasserstoff, und die Verbindungen der Kohlenwasserstoffarten.

Verbindungen
des Kohlen-
stoffs mit
Wasserstoff,
und mit Was-
serstoff und
Sauerstoff.

114. Die Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche theils in den Pflanzen und Thieren schon gebildet vorkommen, theils durch chemische Veränderungen dieser so gebildeten Verbindungen hervorgebracht werden, sind sehr zahlreich; einige derselben stehen in gar keiner oder in geringer, andere in der mannigfaltigsten Beziehung zu den anderen Substanzen. Dem Plane dieses Lehrbuches gemäß werde ich daher diese letzteren jetzt gleich abhandeln, und mich dabei auf die wichtigsten beschränken, damit der Leser, da ich sie späterhin häufig zu erwähnen habe, das, was er davon zu wissen nöthig hat, kennen gelernt hat; die übrigen werde ich theils bei den Säuren, theils gleich nach den Metallen, und diejenigen Verbindungen, welche als Nahrungsmittel hauptsächlich wichtig sind, in der Chemie der Pflanzen- und Thierstoffe abhandeln.

Da die Verbindungen, welche ich in dieser Abtheilung abzuhandeln habe, mit verschiedenen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, was ihre Zusammensetzung, Bildung und Zersetzung anbetrifft, zusammengehören, so werde ich nach jeder einzelnen Verbindung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sogleich die künstlichen und natürlichen Verbindungen derselben anführen. Auf diese werde ich mehrere, für die Chemie wichtige Stickstoffverbindungen, welche sich daran anschließen, folgen lassen.

Untersuchung
dieser Verbindungen.

115. Mengt man diese Substanzen mit einem Ueberschuß von Kupferoxyd, oder laßt man sie, wenn sie gasförmig oder flüssig und sehr flüchtig sind, durch ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr streichen, so verbindet sich, wenn man das Kupferoxyd bis fast zur Rothglühhitze erhitzt hat, der Sauerstoff desselben mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser.

Bringt

Bringt man mit dem Rohr, worin das Kupferoxyd befindlich ist, ein Rohr mit Chlorcalcium, und mit diesem ein Rohr mit Kaliallösung in Verbindung, so verdichtet sich in diesem die Kohlensäure, in jenem das Wasser. Durch die Gewichtszunahme dieser Rohre kann man die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure bestimmen, und aus diesen, deren Zusammensetzung ich schon (s. 30. und s. 110.) angeführt habe, den Gehalt der Substanz an Wasserstoff und Kohlenstoff; zieht man diesen von dem Gewichte der angewandten Substanz ab, so erhält man den Sauerstoffgehalt. War Stickstoff in der angewandten Substanz vorhanden, so verbindet man mit dem Rohr, worin die Kaliallösung sich befindet, ein Rohr, welches unter eine nach einem bestimmten Maasse getheilte Glocke geht, in der man das Stickstoffgas, welches ausgeschieden wird, auffängt. Auf die genaue Anstellung dieser Versuche werde ich späterhin zurückkommen.

116. Durch diese Untersuchung findet man nur, wie viel eine Substanz an Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält, jedoch nicht, wie diese mit einander verbunden sind; so wie, wenn man auf ähnliche Weise mit Kupferoxyd wasserhaltiges salpetersaures Ammoniak untersucht, man nur die Gewichtsmenge der Elemente finden kann, jedoch nicht, dafs der Stickstoff theils mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure, theils mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, und das, was an Wasserstoff und Sauerstoff übrig bleibt, zu Wasser vereinigt ist. Dieses findet man entweder durch Zersetzung (Analyse), indem man das Ammoniak durch eine stärkere Basis, und die Salpetersäure durch eine stärkere Säure austreibt, oder durch Verbindung (Synthese), indem man Salpetersäure zu Ammoniak hinzusetzt und diese Verbindung bildet. Bei den Verbindungen, welche jetzt abgehandelt werden, können wir diese Mittel, die Weise, auf welche die Elemente darin mit einander vereinigt sind, nur sehr selten anwenden; sie sind theils auf eine so eigenthüm-

Wie sind die
Elemente
darin mit ein-
ander verbun-
den?

liche Weise verbunden, dafs weder die Säure noch die Basis ausgeschieden werden kann, theils zersetzen sich die Verbindungen, welche mit einander vereinigt sind, leicht durch eine erhöhte Temperatur, oder durch andere stark wirkende Verwandtschaft, so dafs, ehe die Basis von der Säure sich trennt, Basis und Säure schon vorher zersetzt werden. Nur bei einigen Substanzen ist es gelungen, die Umstände aufzufinden, durch welche man sie in die näheren Bestandtheile zerlegen kann; bei einigen kann man Verbindungen darstellen, aus denen man einen Schlufs auf eine ähnliche Art der Zusammensetzung bei andern machen darf. Damit man über die Natur dieser Verbindungen sich ein Urtheil bilden kann, so werde ich diejenige Substanz zuerst erwähnen, welche durch die Verbindungen, die sie eingeht, und durch die Zersetzung, welche diese erleiden, die Weise, wie wir viele ähnliche Verbindungen uns zusammengesetzt zu denken haben, andeutet. Diese Substanz ist das Benzin, eine Verbindung von gleichen Maafsen Wasserstoffgas und Kohlenstoffgas, welche darin so innig verbunden sind, dafs sie nur schwer zersetzt wird. Sie ist, so wie ihre Verbindungen, wesentlich nur in wissenschaftlicher Hinsicht wichtig, deutet aber auf die Art hin, wie wir uns viele Substanzen, welche für das gewöhnliche Leben und für die Wissenschaften von höchstem Interesse sind, wie z. B. die Zuckerarten, der Alkohol u. s. w., zusammengesetzt vorstellen können.

I. Das Benzin.

1 Maafs Benzingas = 3 Maafs Kohlenstoffgas + 3 Maafs Wasserstoffgas.

Das Benzin.
Darstellung
desselben.

117. Mengt man Benzoësäure mit einer starken Basis, wovon man mehr nimmt, als hinreichend ist, um die doppelte Menge Benzoësäure zu sättigen, z. B. 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen gelöschter Kalkerde, und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Wasser und zuletzt eine dünnflüssige, ölartige Flüssig-

keit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erwärmt, so ist der Rückstand in der Retorte vollkommen farblos, und läßt beim Auflösen in Säuren, wobei sich Kohlensäure entwickelt, keine Spur eines Rückstandes zurück. Die Auflösung in der Säure ist farblos, und es wird keine Gasart bei der Destillation entwickelt; die Benzoësäure zerlegt sich also in Kohlensäure und in die ölartige Flüssigkeit. Die ölartige Flüssigkeit kann man vom Wasser vollständig trennen, wenn man sie mit der Pipette abnimmt, dann mit etwas Kali schüttelt und destillirt. Läßt man Kalium lange Zeit mit dieser Flüssigkeit in Berührung, oder destillirt man sie damit, so bleibt die Oberfläche des Kaliums metallisch-glänzend; sie enthält also keinen Sauerstoff. Da diese Flüssigkeit aus der Benzoësäure gewonnen wird, so hat man ihr den Namen Benzin gegeben, welcher sich gut eignet, um die Verbindungen, welche sie eingeht, zu benennen. Man erhält diese Substanz gleichfalls bei der Gasbereitung aus Oel, wie ich gleich nachher anführen werde, mit anderen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs gemengt, und, wie sich von selbst versteht, wenn man Substanzen, welche Benzoësäure enthalten, oder bei deren Zersetzung Benzoësäure sich bildet, mit einem Ueberschuß einer starken Basis destillirt.

Das Benzin ist klar, farblos, von einem eigenthümlichen, angenehmen ätherischen Geruch, von 0,85 specifischem Gewicht, und kocht bei 86° . In Eis gestellt, wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7° flüssig wird; es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser aber nur sehr wenig, doch in solcher Menge, daß das Wasser stark darnach riecht.

In Schwefelsäure von 1,85 löst es sich nicht auf, und wird nicht davon verändert; man kann es damit destilliren. Eben so verhalten sich Chlorwasserstoffsäure und mehrere andere starke Säuren. Durch lange Ein-

wirkung des kochenden Benzins auf die Schwefelsäure erhält man eine Verbindung beider Substanzen.

Zusammen-
setzung.

Das Benzin besteht nach der Untersuchung mit Kupferoxyd aus gleichen Maassen Kohlenstoffgas und Wasserstoffgas, in 100 Theilen nämlich aus

92,46 Kohlenstoff,
7,54 Wasserstoff.

Das specifische Gewicht des Benzingases beträgt 2,77.

Da nun nach der Analyse in 2,77 Benzin 0,209 $\left(\frac{2,77 \cdot 7,54}{100}\right)$ Wasserstoff und 2,56 $\left(\frac{2,77 \cdot 92,48}{100}\right)$ Kohlenstoff enthalten sind, so ist

1 M. Benzingas (=2,7378) = $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ M. Kohlenstoffgas} = 3 \cdot 0,8437 = 2,5314 \\ 3 \text{ - Wasserstoffgas} = 3 \cdot 0,0688 = 0,2064. \end{array} \right.$

Das Benzin bildet folgende für die Theorie der Chemie wichtige Verbindungen:

Sulfobenzid.

118. 1) Das Sulfobenzid. Setzt man Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne dafs im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure zeigt, eine zähe Flüssigkeit, die in wenigem Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit vielem Wasser versetzt wird, sich eine krystallinische Substanz aussondert, welche vom angewandten Benzin 5 bis 6 p. C. beträgt.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig in Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie in Aether auf, filtrirt die Auflösung, läßt sie krystallisiren, und die Krystalle destillirt man.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen, in bestimmbarern Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit, und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Koch-

punkt des Quecksilbers und Schwefels liegt; sie ist farb- und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich; in Säuren löst sie sich auf und wird durch Wasser daraus gefällt. Mit Schwefelsäure erhitzt, verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche sich mit der Baryterde zu einem löslichen Salze verbindet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, läßt sie sich ohne Zersetzen abdestilliren; in stark erhitzten schmelzenden Salpeter, oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, dafs es sich zersetzt, geschüttet, zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf; erhitzt man aber die Substanz, bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem sich Chlorbenzin bildet. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd, der Schwefelgehalt durch Zersetzen der Verbindung mit Chlor bestimmt. Darnach besteht sie in 100 Th. aus

66,42 Kohlenstoff	= 12	Maafs,
4,52 Wasserstoff	= 10	-
14,57 Schwefel	= $\frac{1}{3}$	-
14,49 Sauerstoff	= 2	-

. 119. 2) Das Nitrobenzid. Reine, ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, dafs man es damit destilliren kann, ohne dafs es verändert wird; mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwicklung statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf. Die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Nitrobenzid

Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süßem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und des Zimmtöls liegt. Bei 15° beträgt ihr spec. Gewicht 1,209, und bei 213° kocht sie und destillirt unverändert über. Bei 3° wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen; mit dieser Substanz kann man Salpetersäure destilliren, ohne dafs sie sich verändert. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter starker Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom durch die Flüssigkeit geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch ein heißes Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, dafs die Gefäße zersprengt werden. Eine wässerige Kaliauflösung wirkt wenig darauf ein. Kali in Alkohol aufgelöst, zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; damit gekocht, färbt sich die Auflösung intensiv roth.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniß; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt, darnach besteht sie in 100 Theilen aus:

58,92	Kohlenstoff	= 12	Maafs	Kohlenstoffgas,
4,008	Wasserstoff	= 10	-	Wasserstoffgas,
11,37	Stickstoff	= 2	-	Stickstoffgas,
25,69	Sauerstoff	= 4	-	Sauerstoffgas.

Das specifische Gewicht des Nitrobenzidgases beträgt 4,194, es ist also

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Maafs Nitrobenzidgas} = \left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} = 2,5314 \\ 2\frac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas} = 0,1720 \\ \frac{1}{2} \text{ - Stickstoffgas} = 0,488 \\ 1 \text{ - Sauerstoffgas} = 1,1026 \end{array} \right. \\
 \hline
 4,2940.
 \end{array}$$

Das Sulfobenzid und Nitrobenzid haben sich daher gebildet, indem Salpetersäure und Schwefelsäure sich zu einer neutralen Verbindung mit dem Benzin vereinigt, und indem aus der Verbindung 2 Mfs. Wasserstoff und 1 Mfs. Sauerstoff sich als Wasser ausgeschieden haben.

120. 3) Stickstoffbenzid. Wenn Nitrobenzid mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässrige Kaliauflösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein. Löst man das Kali in Alkohol auf, und setzt eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol hinzu, so findet beim Erwärmen derselben eine rasche Einwirkung statt; es bildet sich ein Kalisalz, welches jedoch keine Salpetersäure enthält, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschufs von Kali weiter nicht einwirkt. Unterwirft man die rothe Auflösung der Destillation, so geht zuletzt eine rothe Substanz über, welche beim Erkalten zu großen Krystallen anschießt; legt man sie auf Löschpapier, um die Flüssigkeit, welche mit übergegangen, einsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in großen, gut ausgebildeten Krystallen.

Stickstoff-
benzid.

Diese Substanz ist leicht löslich in Aether und Alkohol; beim Verdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt sie in großen Krystallen zurück. Kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nur so viel, dafs es etwas gefärbt erscheint, und beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer concentrirten Kaliauflösung und in concentrirter Chromwasserstoffsäure sehr wenig löslich; in concentrirter Salpetersäure und Schwe-

felsäure löst sie sich dagegen auf, und wird beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser daraus gefällt. Wird die Auflösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet eine Zersetzung statt, Kohle setzt sich ab, und schweflichte Säure entwickelt sich. Mit Kali, wie concentrirt auch die Auflösung sein mag, läßt sie sich ohne Zersetzung destilliren, eben so mit Kalkerde.

Bei 65° schmilzt sie; bei 193° kocht sie und läßt sich, ohne dafs sie zersetzt wird, überdestilliren. Die Dämpfe, durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen; wie dieses bei den Verbindungen der Fall ist, die man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und Naphthalin, welches drei verschiedene Verbindungen liefert, erhält, und welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten.

Diese Substanz besteht in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff = 79,30 = 12 Maafs,

Wasserstoff = 5,30 = 10 -

Stickstoff = 15,40 = 2 -

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit der des Nitrobenzids, so haben sich 4 Maafs Benzingas (= 12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas) mit 2 Maafs Stickstoffoxydul (= 2 Maafs Kohlenstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas) verbunden, und aus der Verbindung ist 1 Maafs Sauerstoffgas und 2 Maafs Wasserstoffgas als Wasser ausgeschieden; es ist also Nitrobenzid, dem der Sauerstoff entzogen worden ist.

Carbobenzid.

121. 4) Carbobenzid. Man erhält diese Verbindung, wenn man benzoësaure Kalkerde destillirt. Zuerst geht Benzin, dann Wasser, und zuletzt eine Substanz über, die Naphthalin aufgelöst enthält, welches sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit absondert. Setzt man sie eine Zeit lang einer Temperatur von -20° aus, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere ist als reines Carbobenzid anzusehen. Sie kocht jenseits 250° , ist farblos, wird von Salpetersäure und Kali

nicht angegriffen, durch Chlor jedoch zersetzt, indem sich ein krystallinischer Körper und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Diese Substanz besteht in 100 Theilen aus:

85,96 Kohlenstoff = 13 Maafs,

5,39 Wasserstoff = 10 -

8,65 Sauerstoff = 1 -

Dieser Körper ist also gebildet, indem 4 Maafs Benzinsäure (= 12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas) sich mit 2 Maafs Kohlensäure (= 1 Maafs Kohlenstoffgas und 2 Maafs Sauerstoffgas) verbunden haben, und wie bei allen diesen Verbindungen 1 Maafs Sauerstoffgas und 2 Maafs Wasserstoffgas sich ausgeschieden haben.

122. 5) Benzinschwefelsäure. Am leichtesten erhält man die Benzinschwefelsäure, wenn man zu gewöhnlichem rauchendem Vitriolöl in einer Flasche, unter fortwährendem Schütteln, so lange Benzin hinzusetzt, als noch etwas davon aufgenommen wird, und läßt während des Zusetzens die Flasche von Zeit zu Zeit erkalten, da eine Wärmeentwicklung bei der Verbindung statt findet. Die Säure löst man in Wasser auf, wobei sich Sulfobenzid ausscheidet, welches man durch Filtration trennt. Die Säure sättigt man mit kohlenurem Baryt, und die filtrirte Auflösung fällt man, da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhält, genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Kupfersalz dampft man ab, bis es anfängt zu krystallisiren; man erhält es in schönen und großen Krystallen. Auch das benzinschwefelsaure Zinkoxyd, Eisenoxydul, Silberoxyd, Kali, Natron, Ammoniak und mehrere andere Salze krystallisiren sehr gut. Mit Schwefelwasserstoff kann man das Kupfersalz zerlegen; die Säure, zur Syrupsdicke abgedampft, bildet einen krystallinischen Rückstand, und beim stärkeren Erhitzen zerlegt sie sich. Die benzinschwefelsauren Salze ertragen eine bedeutende

Benzinschwefelsäure.
Darstellung.

Temperatur, ehe sie zerlegt werden; man kann das benzinschwefelsaure Kupferoxyd bis 200° erhitzen, ohne dafs die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wird, also ohne dafs Schwefelsäure frei wird.

Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung der Säure und der Salze wurde durch die Analyse des Kupfersalzes ermittelt, in welchem der Kupferoxydgehalt durch Fällung mit Kali, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch Verbrennen mit Kupferoxyd, und der Schwefelgehalt dadurch, dafs 1 Theil des Salzes mit 20 Theilen kohlensaurem und 10 Theilen salpetersaurem Natron gemengt und erhitzt, und die Schwefelsäure an Baryterde gebunden wurde. Es besteht das Salz darnach in 100 Theilen aus:

38,57 Kohlenstoff	= 12 Maafs,
2,62 Wasserstoff	= 10 -
16,94 Schwefel	= $\frac{2}{3}$ -
21,03 Sauerstoff	= 5 -
20,84 Kupferoxyd =	{ 16,63 Kupfer = 1 -
	{ 4,21 Sauerstoff = 1 -

Da das Kupferoxydsalz, so wie die übrigen Salze, durch Zerlegung des neutralen Barytsalzes mit einer Auflösung von krystallisirten schwefelsauren Salzen erhalten wurde, so folgt aus dieser Zusammensetzung die der übrigen Salze.

Die Säure besteht daher aus Benzin (12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas) und Schwefelsäure ($\frac{2}{3}$ Maafs Schwefelgas und 6 Maafs Sauerstoffgas), aus welcher Verbindung 2 Mfs. Wasserstoffgas und 1 Mfs. Sauerstoffgas als Wasser sich ausgeschieden haben.

Benzoësäure.

Eigenschaften.

123. 6) Benzinkohlensäure, Benzoësäure. Die Benzoësäure, welche man im Handel käuflich erhält und aus dem Benzoëharz gewinnt, werde ich bei den Säuren noch einmal zu erwähnen haben. Sie ist in 200 Theilen kalten und 30 Theilen warmen Wassers löslich; läßt man die heiße Auflösung erkalten, so geseht sie zu einer aus dünnen Nadeln bestehenden Masse. Salpeter-

säure wirkt nicht auf die Benzoësäure ein; durch Digeriren mit Salpetersäure, welche die fremden Beimengungen zersetzt, und durch Umkrystallisiren kann man diese Säure leicht rein erhalten. In großen Krystallen kann man sie erhalten, wenn man neutrales benzoësaures Ammoniak an der Luft verdampfen läßt.

Bei $120\frac{1}{2}^{\circ}$ schmilzt die Benzoësäure wie Fett, und erkaltet bildet sie eine strahlige Masse. Bei 239° kocht sie, destillirt unverändert über, und setzt sich an die kälteren Theile der Gefäße in feinen, biegsamen Nadeln an.

Die Benzoësäure ist farblos und besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schwach säuerlichen Geschmack; an der Luft verändert sie sich nicht, und mit dem Wasser verbindet sie sich nicht chemisch.

Die destillierte Benzoësäure wurde mit Kupferoxyd verbrannt; sie besteht nach dieser Untersuchung aus 14 Maafs Kohlenstoffgas, 12 Maafs Wasserstoffgas, 4 Maafs Sauerstoffgas. Zusammensetzung.

Sie hat nur eine sehr schwache Verwandtschaft zu den Basen. In krystallinischen Blättern erhält man das Silbersalz, wenn man neutrales benzoësaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd fällt; das Kalisalz, wenn man zu einer Auflösung von Kali in wasserfreiem Alkohol Benzoësäure hinzusetzt. Sie bildet kein einziges interessantes Salz, so daß ich bei den Basen keine ihrer Verbindungen zu erwähnen habe.

Der Sauerstoff der Säure verhält sich zum Sauerstoff der Basen in den benzoësauren Salzen wie 4:1. An Silberoxyd oder Kupferoxyd gebunden, scheidet sich 1 Maafs Sauerstoffgas und 2 Maafs Wasserstoffgas als Wasser aus, wie dieses bei den benzinschwefelsauren Salzen der Fall ist; so wie überhaupt Kohlensäure sich zu dieser Säure, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure verhält.

Das specifische Gewicht der gasförmigen Benzoësäure wurde zu 4,26 gefunden.

$$1 \text{ Maafs Benzoësäuregas (4,2623)} = \begin{cases} 1 \text{ Maafs Benzingas} & = 2,7378, \\ 1 \text{ - Kohlensäuregas} & = 1,5245. \end{cases}$$

Benzoëschwefelsäure.
Darstellung.

124. 7) Benzoëschwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, und verschiedene andere concentrirte Säuren lösen die Benzoësäure leicht auf, welche beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser größtentheils sich wieder aussondert. Setzt man dagegen zu wasserfreier Schwefelsäure Benzoësäure hinzu, so verbindet sie sich damit, unter Entwicklung von Wärme, zu einer zähen, durchscheinenden Masse, indem Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht und eine eigenthümliche Verbindung gebildet wird. Hat man Benzoësäure im Ueberschuß zugesetzt, so scheidet sich, wenn man die zähe Masse auflöst, Benzoësäure aus; mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure, mit Baryterde verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu der filtrirten Auflösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter in warmem als in kaltem Wasser löslich ist, wovon 1 Theil 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann.

Zusammensetzung.

Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft; mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen, wodurch z. B. alkoholschwefelsaure Salze zerlegt werden, behandelt, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches zu erwarten war, da auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden. Zur Untersuchung der Säure wurde das Barytsalz angewandt, welches bei 200° wasserfrei dargestellt worden war, wobei es nicht zerlegt wurde; nach der bei dem benzinschwefelsauren Kupferoxyd angewandten Methode untersucht, besteht es in 100 Theilen aus:

28,29 Baryterde	=	{ 26,23 Barium	=	1 M. Sauerstoffgas,
		{ 2,96 Sauerstoff		= $\frac{2}{3}$ - Schwflg. + 6 M. Sauerstoffg.,
29,64 Schwefelsäure				= 14 - Kohlenstoffgas,
31,34 Kohlenstoff				= 10 - Wasserstoffgas,
1,84 Wasserstoff				= 3 - Sauerstoffgas.
8,87 Sauerstoff				

Diese Verbindung besteht also aus einer Verbindung von 4 Maafs Benzoësäure (Benzin, 12 Maafs Kohlenstoffgas, 12 Maafs Wasserstoffgas, und Kohlensäure, 2 Maafs Kohlenstoffgas, 4 Maafs Sauerstoffgas) mit 4 Maafs Schwefelsäure ($=\frac{2}{3}$ Maafs Schwefelgas und 6 Maafs Sauerstoffgas) und halb so viel Baryterde, als die Schwefelsäure bedarf, ein neutrales Salz zu bilden, aus welcher Verbindung 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas als Wasser sich ausgeschieden hat.

Durch sorgsames Ausfällen der Baryterde aus der Auflösung des Barytsalzes kann man sich leicht eine reine Auflösung der Säure verschaffen; man kann sie kochen, abdampfen und bis 150° und darüber erhitzen, ohne dafs sie sich zersetzt. Diese heifse Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; feuchter Luft ausgesetzt, zieht sie Wasser an und zerfließt vollständig. In trockner Luft giebt sie das Wasser wiederum ab, indem sie zu einer festen, krystallisirten Masse eintrocknet.

Die Säure kann man in zwei Verhältnissen mit den Basen vereinigen; die zweite Verbindung mit der Baryterde erhält man, wenn man die beschriebene Verbindung mit kohlensaurer Baryterde sättigt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich und reagirt neutral; wenn man die concentrirte Auflösung derselben an der Luft verdampfen läßt, erhält man sie in Krystallen, deren Form schwer zu bestimmen ist, und die an der Luft sich nicht verändern. Dieses Salz enthält bei derselben Menge Säure doppelt so viel Basis als das sauer reagirende.

Alle Basen bilden mit dieser Säure zwei Reihen von Salzen; die eine erhält man, wenn man das neutral reagirende, die andere, wenn man das sauer reagirende Ba-

Salze der
Säure.

rytsalz mit einem löslichen schwefelsauren Salze sättigt. Die Verbindungen der Kalkerde, der Strontianerde, des Bleioxyds erhält man durch directe Verbindung der Basis mit der reinen Säure. Die sauer reagirende Verbindung der Säure mit dem Kali, dem Natron, dem Eisenoxydul, dem Kobaltoxyd, dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, der Magnesia und mit anderen Basen mehr erhält man in schönen Krystallen. Das Kalisalz verwittert, und das neutral reagirende Kalisalz zerfließt in feuchter Luft; in trockner Luft erhält man es in schönen Krystallen.

Große Verwandtschaft derselben.

Die Verwandtschaft der Benzoëschwefelsäure zu den Basen ist so groß, daß sie salpetersaure Baryterde und Chlorbarium zersetzt, indem Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure frei werden und das saure Salz sich bildet.

Es steht diese Säure an Stärke der Verwandtschaft und Anzahl von Salzen, welche sie bildet, den wichtigeren vegetabilischen Säuren, z. B. der Weinsteinsäure, nicht nach.

Bittermandelöl.
Darstellung.

125. 8) Das Bittermandelöl. Aus den bitteren Mandeln gewinnt man ein flüchtiges und ein fettes Oel; durch Auspressen scheidet man das fette zuerst ab, und gewinnt dann das flüchtige, wenn man den Rückstand mit Wasser anrührt und in einer gewöhnlichen Destillirblase auf die Weise destillirt, wie ich späterhin, wenn ich die Destillation im Allgemeinen abzuhandeln habe, anführen werde. Die übergegangene Flüssigkeit bildet zwei Schichten; die untere ist das flüchtige Oel, welches schwerer als Wasser ist. Das so erhaltene rohe Oel wird mit Kalk und einem Eisenoxydulsalz geschüttelt, welche man mit etwas Wasser zu einem Brei anrührt, um dadurch die beigemengte Cyanwasserstoffsäure und Benzoësäure zu binden, und es dann destillirt; das übergegangene Oel trennt man mit einer Pipette von mit überdestillirtem Wasser, und erhitzt es bis zu seinem Kochpunkt.

Eigenschaften.

Das reine Oel ist farblos, dünnflüssig und von einem

eigenthümlichen Geruch; auf der Zunge bewirkt es ein brennendes Gefühl, auf den Organismus aber wirkt es nicht anders als andere flüchtige Oele. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,043 und kocht bei 176°. Beim freien Zutritt der Luft oder im Sauerstoffgase verwandelt es sich in Benzoësäure, indem blofs Sauerstoff absorbirt und kein anderer Körper gebildet wird; im Sonnenlichte geht diese Oxydation sehr rasch vor sich. Mit wasserfreien Alkalien in Berührung, verändert es sich nicht; kommt Wasser hinzu, so findet beim Erhitzen eine Zersetzung desselben statt, und ein benzoësaures Salz wird gebildet. Setzt man das Oel zu einer Auflösung von Kali in absolutem Alkohol, so bildet sich gleichfalls ein benzoësaures Salz; Wasserstoff wird dabei nicht entwickelt. Mengt man eine Auflösung von Oel und von Ammoniak in Alkohol mit einander, so scheidet sich bald eine Ammoniakverbindung in Krystallen aus, welche leicht löslich in Alkohol sind; verdünnt man aber die Auflösung und läfst sie längere Zeit stehen, so scheiden sich Krystalle aus, welche sehr schwer löslich in Alkohol sind. Leitet man in ein Gemenge von Wasser und diesem Oel Chlor, so wird das Wasser gleichfalls zerlegt, und es bilden sich Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure. In Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich das Bittermandelöl ohne Zersetzung.

Das Bittermandelöl besteht nach der Analyse mit Kupferoxyd aus Zusammensetzung.

79,43	=	12	Maafs	Kohlenstoffgas,
5,60	=	14	-	Wasserstoffgas,
14,97	=	2	-	Sauerstoffgas;

oder aus

4 M. Benzingas = 12 Kohlenstoffgas, 12 Wasserstoffgas,
und

4 M. Kohlenoxydgas = 2 Kohlenstoffgas, 2 Sauerstoffgas.
Hieraus folgt, dafs, wenn das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydirt wird, 2 Maafs Sauerstoff zum Bittermandelöl hinzukommen, oder die 2 Maafs Kohlenoxydgas des

Bittermandelöls sich mit 2 Maafs Sauerstoffgas zu 4 Maafs Kohlensäuregas verbinden, also zu 100 Theilen 14,97 Theile dem Gewichte nach. Man hat vergebens versucht, die Benzoësäure durch Entziehung von Sauerstoff in Bittermandelöl umzuändern.

126. An das Bittermandelöl schliessen sich folgende interessante Verbindungen an:

Chlorbenzoyl.

a) Der Chlorbenzoyl. Wenn man durch Bittermandelöl Chlor leitet, so wird Chlorwasserstoff entwickelt, bis sich die Flüssigkeit gelb färbt, und dann hört die Einwirkung des Chlors auf; ist von dem überschüssig zugeleiteten Chlor etwas absorbirt worden, so kann man es durch Kochen austreiben. Das Chlorbenzoyl ist farblos und hat ein specifisches Gewicht von 1,196; in Wasser gegossen, sinkt es unter, und damit gekocht, zersetzt es sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure, ohne dafs ein anderer Körper sich dabei bildet. Mit Auflösungen von Alkalien giebt es ein benzoësaures Salz und Chlorkalium.

Aus dieser Zerlegung folgt, dafs darin enthalten sind:

14	Maafs	Kohlenstoffgas,
10	-	Wasserstoffgas,
2	-	Sauerstoffgas,
2	-	Chlor.

Mit dieser Berechnung stimmt eine directe Untersuchung vollkommen überein.

Brombenzoyl.

b) Brombenzoyl. Bei einem Zusatz von Brom zum Oel findet dieselbe Zersetzung wie bei der Einwirkung des Chlors statt. Brombenzoyl ist eine weiche, großblättrige Masse; ein Wenig erwärmt, schmilzt es. In Alkohol und Aether löst es sich, ohne sich zu zersetzen, auf; nur durch das Verdampfen dieser Auflösungen kann man es in Krystallen erhalten. Mit Wasser übergossen, zerlegt es sich langsam, und damit lange gekocht, zersetzt es sich, ohne dafs eine andere Verbindung entsteht, in Bromwasserstoffsäure und Benzoësäure.

c)

c) Das Jodbenzoyl erhält man, wenn man Jodkalium mit Chlorbenzoyl destillirt, als eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt. Jodbenzoyl.

d) Das Schwefelbenzoyl erhält man, wenn man Chlorbenzoyl mit gepulvertem Schwefelblei mengt und destillirt, als ein gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht zersetzt, und durch Kochen mit einer Auflösung von Kali wird nur sehr langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium gebildet. Schwefelbenzoyl.

e) Das Cyanbenzoyl erhält man, wenn man Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, als ein goldgelbes Oel, indem Chlorquecksilber zurückbleibt. Mit Wasser in Berührung und noch rascher mit Wasser gekocht, giebt es Cyanwasserstoffsäure und Benzoësäure. Cyanbenzoyl.

f) Die Bittermandelölschwefelsäure ist eine Säure, welche man erhält, wenn man wasserfreie Schwefelsäure auf Bittermandelöl wirken läßt. Bittermandelölschwefelsäure.

127. 9) Das Benzoïn. Man erhält es als eine feste Masse, wenn man eine gesättigte Auflösung von Bittermandelöl in Wasser, wozu man etwas Kali hinzugesetzt hat, mehrere Tage lang stehen läßt, in feinen Nadeln, welche gelb aussehen; durch Auflösen in Alkohol, Kochen mit Kohle und Umkrystallisiren erhält man es rein und in weißen Krystallen. Es hat weder Geruch, noch Geschmack. Bei 120° schmilzt es, und beim Erkalten erstarrt es nachher zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, kocht es und destillirt unverändert über. In kaltem Wasser ist es gar nicht, in kochendem ein Wenig, und in Alkohol in größerer Menge löslich. Es wird weder von heifser concentrirter Salpetersäure, noch von einer kochenden Auflösung von Kali zersetzt. In Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe auf; wird die Auflösung erhitzt, so findet eine Zersetzung statt. Durch Brom wird diese Verbindung wie das Bittermandelöl zersetzt, bildet aber eine vom Brombenzoyl verschiedene Verbindung, welche zwar

durch Kochen mit Kaliumauflösung, Bromkalium giebt; die Säure jedoch, welche sich zugleich bildet, ist keine Benzoësäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt sie Wasserstoff, und Benzoësäure bildet sich. Obgleich das Benzoïn, durch seine Eigenschaft sowohl, als durch sein Verhalten gegen andere Substanzen, ganz verschieden vom Bittermandelöl ist, so hat man dessen ungeachtet es genau wie das Bittermandelöl zusammengesetzt gefunden. Auf Erscheinungen ähnlicher Art werde ich späterhin, insbesondere bei der Phosphorsäure, wieder zurückkommen.

Oxalobenzid (?).

128. Läßt man über schmelzendes Benzoïn Chlor streichen, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Die Verbindung, welche zurückbleibt, kann man in Alkohol auflösen, und aus der heißen Auflösung durch Erkalten rein und in gut ausgebildeten Krystallen erhalten; sie ist geruch- und geschmacklos, schwach gelb gefärbt, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, und schmilzt bei ungefähr 90°. Sie löst sich in heißer Schwefelsäure auf, und wird durch Wasser daraus niedergeschlagen; durch eine kochende Kaliumauflösung in Wasser wird sie nicht verändert. Sie besteht aus 14 Maafs Kohlenstoffgas, 10 Maafs Wasserstoffgas und 2 Maafs Sauerstoffgas, so dafs also das Chlor dem Benzoïn 2 Maafs Wasserstoffgas entzogen hat; Chlor ist nicht darin enthalten. Betrachtet man sie dem Sulfobenzid analog zusammengesetzt, so besteht sie aus einer Verbindung von Benzin (12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas) mit Oxalsäure (2 Maafs Kohlenstoffgas und 3 Maafs Sauerstoffgas), aus welcher Verbindung 2 Maafs Wassergas (2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas) ausgeschieden sind.

Kocht man sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so findet eine Zersetzung statt, bei welcher sich Benzoësäure und eine Substanz bildet, welche nicht Bittermandelöl ist, und die noch näher studirt zu werden verdient.

Chlorbenzin.

129. 10) Chlorbenzin. Am bequemsten erhält

man das Chlorbenzin, wenn man in eine große Flasche Benzol gießt und, während die Sonne darauf scheint, Chlor hineinleitet. Das Chlor wird sogleich unter Wär-
meentwicklung und Bildung von weißen Dämpfen ab-
sorbirt; nach einiger Zeit sondert sich Chlorbenzin, wel-
ches in Benzol löslich ist, aus dem Benzol in Krystallen
aus, und wenn man die Operation länger fortsetzt, wird
alles Benzol in Chlorbenzin umgeändert. In Wasser ist
das Chlorbenzin unlöslich, in Alkohol wenig und etwas
mehr in Aether löslich. Läßt man die concentrirte Auf-
lösung des Benzols in Aether an der Luft stehen, so son-
dert sich das Chlorbenzin in bestimmbarern Krystallen aus,
und bis 132° erwärmt, schmilzt es. Läßt man die flüssige
Masse erkalten, so sinkt die Temperatur bis unter 125°,
ehe sie anfängt fest zu werden. Beim Erstarren steigt sie
wieder bis 132°; bis 288° erhitzt, destillirt ein Theil davon
unverändert über, und ein Theil zersetzt sich in Chlor-
wasserstoffsäure und Chlorbenzid. Koch- und Schmelz-
punkt sind, dieser Zersetzung wegen, nicht sehr genau
anzugeben, da das Chlorbenzin im Chlorbenzid sehr
leicht löslich ist, und das Chlorbenzid bei 210° kocht.
Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Chlorbenzins
wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt, und,
da in der Verbindung nur Kohlenstoff, Wasserstoff und
Chlor enthalten war, das, was fehlte, als Chlor in Rech-
nung gebracht. Nach dieser Untersuchung besteht das
Chlorbenzin aus gleichen Maassen Kohlenstoff, Wasser-
stoff und Chlor, oder aus einem Maass Benzolgas und
3 Maass Chlor.

Darstellung.

Eigenschaften.

Zusammen-
setzung.

130. II) Das Chlorbenzid erhält man in ge-
ringer Menge bei der Bildung des Chlorbenzins, welches
man leicht davon trennen kann, indem man es in Aether
auflöst und das Chlorbenzin herauskrystallisiren läßt; in
größerer Menge bei der Destillation desselben. Wenn man
Chlorbenzin in einem langen Kolben so erhitzt, daß das
verflüchtigte Chlorbenzin sich im oberen Theile des Kol-

Chlorbenzid.

Darstellung.

bens condensirt und wieder zurückfließt, kann man, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, Chlorbenzin fast ganz in Chlorbenzid zersetzen. Sehr leicht erhält man es jedoch, wenn man Chlorbenzin mit einem Ueberschuß von Barythydrat oder Kalkerde mengt und der Destillation unterwirft; es bilden sich Wasser und ein Chlormetall, und Chlorbenzid geht über. Mit Baryterde oder Kalkerde destillirt, zersetzt sich das Chlorbenzid nicht weiter.

Eigenschaften.

Das Chlorbenzid ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von 1,457 specifischem Gewicht bei 7°. In Wasser ist sie unlöslich, aber von Alkohol, Aether, Benzin u. s. w. wird sie sehr leicht aufgelöst. Von Säuren und Alkalien wird sie nicht verändert, und eben so wenig von Brom und Chlor. Sie kocht bei 210°.

Zusammensetzung.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Chlorbenzids wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt; außerdem wurde, da das Chlorbenzin mit Barythydrat erhitzt sich vollständig in Chlorbenzid, Wasser und Chlorbarium zersetzt, und keine anderen Producte dabei entstehen, das Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, um die Chlormenge zu bestimmen. Nach dieser Untersuchung war genau die Hälfte des Chlors und Wasserstoffs bei der Destillation mit Barythydrat aus dem Chlorbenzin ausgeschieden worden.

Das specifische Gewicht des Chlorbenzingases wurde zu 6,37 gefunden. Nach diesen Untersuchungen ist

$$1 \text{ Maafs Chlorbenzid } 6,2946 = \begin{cases} 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} & = 2,5314, \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas} & = 0,1032, \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Chlorgas} & = 3,66. \end{cases}$$

Brombenzin
und
Brombenzid.

131. 12) Brombenzin und Brombenzid. Brom verhält sich ganz so wie Chlor gegen Benzin. Bei der gewöhnlichen Temperatur und ohne Einwirkung der Sonne löst es sich in Benzin auf, und kann größtentheils durch die Destillation unverändert wieder abgeschieden werden. Wenn das Sonnenlicht darauf einwirkt, bildet sich gleichfalls allmählig eine feste Verbindung, welche im Wasser

unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, jedoch weit weniger als Chlorbenzin. Erhitzt zerlegt sich diese Verbindung theilweise, indem eine flüssige Verbindung und Bromwasserstoffsäure sich bilden; diese wird theilweise gleichfalls zersetzt, wodurch Brom und Wasserstoff frei werden. Mit Kalkerde oder Barythydrat erhält man dieselbe flüssige Verbindung, welche sich durch einen sehr intensiven Geruch auszeichnet. Mit Kalkerde destillirt, verändert sich dieser Körper nicht weiter.

Aufser Bittermandelöl geben, durch Oxydation mit Salpetersäure, noch Fenchel und Anisöl Benzoësäure; sie findet sich außerdem im Benzoëharz, in der Vanille und in mehreren anderen vegetabilischen Substanzen fertig gebildet. Auf welche Weise sie in diesen Substanzen gebildet wird, hat man, so interessant es auch ist, bisher noch nicht ermittelt. Nur über ihre Bildung aus dem Zimmtöl sind Untersuchungen angestellt worden, welche ich hier anführen will, da das Zimmtöl sich dem Bittermandelöl ähnlich verhält.

132. Das reine Zimmtöl besteht aus 18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas und 2 M. Sauerstoffgas; es absorbirt rasch Sauerstoff. Die krystallisirte Säure, welche alsdann gebildet wird, besteht aus 18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas. Wenn sie sich mit Basen verbindet, so treten 2 Maafs Wassergas aus; der Sauerstoff der Basis verhält sich alsdann zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3. Vergleicht man das Zimmtöl mit dem Bittermandelöl, was die Zusammensetzung anbetrifft, so würde im Zimmtöl eine Verbindung von 4 Maafs Kohlenstoff und 4 Maafs Wasserstoff enthalten sein, statt dafs im Bittermandelöl der Kohlenwasserstoff aus 3 Maafs Kohlenstoff und 3 Maafs Wasserstoff besteht. Am klarsten geht die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme aus dem Verhalten des Aetherins zum Methylen, welches ich gleich anführen werde, hervor.

Das Zimmtöl verbindet sich, kalt mit concentrirter Sal-

Zimmtöl.

Zimmtsäure.

Verbindungen

des Zimmtöls. petersäure übergossen, zu einer krystallisirten Verbindung (=18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas +2 M. Stickstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas +2 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas), eben so mit der Chlorwasserstoffsäure (=18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas +2 M. Chlorgas, 2 M. Wasserstoffgas), und wie das Bittermandelöl mit dem Ammoniak zu einer festen Substanz (=18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas +2 M. Stickstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas). Interessant ist durch ihre Zusammensetzung die Verbindung, welche man erhält, wenn man Chlor so lange auf das Oel strömen läßt, als noch eine Zersetzung statt findet; sie besteht aus 18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas und 8 M. Chlorgas, und entspricht also der Zimmtsäure (s. 83.).

Erhitzt man Zimmtöl mit Salpetersäure, so erhält man Benzoësäure, wodurch das Oel also eine allgemeine Zersetzung erleidet.

Oel aus *Spiraea ulmaria*.

133. Dieselbe Theorie, durch welche die Zusammensetzung der Benzinverbindungen sich auf eine einfache Weise darstellen läßt, wird sich wahrscheinlich auch auf die interessanten Verbindungen, welche ein flüchtiges Oel, das man aus der *Spiraea ulmaria*, und zwar durch Destillation der Blüten dieser Pflanze mit Wasser, erhält, ausdehnen lassen. Dieses Oel besteht aus 12 M. Kohlenstoff, 12 M. Wasserstoff und 4 M. Sauerstoff. Es verbindet sich mit Basen so, dafs, wie bei den Benzinverbindungen mit Basen, 2 Maafs Wassergas sich ausscheiden. Wenn man Kalium damit erwärmt, so wird dieses Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt; die Ammoniakverbindung, die Kaliverbindung und mehrere andere krystallisiren. Erwärmt man das Oel mit nicht zu concentrirter Salpetersäure, so nimmt es Sauerstoff davon auf und bildet eine feste krystallinische Masse, eine Säure (Spiroölsäure), welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Sie besteht aus

Spiroölsäure.

12 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas und 8 M. Sauerstoffgas; mit Kali und Natron bildet sie krystallisirbare Salze. Leitet man trocknes Chlorgas zum Oel, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und eine feste krystallinische Masse bleibt zurück, welche unlöslich in Wasser ist, und dadurch auch in der Kochhitze nicht zerlegt wird; in Alkohol und Aether ist sie dagegen leicht löslich. Sie besteht aus 12 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas und 1 M. Chlorgas. Gießt man auf das Oel Brom, so erhält man unter derselben Erscheinung einen wie die Chlorverbindung ähnlich zusammengesetzten Körper mit fast denselben Eigenschaften. Eine ähnliche Jodverbindung erhält man, wenn man Jodkalium und die Chlor- oder Bromverbindung der Destillation unterwirft, wobei sich Chlor- oder Bromkalium bildet. Diese drei Verbindungen besitzen die ausgezeichnete Eigenschaft, sich mit Basen ohne Zersetzung zu verbinden. Diese Erscheinung, so wie die Art und Weise, wie wir das Oel und seine Verbindungen anzusehen haben, wird erst recht klar werden, wenn wir mehrere Körper von ähnlicher Zusammensetzung werden aufgefunden haben.

134. Chlor, Brom und Jod verhalten sich in der Art, wie sie sich mit anderen Substanzen verbinden, so ähnlich, dafs, wenn man mit einer dieser Substanzen eine Verbindung dargestellt hat, man dieselbe auch mit den beiden andern Verbindungen mit ziemlicher Gewifsheit voraussetzen kann. Am nächsten steht diesen Körpern in dieser Hinsicht das Cyan, dann der Schwefel und der Sauerstoff, und zwar so, dafs in den Verbindungen, welche sie eingehen, 1 Mfs. Chlor-, Brom-, Jod- und Cyangas $\frac{1}{2}$ Mfs. Sauerstoffgas und $\frac{1}{4}$ Mfs. Schwefelgas entsprechen. Diese Substanzen verbinden sich entweder mit einfachen Körpern, z. B. mit Metallen, in diesen Verhältnissen, oder mit zusammengesetzten Körpern, z. B. mit verschiedenen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, mit dem Benzin u. m. a., und besonders mit dem Aetherin. Höchst wahr-

Verhalten des
Oels zum
Chlor, Brom
und Jod.

Verhalten des
Chlors, Broms,
Jods, Cyans,
Schwefels und
Sauerstoffs in
diesen Verbindungen.

scheinlich ist, dafs diese Verbindungen sich mit andern Substanzen vereinigen können; eben so, wie Cyanwasserstoffsäure sich mit verschiedenen Cyanmetallen, z. B. mit Eisencyanür, verbindet, und wie Cyanmetalle, z. B. Cyanblei, welche entstehen, indem in die Stelle des Wasserstoffs der Cyanwasserstoffsäure ein Metall tritt, mit den Cyanmetallen, z. B. Eisencyanür, welche vorhin mit der Cyanwasserstoffsäure verbunden waren, sich verbinden. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es nicht unwahrscheinlich, dafs Chlorbenzoyl, Brombenzoyl u. s. w. sich dadurch bilden, dafs Benzin (12 M. Kohlenstoffgas und 12 M. Wasserstoffgas) mit einer Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, Brom u. s. w. (2 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas und 4 M. Chlorgas, Bromgas u. s. w.) sich vereinigt, und aus dieser Verbindung sich 2 Mfs. Chlor und 2 Mfs. Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure auf ähnliche Weise ausscheiden, wie bei den Sauerstoffverbindungen 2 Mfs. Wassergas. Beim Chlor kennen wir in der That eine solche Verbindung von Chlor und Kohlenoxydgas, welche ich beim Kohlenoxydgase anführen werde. Bei den übrigen Substanzen kennen wir solche Verbindungen noch nicht; auch verbindet sich Chlorkohlenoxydgas nicht direct mit dem Benzin. Das Auffinden solcher Verbindungen oder analoger Thatsachen ist für die Begründung dieser Hypothese noch zu wünschen.

Beständigkeit
dieser chemi-
schen Verbin-
dungen.

135. Mit Bestimmtheit geht aber aus der Erscheinung, welche man bei den Benzinverbindungen mit grosser Sicherheit verfolgen kann, hervor:

1) Dafs sich diese Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Säuren theils zu indifferenten Substanzen, zum Sulfobenzid, Nitrobenzid, theils zu Säuren, zur Benzinschwefelsäure, Benzinkohlensäure, vereinigt, und dafs man nicht im Stande ist, durch die gewöhnlichen Mittel die Säure von dem Kohlenwasserstoff zu trennen; so dafs, wenn man die Zusammensetzung durch die Art, wie sie gebildet worden, nicht kennen gelernt hätte, oder wenn

zufälliger Weise sich die Benzinkohlensäure mit Kalkerde bei einer erhöhten Temperatur nicht in die näheren Bestandtheile zerlegen ließe, man keine Beweise für die Art, die Zusammensetzung zu betrachten, besäße. Bilden sich nun ähnliche Verbindungen in der organisirten Natur, und enthalten sie insbesondere einen Kohlenwasserstoff, welcher sich leichter zerlegt als das Benzin, wie dieses z. B. bei Aetherin der Fall ist, so würde man solche Beweise für ihre Zusammensetzung nicht auffinden können.

2) Dafs, wenn sich eine Wasserstoffverbindung mit einer Sauerstoffverbindung vereinigt, von der einen ein Antheil Sauerstoff mit einem Antheil Wasserstoff der andern Verbindung sich zu Wasser vereinigt und ausscheidet. Wir würden uns zu denken haben, dafs, da eine chemische Verbindung, z. B. von Schwefelsäure und Benzin, dadurch, dafs die kleinsten Theile des einen, der Schwefelsäure, und des andern Körpers, des Benzins, sich an einander legen, gebildet wird, an der Stelle, wo sich diese Theile berühren, Wasserstoff des einen sich mit Sauerstoff des andern verbindet, die andern Antheile Kohle und Wasserstoff, so wie die von Schwefel und Sauerstoff, zusammen bleiben, so dafs 12 M. Kohlenstoffgas mit 10 M. Wasserstoffgas verbunden neben $\frac{1}{2}$ M. Schwefelgas mit 2 M. Sauerstoffgas verbunden liegen würden.

Ausscheidung
von Wasser
bei diesen Ver-
bindungen.

II. Das Aetherin, ölbildende Gas.

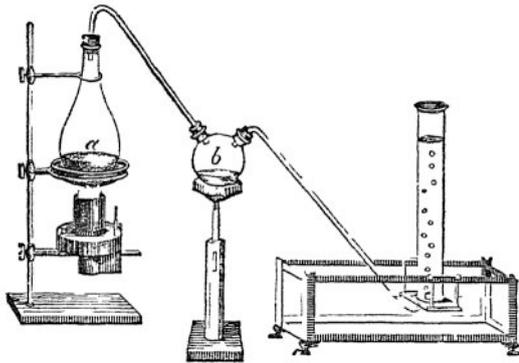
1 M. Aetheringas = 1 M. Kohlenstoffgas + 2 M. Wasserstoffgas.

136. Setzt man dem Gewichte nach zu 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure 1 Theil wasserfreien Alkohol, und erhitzt das Gemenge bis über 200°, so zerfällt 1 Theil des Alkohols (= 3 M. Wasserstoffgas, 1 M. Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas = 1 M. Aetheringas und 1 M. Wassergas) in Wasser und in eine eigenthümliche Verbindung, die man, weil sie sich mit dem Chlor zu einem ölähnlichen Körper vereinigt, ölbildendes Gas genannt hat, und jetzt, da man sie als ein Bestandtheil

Aetherin, öl-
bildendes Gas.

der Aetherarten anzusehen veranlaßt ist, Aetherin nennt. Ein anderer Theil des Alkohols wird so zersetzt, daß sich der Wasserstoff theils mit dem Sauerstoff desselben verbindet, theils mit einem Antheil Sauerstoff der Schwefelsäure zu Wasser vereinigt, indem sich Kohle ausscheidet und schweflichte Säure bildet. Die Darstellung des Aetherins kann man sehr gut in einem Kolben *a* studiren, wel-

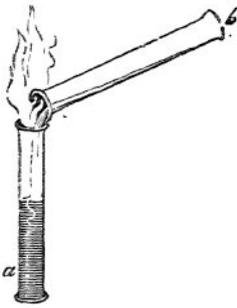
Darstellung.



chen man mit einer Spirituslampe erhitzt. In der Vorlage *b* verdichtet sich während der Entwicklung des Kohlenwasserstoffs fortdauernd Wasser, worin ein öltiger Körper, das Weinöl, zu Boden sinkt, auf welchen ich gleich nachher zurückkommen werde. In dem Cylinder fangt man das Gas auf; von der schweflichten Säure wird es gewöhnlich schon beim Durchstreichen durch's Wasser, welches davon eine große Menge auflösen kann, gereinigt. Da fortdauernd Kohlenwasserstoff und Wasser sich zugleich entwickeln, so ist es nicht die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche diese Zersetzung des Alkohols bewirkt, sondern die Schwefelsäure bewirkt nur durch Contact (s. 37.) ein Zerfallen des Alkohols in Kohlenwasserstoff und Wasser. Kleinere Quantitäten dieses Gases kann man auf diese Weise über der Spirituslampe darstellen und im Cylinder auffangen; zu einer

größeren Menge muß man einen Ofen und einen Gasbehälter anwenden *).

137. Beim Zutritt der Luft angezündet, brennt dieses Gas mit einer stark leuchtenden Flamme. Hat man



das Gas in gläsernen Cylindern aufgefangen, so gießt man sogleich, nachdem man es entzündet hat, Wasser in den Cylinder, um das Gas heraus zu treiben; vor dem Gasbehälter zündet man es nach gewöhnlicher Weise an. Bei der atmosphärischen Luft wird ausführlicher gezeigt werden, daß bei den Verbrennungsprocessen, durch die wir uns Licht verschaf-

fen, dieses Gas gebildet wird, und daß das leuchtende Vermögen des sogenannten Gaslichtes größtentheils von der größeren Quantität, die es von dieser Gasart enthält, abhängig ist.

Durch stark glühende Röhren geleitet, wird dieses Gas in Kohle, die sich absetzt, und in Wasserstoffgas zerlegt; dieselbe Zersetzung bewirkt der electriche Funke. Ein Maafs Kohlenwasserstoff giebt Kohle, die sich absetzt, und 2 Maafs Wasserstoffgas. Mengt man 2 Maafs Chlorgas und 1 Maafs Kohlenwasserstoffgas, und entzündet das Gemenge schnell, so verbinden sich Chlor und Wasserstoff mit einander, und die Kohle wird als ein

*) Mit dem Kohlenwasserstoffgas entwickelt sich zugleich, besonders wenn man mehr Alkohol angewandt hat, als ich angegeben habe, außer der schweflichten Säure noch Aether. Wenn man das Kohlenwasserstoffgas verbraucht hat, so bleibt der Aether größtentheils in dem Wasser, welches im Gasbehälter enthalten ist, aufgelöst zurück. Will man denselben Gasbehälter zu Versuchen mit Sauerstoffgas anwenden, so muß man ihn mehrere Male mit Wasser ausspülen, denn sonst mengt sich der im Wasser aufgelöste Aether mit dem Sauerstoffgase, und es entsteht ein sehr gefährliches detonirendes Gemenge.

Zusammen-
setzung.

dicker Rauch ausgeschieden. Wenn man 3 Maafs Sauerstoffgas mit 1 Maafs dieses Gases mischt, und das Gemenge verbrennen läßt, so erhält man 2 Maafs Kohlen- säure und tropfbar-flüssiges Wasser. Zu dieser Verbren- nung bedarf man einer besonderen Vorrichtung, weil, wenn das Gemenge sich auf einmal verbindet, die Ex- plosion so heftig ist, daß die stärksten Gefäße, die man gewöhnlich zu solchen Versuchen anwendet, zertrümmert werden. Man muß daher auch zu den gewöhnlichen De- tonationsversuchen, welche man mit dieser Gasart anstellt, die Cylinder, ehe man das Gemenge entzündet, mit Tü- chern umwickeln. Will man es mit atmosphärischer Luft detoniren lassen, so muß man 1 Maafs der Gasart und 15 Maafs Luft anwenden. Aus diesen Zersetzungen folgt, daß dieses Kohlenwasserstoffgas 1 Maafs Kohlenstoffgas, dessen Gewicht 0,8438 ist, und 2 Maafs Wasserstoffgas, deren Gewicht 0,1376 (2·0,0688) ist, zu 1 Maafs ver- dichtet, enthält; daraus berechnet, beträgt das specifische Gewicht desselben 0,9814. Durch directe Wagung des Gases selbst wurde es zu 0,9852 gefunden.

Schweres
Weinöl.

138. Bei der Zerlegung des Alkohols in Wasser und Kohlenwasserstoff, vermittelt Schwefelsäure, verdichtet sich mit den Wasserdämpfen in der Vorlage *b* (s. 136.) ein ölartiger Körper, das Weinöl, welchen man am besten erhält, wenn man auf $2\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure 1 Theil wasserfreien Alkohol nimmt. Man erhält ihn gleichfalls, wenn man krystallisirte weinschwefelsaure Salze so viel als möglich getrocknet der Destillation unterwirft, z. B. weinschwefelsaure Baryterde oder Kalkerde. Durch Waschen mit Wasser kann man ihn von schweflichter Säure, Schwefelsäure, Alkohol und Aether reinigen; unter der Glocke der Luftpumpe, neben einer Schaaale mit Schwe- felsäure, verdampfen die letzten anhängenden Verunrei- nigungen und das Wasser. Es ist sehr wenig in Was- ser, leichter in Alkohol und Aether löslich, hat einen ei- genthümlichen Geruch, und sein Geschmack gleicht etwas

dem der Pfeffermünze. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,133; es besteht aus:

Kohlenstoff	33,67	=	8	Maafs,
Wasserstoff	5,68	=	18	-
Sauerstoff	5,50	=	1	-
Schwefelsäure	55,15	=	4	- Schwefelsäuregas,

worin 6 Maafs Sauerstoffgas enthalten sind.

Da man Kalium mit dem gereinigten Weinöl bei der gewöhnlichen Temperatur, ohne dafs es zersetzt wird, in Berührung lassen kann, so ist kein beigemengetes Wasser darin enthalten. Legt man zu der Substanz, welche mit der Schwefelsäure verbunden ist, noch 1 Maafs Sauerstoff und 2 Maafs Wasserstoff, so hat man die Zusammensetzung des Aethers. Da man diese Verbindung nicht isoliren, auch nicht mit anderen Säuren verbunden darstellen kann, so ist es bis jetzt noch schwer, sich eine richtige Vorstellung von der Zusammensetzung des Weinöls zu machen; man hat sie als eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Aether mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff angesehen, wofür allerdings die Verbindungen des Aethers mit anderen Sauerstoffsäuren, z. B. der Essigäther, und die des Kohlenwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren, z. B. der leichte Salzäther, sprechen.

Der Destillation unterworfen, zersetzt sich diese Verbindung, so dafs sie also nur mittelst des ölbildenden Gases und Wassergases übergegangen ist. In der Flüssigkeit, woraus man sie durch Destillation gewinnt, mufs sie nur in sehr geringer Menge vorkommen, da man sie als Weinöl nicht daraus abscheiden kann.

139. Weinöl zerfällt, mit Wasser übergossen, und zwar sehr rasch, wenn es damit erwärmt wird, in Weinschwefelsäure und eine ölartige Flüssigkeit, welche sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelt; dasselbe findet statt, wenn man eine Basis darauf einwirken läfst, nur dafs sich alsdann ein weinschwefelsaures Salz bildet. Diese Zersetzung kann mit Recht zu der Vermuthung Veranlas-

Fester und
flüssiger Koh-
lenwasserstoff
aus dem
Weinöl.

sung geben, dafs das schwere Weinöl eine Auflösung der ölartigen Flüssigkeit in Weinschwefelsäure sei. Die ölartige Flüssigkeit stellt man einige Tage hindurch an einen sehr kalten Ort: es sondern sich alsdann Krystalle darin aus. Man gießt nun die Masse auf ein nasses Filtrum und wäscht sie aus; hierauf stellt man das Filtrum mit dem Trichter in ein Stöpselglas. Wenn das Filtrum trocken ist, so filtrirt die flüssige Verbindung, und die Krystalle bleiben zurück; diese destillirt man über und preßt sie so lange zwischen Papier, bis sie vollständig trocken sind. Die feste Verbindung hat keinen Geschmack, aber erwärmt hat sie einen dem Weinöl ähnlichen Geruch; sie schmilzt bei 110° und destillirt bei 260° , ohne sich zu zersetzen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol leicht, leichter noch in Aether löslich, aus welchem man sie beim Verdampfen in schönen Krystallen erhalten kann; sie hat ein specifisches Gewicht von 0,980.

Die flüssige Verbindung hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und ein specifisches Gewicht von 0,921. Sie ist durchsichtig und farblos, destillirt bei 280° , und bei -35° wird sie fest.

Beide Substanzen enthalten in 100 Theilen:

Kohle 85,71 = 1 Maafs,

Wasserstoff 14,29 = 2 -

sie sind also genau so zusammengesetzt, wie das gasförmige Aetherin.

Verbindungen
des
Aetherins.

140. Durch die Zerlegung des Alkohols erhält man Aetherin und Wasser, durch Einwirkung von Säuren auf den Alkohol Aether und Aetherinverbindungen, und durch Oxydation des Alkohols Essigsäure; den Alkohol selbst erhält man aus verschiedenen Zuckerarten, und von diesen eine Art aus dem Amidon. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Substanzen mit einander, so kann man in allen das Aetherin nachweisen, und findet sie, wenn man Aetherin darin annimmt, sehr einfach zusam-

mengesetzt; bei einigen kann man die eine oder andere Verbindung aus der einen oder anderen darstellen. Schwefelsäure und Alkohol, oder Schwefelsäure und Aether geben Weinschwefelsäure, aus welcher man beliebig Aether oder Alkohol gewinnen kann. Vermittelt Aetherin kann man jedoch keinen Alkohol und Aether, und vermittelt Alkohol keinen Zucker und kein Amidon darstellen, eben so wenig wie vermittelt Benzin Benzoësäure. Dieselben Gründe, welche uns bewogen haben, das Benzin in der Benzoësäure und den übrigen Benzinverbindungen anzunehmen, machen es wahrscheinlich, daß in diesen Verbindungen Aetherin enthalten ist, welches sich darin ganz so verhält, wie das Benzin in den entsprechenden, sich aber aus vielen, da es leichter zersetzt wird als das Benzin, nicht ausscheiden läßt, wie z. B. aus den Zuckerarten. Es würde demnach das Aetherin sich in zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden, zu Aether und zu Alkohol, in den Zuckerarten aber mit Kohlensäure und Wasser verbunden sein.

1. Alkohol.

1 Maafs Alkoholgas = 1 Maafs Aetheringas + 1 Maafs Wassergas.

141. Die berausende Eigenschaft des Weines, des Branntweins, des Bieres und verschiedener anderer Getränke rührt von einer chemischen Substanz her, welche durch Destillation sich von dem Wasser und den übrigen Substanzen, die sich in diesen Getränken befinden, trennen läßt. Man nennt diese Substanz Alkohol. Destillirt man z. B. starkes Bier in einer Retorte mit Vorlage (s. 49.), bis ein Zehntel der Flüssigkeit übergegangen ist, und setzt zu der übergegangenen Flüssigkeit ein Salz hinzu, z. B. trocknes kohlensaures Kali, welches nicht vom Alkohol, aber vom Wasser aufgelöst wird, und dadurch dem wasserhaltigen Alkohol das Wasser entzieht, so bilden sich zwei Flüssigkeiten, wovon die obere, also

Destillation
des Alkohols
aus geistigen
Getränken.

die leichtere, Alkohol, und die untere eine Auflösung des angewandten Salzes in Wasser ist. Auf diese Weise kann man leicht den Alkohol in Getränken nachweisen, und ihren Gehalt daran bestimmen. Wie der Alkohol durch den Gährungsproceß erzeugt wird, werde ich gleich nachher, und wie er bis zu dem Grad von Reinheit, wie er in dem Handel vorkommt, dargestellt wird, werde ich späterhin bei der Darstellung der Getränke weitläufig anführen. Man kann ihn käuflich so rein erhalten, daß er dem Maasse nach nur noch 10 p. C. Wasser enthält. Dieses Wasser kann man nur davon trennen, wenn man eine Substanz hinzusetzt, womit sich das Wasser chemisch verbinden kann. Am besten wendet man dazu Chlorcalcium an, welches man vorher, um alles Wasser davon auszutreiben, bis zum Schmelzen erhitzt hat. Das Chlorcalcium wird grüblich zerstoßen und mit einem gleichen Gewicht wässerigen Alkohols, welcher 90 p. C. wasserfreien Alkohol enthält, in dem Gefäße, worin man die Destillation vornehmen will, übergossen. Eine Zeit lang läßt man beide Substanzen auf einander wirken, und macht alsdann die Destillation in einem Kolben mit einem Abkühlungsapparat, wie ich ihn gleich bei der Aetherdarstellung anführen werde, wenn man kleinere Quantitäten, oder in einer Retorte mit Vorlage, wie bei der Darstellung der Salpetersäure, wenn man größere Mengen darstellen will; von dem angewandten Alkohol destillirt man die Hälfte ab. Der wasserfreie Alkohol hat ein specifisches Gewicht von 0,7947 bei 15°; ist aber der destillierte Alkohol schwerer, so muß man ihn noch einmal mit Chlorcalcium destilliren. Größere Quantitäten stellt man sehr bequem dar, wenn man in eine Destillirblase ungelöschten Kalk hineinschüttet, und darauf den concentrirtesten käuflichen Alkohol gießt. Der Kalk verbindet sich mit dem Wasser des Alkohols und löscht sich; die Wärme, welche dadurch entsteht, ist hinreichend, damit der wasserfreie Alkohol überdestillirt. Den wasser-

frei-

Wasserfreier
Alkohol.

freien Alkohol pflegt man in dem gewöhnlichen Leben absoluten Alkohol zu nennen.

142. Der wasserfreie Alkohol ist farblos und dünnflüssiger als Wasser; beim mittleren Barometerstande kocht er bei 78,41. Das specifische Gewicht des gasförmigen Alkohols hat man zu 1,6133 gefunden, und selbst bis zu einer Temperatur von -59° erkaltet, wird er nicht fest. Nach einer Untersuchung hat man ihn in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus

52,65 Kohlenstoff,
12,90 Wasserstoff,
34,45 Sauerstoff.

Berechnet man aus diesen Gewichtsmengen das specifische Gewicht des Alkoholdampfes und die Zusammensetzung dem Maafse nach, so besteht

$$1 \text{ M. Alkoholgas, } = 1,6015, \text{ aus } \begin{cases} 1 \text{ M. Kohlenstoffgas} = 0,8438 \\ 3 - \text{Wasserstoffgas} = 0,2064 = 3 \cdot 0,0688 \\ \frac{1}{2} - \text{Sauerstoffgas} = 0,5513 = \frac{1,1026}{2}. \end{cases}$$

143. Der freien Luft ausgesetzt, zieht der wasserfreie Alkohol Wasser daraus an; wird er mit Wasser gemengt, so entsteht eine Temperaturerhöhung, und die Flüssigkeiten verdichten sich. Es folgt daraus, dafs zwischen dem Alkohol und dem Wasser eine Anziehung statt finde; ob diese Anziehung von einer chemischen Verwandtschaft herrühre, oder von der Auflösung der beiden Flüssigkeiten gegen einander, hat sich noch nicht mit Bestimmtheit ermitteln lassen. Wasser und Alkohol lassen sich in jedem Verhältnifs mit einander mischen. Der Branntwein ist eine solche Auflösung, deren Werth sich nach dem Gehalt an Alkohol richtet. Da der Alkohol leichter als Wasser ist, so kann man aus dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit den Gehalt an Alkohol bestimmen. Da aber durch die Verdichtung, welche bei der Mischung von Alkohol und Wasser, und durch die Ausdehnung, welche beim Alkohol und Wasser durch die Wärme statt findet, die Bestimmung des Alkoholgehaltes,

z. B. im Branntwein, aus dem specifischen Gewichte sehr verwickelt wird, so werde ich hierauf in der Abtheilung, worin die chemische Analyse abgehandelt wird, weitläufig zurückkommen.

Verbindungen
des Alkohols.

144. Der Alkohol verbindet sich auf ähnliche Weise, wie das Wasser, mit verschiedenen Substanzen, insbesondere mit Salzen, z. B. mit Chlorcalcium, mit salpetersaurer Kalkerde. Viele Substanzen, welche im Wasser unlöslich sind, sind in Alkohol löslich, z. B. die Harze; andere, welche im Wasser löslich sind, sind im Alkohol unlöslich. Es ist in dieser Hinsicht der Alkohol ein wichtiges Mittel, um Substanzen von fremden Beimengungen zu trennen, sie rein darzustellen und krystallisiren zu lassen. Dieses Verhalten des Alkohols wird am besten bei den Substanzen, bei welchen er benutzt wird, angeführt.

Der Alkohol bietet, durch sein Verhalten gegen andere Substanzen, z. B. gegen den Sauerstoff der Luft, wodurch Essigsäure bei einer niedrigen Temperatur, oder Kohlensäure und Wasser beim Verbrennen gebildet werden, durch sein Verhalten gegen verschiedene Säuren, wodurch die Aetherarten gebildet werden, gegen Chlor, wodurch mehrere eigenthümliche Verbindungen entstehen, und gegen viele andere Substanzen, ein so mannigfaltiges Interesse dar, dafs ich häufig auf diesen Körper zurückkommen mufs, und es sogar unzweckmäfsig sein würde, alle einzelnen Fälle hier aufzuzählen.

2. Der Aether.

1 Maafs Aethergas = 2 Maafs Aetherin + 1 Maafs Wassergas.

Eigenschaften
des Aethers.

145. Der Aether ist farblos, sehr dünnflüssig bei der gewöhnlichen Temperatur, von einem eigenthümlichen Geruch und Geschmack, hat bei $12^{\circ},5$ ein specifisches Gewicht von 0,724, bei -31° fängt er an in Blättchen zu krystallisiren, und bei -44° bildet er eine feste, weisse, krystallinische Masse; unter dem mittleren Barometerdruck kocht er bei $35\frac{1}{2}^{\circ}$. Das specifische Gewicht

des Aethergases hat man zu 2,586 gefunden; nach einer genaueren Untersuchung besteht der Aether in 100 Theilen aus

65,31 Kohlenstoff,
13,33 Wasserstoff,
21,36 Sauerstoff.

Berechnet man daraus die Zusammensetzung dem Maafse nach, so erhält man:

$$1 \text{ Mfs. Aethergas} = 2,586 = \begin{cases} 2 \text{ Mfs. Kohlenstoffgas} = 2 \cdot 0,8438 = 1,6876 \\ 5 \text{ - Wasserstoffgas} = 5 \cdot 0,0688 = 0,3440 \\ \frac{1}{2} \text{ - Sauerstoffgas} = \frac{1,1026}{2} = 0,5513 \end{cases}$$

2,5829.

Die Beobachtung stimmt also mit der Berechnung so genau überein, wie man es nur bei der sorgfältigsten Bestimmung erwarten darf.

146. Der Aether wird durch die Zersetzung des Alkohols vermittelt verschiedener Säuren gebildet. Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethers mit der des Alkohols, so erhält man 1 Maafs Aethergas, wenn man von 2 Maafs Alkohol 1 Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas, also 1 Maafs Wassergas, wegnimmt.

Darstellung
des Aethers.

$$2 \text{ M. Alkohol.} = 2 \text{ M. Kohlenstoffg., } 6 \text{ M. Wasserstoffg., } 1 \text{ M. Sauerstoffg.}$$

$$\begin{array}{r} - 1 \text{ - - - - - } \frac{1}{2} \text{ - - - - -} \\ \hline 1 \text{ M. Aetherg.} = 2 \text{ M. Kohlenstoffg., } 5 \text{ M. Wasserstoffg., } \frac{1}{2} \text{ M. Sauerstoffg.} \end{array}$$

$$2 \text{ M. Alkoholg.} = 2 \cdot 1,6015 \dots \dots \dots = 3,2030$$

$$1 \text{ - Wasserstoffgas } 0,0688 + \frac{1}{2} \text{ M. Sauerstoffgas } \frac{1,1026}{2} \dots = 0,6201$$

$$1 \text{ M. Aethergas} \dots \dots \dots = 2,5829,$$

oder:

$$2 \text{ M. Alkoholg.} = 2 \text{ M. Aethering.} + 2 \text{ M. Wasserg.} = 2 \cdot 1,6015 = 3,2030$$

$$\begin{array}{r} - 1 \text{ - - - - -} \\ \hline 1 \text{ M. Aethergas} = 2 \text{ M. Aethering.} + 1 \text{ M. Wasserg.} \end{array} = 2,5829.$$

Es geben also 100 Theile Alkohol dem Gewichte nach 80,64 Aether und 19,36 Wasser.

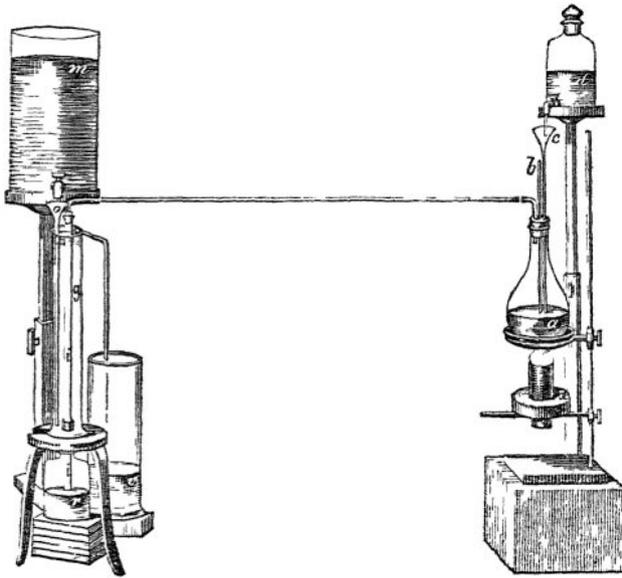
Die Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser ist nicht allein wichtig, weil dadurch der Aether gebildet wird, sondern besonders, weil sie ein Beispiel von einer eigenthümlichen chemischen Zersetzung darbietet, welche

man bei dieser Substanz sehr gut studiren kann, und welche bei der Bildung anderer sehr wichtigen Substanzen auf ähnliche Weise statt findet.

Man wendet, um die Bildung des Aethers zu untersuchen, am bequemsten einen Kolben *a* an, welchen man durch eine Lampe erhitzen und mit einem Korke, in den man drei Löcher gebohrt hat, verschliessen kann; durch das eine Loch geht ein Thermometer *b*, um die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten; durch das andere ein Rohr mit dem Trichter *c*, um aus dem Gefäße *d* fortdauernd Alkohol in den Kolben hineintröpfeln zu lassen; durch das dritte ein Rohr, woraus die Substanzen, welche sich verflüchtigen, entweichen. Das eine Ende dieses Rohres, welches in den Kolben geht, muß schief abgeschliffen sein, damit das, was sich in dem perpendicularären Theile bis zum Knie verdichtet, wieder in den Kolben heruntertröpfelt, wie diese Figur es zeigt, und nichts mechanisch mit den Dämpfen übergerissen wird. Das andere Ende dieses Rohres, welches sehr dünn und lang sein muß, steckt man mittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr *i*, welches zum Erkalten der verflüchtigten Verbindung dient. Das Rohr *i* nämlich geht durch einen mit Wasser gefüllten Cylinder *g*, dessen Boden durchbohrt ist, und worin es mittelst eines Korkes wasserdicht eingepaßt wird; das obere Ende des Rohres ragt ein Wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, daß es bis auf den Boden der größten Flasche *r* geht, in welcher man das Uebergegangene auffangen will. Das Gestell, worauf der Cylinder steht, muß doppelt so hoch sein, als die Höhe dieser Flasche beträgt, damit man die Flasche *r*, wenn sie sich gefüllt hat, bequem fortnehmen kann. Man stellt sie auf kleine Brettchen, und zwar zuerst so hoch, daß das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von Zeit zu Zeit, so wie die übergegangene Flüssigkeit zu-



nimmt, ein Brettchen weg. In den Cylinder *g* stellt man ein Rohr *o*, welches oben mit einem Trichter versehen

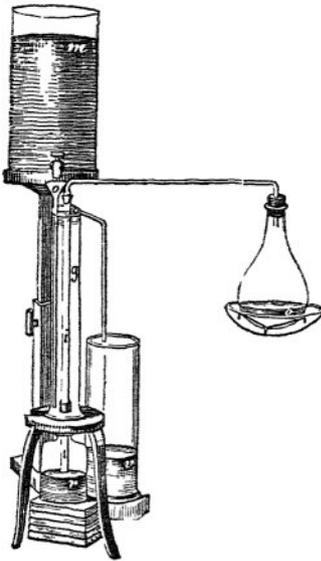


ist, hinein, in welchen man aus dem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäß *m* Wasser hineinfließen läßt; dieses Wasser fließt unten auf den Boden, und drängt das oben im Cylinder befindliche Wasser in die Höhe, welches durch ein Rohr in das Gefäß *o* abfließt. Es fließt also das kalte Wasser den von oben in das Rohr einströmenden flüchtigen Substanzen entgegen, und erkaltet sie so vollständig, daß bei der Destillation von sehr flüchtigen Substanzen, z. B. Aether oder Schwefelkohlenstoff, fast gar kein Verlust statt findet; je nachdem das Zuströmen des kalten Wassers langsamer oder geschwin- der statt finden soll, öffnet man den Hahn des Gefäßes *m* mehr oder weniger. Will man flüchtige Substanzen aus einem Gefäße in ein anderes gießen, so verschließt man es durch einen Kork



mit einem weiten, langen Rohre, welches nur ein Wenig in den Kork hineingeht. Dieses Rohr steckt man in das andere Gefäß hinein, drückt den Hals desselben auf den Kork, und kehrt sie alsdann beide rasch um.

Reinigung des
rohen Aethers.



147. Will man flüchtige Substanzen durch eine Destillation reinigen, z. B. den rohen Aether, so schüttet man ihn auf die angeführte Weise in einen Kolben *a*, welchen man in eine Schaaale mit Wasser stellt, auf deren Boden man einen Triangel von Eisen legt, damit der Kolben den Boden der Schaaale nicht berührt, weil dadurch ein Stofsen entsteht. Den Kolben verschließt man sogleich mit dem Rohre, welches mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung steht. Will man die Temperatur bei dieser

Destillation beobachten, so kann man in den Kork noch ein Loch einbohren und ein Thermometer durchstecken. Die Schaaale erwärmt man mit einer Spirituslampe.

Darstellung
des rohen
Aethers.

Fortsetzung
von 146.

148. In den Kolben *a* (s. 146.) gießt man zuerst wasserfreien Alkohol, und nachher die verdünnte Schwefelsäure, indem man den Alkohol in eine wirbelnde Bewegung bringt, um das zu starke Erhitzen der Flüssigkeit an einzelnen Punkten zu verhüten, in einem dünnen Strahl hinein; die Temperatur der Flüssigkeit steigt bis 120°. Zu 100 Theilen Schwefelsäure, welche schon 18,5 Theile Wasser enthalten, setzt man 20 Theile Wasser, also etwas mehr, als schon darin enthalten ist, und auf 100 Theile concentrirter Schwefelsäure nimmt man 50

Theile wasserfreien Alkohol. Die Flüssigkeit erwärmt man so lange, bis ihr Kochpunkt 140° beträgt, und bemerkt dann, indem man einen Streifen an zwei entgegengesetzte Seiten des Kolbens anklebt, den Stand der Flüssigkeit. Man läßt dann den Alkohol aus dem Gefäße *d* zufließen, und regulirt das Zuströmen so, daß der Kochpunkt der Flüssigkeit sich nicht verändert, indem man, wenn die Temperatur unter 140° sinkt, weniger, wenn die Temperatur steigt, mehr Alkohol zufließen läßt. Bestimmt man, wenn man 6 Unzen Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}$ Unzen Wasser und 2 Unzen Alkohol genommen hat, jedes Mal, sobald zwei Unzen übergegangen sind, das specifische Gewicht des Uebergegangenen, so ist das der ersten beiden Unzen 0,780, das der beiden folgenden 0,788, und so nimmt es allmählig zu bis 0,798, welches gewöhnlich schon bei der neunten oder zehnten Unze eintritt, und nachher bleibt es constant; das geringere specifische Gewicht der ersteren Unzen rührt davon her, daß die Schwefelsäure noch etwas mehr Wasser aufnimmt. Dieses constante specifische Gewicht ist fast genau das des angewandten Alkohols. Leitet man die Operation auf die angeführte Weise, so kann man so viel Alkohol in Aether umändern, als man will, indem die Schwefelsäure sich nicht verändert, und nur so viel von derselben fortgeht, als mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt, oder durch die dem Alkohol beigemengten fremden Bestandtheile zer setzt wird.

149. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Aether ist, welcher etwas Alkohol und Wasser, und die untere Wasser ist, welches Alkohol und Aether aufgelöst enthält; sie beträgt dem Gewichte nach gerade so viel, wie der angewandte Alkohol, wenn man sorgfältig verhütet, daß sich nichts in der Luft verflüchtigt. Wenn man das Uebergegangene in einen Kolben gießt und es in einem Wasserbade der Destillation, wie ich vorher angeführt habe, unterwirft, so

Zusammen-
setzung des ro-
hen Aethers.

kann die Temperatur bis 80° steigen, und man behält wasserhaltigen Alkohol zurück, dessen Gehalt an Alkohol man aus dem specifischen Gewichte bestimmt. Zu dem übergegangenen Aether, dessen Gewicht man bestimmt, setzt man eine geringe Quantität Wasser, welches dem Aether den Alkohol entzieht, destillirt noch einmal, und bestimmt gleichfalls den Alkoholgehalt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Nach einer Untersuchung bestand die übergegangene Flüssigkeit, welche in ziemlich großer Menge angewandt worden, aus

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Man ersieht leicht aus der Zusammenstellung des Apparates, dafs, wenn man auf einmal rasch Alkohol zuströmen läfst, Alkoholdämpfe übergehen, ohne mit der Schwefelsäure in Berührung zu kommen, und umgekehrt, dafs, wenn man weniger zutropfeln läfst, als übergeht, von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol zersetzt wird, so dafs also im ersteren Falle das Uebergegangene mehr Alkohol, im letzteren mehr Aether enthält. Vergleicht man die aus der Untersuchung erhaltenen Resultate mit der früher angeführten, berechneten Zerlegung des Alkohols, so mußte auf 65 Aether 15,4 Wasser kommen; eine genauere Uebereinstimmung kann man nicht erwarten, da der Verlust von etwas Aether nie zu vermeiden ist, und die Untersuchung selbst nur ein annäherndes Resultat geben kann. Gute Fabrikanten erhalten im Grofsen ungefähr dasselbe Verhältnifs. Bei einem verdünnten Alkohol ist natürlich die Quantität der wässrigten Schicht viel gröfser.

Verschiedene
Erscheinungen
bei der Aether-
darstellung.

150. Nimmt man 6 Unzen concentrirte Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreien Alkohol, und läfst fort-dauernd Alkohol zufliefsen, so haben die ersten 2 Unzen des übergegangenen rohen Aethers ein specifisches Gewicht von 0,768, und das constante specifische Gewicht wird erst erreicht, wenn die Schwefelsäure die vorher

angeführte Menge Wasser aufgenommen hat. Nimmt man aber umgekehrt 3 Unzen Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser, und läßt Alkohol zutropfeln, so bestehen die ersten überdestillirten 2 Unzen aus wässrigem Weingeist von 0,926, welcher kaum eine Spur von Aether enthält; die nächstfolgenden haben ein specifisches Gewicht von 0,885. Das specifische Gewicht nimmt ab, bis der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert und das Uebergegangene das specifische Gewicht des Alkohols hat. Setzt man zu einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol Wasser hinzu, so destillirt so lange Alkohol über, als noch in der Auflösung davon vorhanden ist. Durch einen Ueberschuß von Wasser wird also aller Alkohol von der Schwefelsäure getrennt, und durch Ueberschuß von Alkohol so viel Wasser, bis die Schwefelsäure etwas mehr als doppelt so viel Wasser enthält, als in der concentrirten Schwefelsäure enthalten ist. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure wasserfreien Alkohol in Ueberschuß zu, so destillirt zuerst wasserfreier Alkohol über; erst wenn die Temperatur bis 126° steigt, fangen die ersten Spuren von Aether an sich zu zeigen. Die Aetherbildung findet am stärksten zwischen 140—150° statt; bei 160° findet schon eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, doch geht noch bis 200° Aether über. Wenn man 6 Unzen Schwefelsäure und Alkohol im Ueberschuß angewandt hat, beträgt die Quantität Aether, welche zwischen 155° und 200° übergeht, kaum $\frac{1}{2}$ Unze.

151. Man hat die Aetherbildung dadurch zu erklären versucht, daß die Schwefelsäure durch ihre Verwandtschaft zum Wasser dem Alkohol die Hälfte seines Wassers entziehe. Aus dem angeführten Versuche folgt jedoch, daß Wasser fortdauernd mit dem Aether übergehe, und es versteht sich alsdann von selbst, daß die Schwefelsäure sich mit diesem Wasser eher verbindet, als mit dem im Alkohol enthaltenen Wasser, welches durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten wird, um damit eine

Theorie der
Aetherbil-
dung.

Verbindung einzugehen, die fast bei derselben Temperatur wieder aufgehoben wird. Ferner wird der Alkohol durch andere Substanzen, z. B. durch Kali oder Natron, welche viel grössere Verwandtschaft zum Wasser haben, als die angewandte diluirte Schwefelsäure, nicht in Aether umgeändert. Man kann die concentrirte Auflösung derselben in Alkohol bis über 140° erhitzen, so dafs sie die Temperatur der Aetherbildung erreicht; das Uebergewandte enthält keine Spur von Aether.

Eine erhöhte Temperatur ändert den Alkohol gleichfalls nicht in Aether um; ein Versuch, welchen man leicht anstellen kann, wenn man Alkoholdämpfe durch ein Rohr leitet, dessen Temperatur man allmählig bis zur Rothglühhitze erhöht.

152. Mengt man Schwefelsäure, selbst wenn diese noch mit eben so viel Wasser gemengt wird, als sie enthält, mit wasserfreiem Alkohol, so verbindet sich ein Antheil der Schwefelsäure mit dem Alkohol zu Weinschwefelsäure. Die krystallisirte Verbindung dieser Säure mit Kali ist so zusammengesetzt, dafs die Schwefelsäure doppelt so viel beträgt, als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, und auf 6 Maafs Sauerstoff in der Schwefelsäure 1 M. Sauerstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas und 4 M. Kohlenstoffgas kommen.

Bei der Bildung dieser Säure ist jedoch zu bemerken, dafs, wenn man auch wasserfreien Alkohol oder Aether anwendet, nie die ganze Quantität der Schwefelsäure sich in Weinschwefelsäure umändert, so dafs ein Ueberschufs von Schwefelsäure in der Flüssigkeit eine Bedingung zur Bildung dieser Säure ist.

Es ist schwer, mit Sicherheit zu bestimmen, wie man die Weinschwefelsäure anzusehen hat, ob als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelsäure, aus welcher Verbindung die Hälfte des Wassers herausgetreten ist, oder als eine Verbindung von Aether und Schwefelsäure; gegen die letztere Annahme spricht die Existenz einer Säure, welche

man erhält, wenn man wasserfreie Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether wirken läßt, und deren Salze genau so zusammengesetzt sind, als wenn sie Aether enthielten. Die Weinschwefelsäure zeigt dieselbe innige Verbindung der Bestandtheile, wie ähnliche Säuren, welche die Schwefelsäure bildet, z. B. die Benzinschwefelsäure, so daß sie durch eine Auflösung von Kali nicht zerlegt wird. In vielem Wasser aufgelöst und gekocht, zerlegt sie sich in Alkohol und Schwefelsäure. Wird ein entwässertes Salz mit einem Ueberschuß von Basis der Destillation unterworfen, so erhält man schweres Weinöl und Alkohol *); welche Zersetzung nicht allein bei $140 - 150^{\circ}$, sondern sogar noch bei 200° auf dieselbe Weise statt findet. Wird dagegen bei Gegenwart einer Säure, z. B. concentrirter überschüssiger Schwefelsäure, die Weinschwefelsäure zerlegt, so bildet sich Aether. Bei der gewöhnlichen Aetherdestillation ist es bisher noch nicht gelungen, die Bildung von Weinschwefelsäure ganz auszuschließen. Bei der Aetherbildung vermittelt Phosphorsäure und anderer Säuren bilden sich der Weinschwefelsäure ähnliche Verbindungen, und man könnte allerdings sich veranlaßt fühlen, die Aetherbildung dadurch zu erklären, daß der Alkohol sich mit der Schwefelsäure, so wie man sie in die Flüssigkeit eintröpfelt, zu Weinschwefelsäure, welche man alsdann aus Aether und Schwefelsäure zusammengesetzt sich vorstellen müßte, verbände, und Wasser ausgeschieden wird, und daß diese Säure, sobald sie die Temperatur von 140° erreicht, sich in Schwefelsäure und Aether, welcher übergeht, zerlege.

Wir haben jedoch eine Bildung von Aether, wobei eine der Weinschwefelsäure ähnliche Säure keine Rolle spielt, welche nämlich statt findet, wenn man Fluorbor

*) Ist etwas Aether im Destillat, so rührt dieses davon her, daß das weinschwefelsaure Salz nicht gehörig mit der Kalkerde gemengt war, und ein Antheil, ohne daß die Kalkerde darauf einwirken konnte, zersetzt wurde.

in wasserfreien Alkohol leitet, und darauf die Flüssigkeit destillirt.

Sehr wahrscheinlich ist es demnach, dafs auf ähnliche Weise, wie sich bei der Essigsäure noch viel bestimmter nachweisen läfst, die Schwefelsäure und andere Säuren wie eine Contactsubstanz wirken, vermöge welcher der Alkohol zwischen $140-150^{\circ}$ in Aether und Wasser zerfällt. Selbst wenn die Weinschwefelsäure eine Rolle bei der Aetherbildung spielt, so ist eine Säure als Contactsubstanz nothwendig, weil bei derselben Temperatur und unter denselben Umständen, wenn so viel Wasser gegenwärtig ist, dafs sich Alkohol bilden kann, und die Contactsubstanz eine Basis ist, sich stets Alkohol bildet. Ja es ist sogar, wie ich schon angeführt habe, bei der Bildung der Weinschwefelsäure ein Ueberschufs von Schwefelsäure nothwendig, welcher wir nur eine solche Thätigkeit zuschreiben können.

Darstellung
des Aethers im
Grofsen.

153. Je nachdem man die Aetherdarstellung im gröfseren Maafse annehmen will, vergrößert man diesen Apparat (s. 146.); man kann, wenn man mehrere Pfunde darstellen will, einen grofsen Kolben nehmen und ihn in ein Sandbad, oder besser in eine Auflösung von Chlorcalcium stellen, und dieses durch Kohlenfeuer erhitzen. Zur Gewinnung des Aethers in Fabriken wendet man am zweckmäfsigsten einen Cylinder von Blei, von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fufs Durchmesser und $1\frac{1}{2}$ Fufs Höhe, an. Diesen Cylinder, welcher oben und unten mit einem etwas convexen Deckel versehen ist, stellt man in einen passenden Kessel von Kupfer, worin man eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium giefst; der Cylinder ruht nicht auf dem Boden des Kessels selbst, sondern auf kleinen Untersätzen, so dafs man stets bequem die Flüssigkeit unter dem Cylinder bewegen kann. In ein Nebenzimmer stellt man das Faß, aus welchem man den Alkohol zufliessen lassen will, und welches man, um die Quantität des zufliessenden Alkohols beobachten zu können, auf ähnliche

Weise wie den Gasbehälter (s. 7.) mit einem Rohre versehen. Aus diesem Fasse geht ein bleiernes Rohr durch die Mauer, welches mit einem Kork in eine Oeffnung des oberen Deckels des Cylinders luftdicht eingepafst wird; das Bleirohr ist mit einem Hahne versehen, um das Zufließen reguliren zu können. In eine andere Oeffnung des Deckels ist ein Thermometer luftdicht eingepafst, um die Temperatur, welche stets zwischen $140 - 150^{\circ}$ erhalten werden muß, zu beobachten. In eine dritte Oeffnung des Deckels ist ein bleiernes Rohr, durch das die Aetherdämpfe abgeleitet werden, eingepafst, welches gleichfalls durch die Wand geht, so daß die Aetherdämpfe vermittelt eines Abkühlungsapparates, welchen ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuches beschreiben werde, in demselben Zimmer erkaltet werden, worin das Fafs mit Alkohol steht; um jede Feuergefahr zu vermeiden, ist dieses nothwendig. Der übergegangene Aether wird mit Wasser gewaschen, mit Kalk geschüttelt, und alsdann in einem hölzernen oder metallenen Gefäße, das vermittelt eines Rohres mit dem Abkühlungsapparate in Verbindung gesetzt wird, und welches man in ein anderes Gefäß stellt, worin man von Zeit zu Zeit warmes Wasser hineingießt, noch einmal überdestillirt. Der übergegangene Aether ist rein. Die Flüssigkeit, welche zurückbleibt, und das Waschwasser werden, bis aller darin noch etwa enthaltener Aether und Alkohol übergegangen sind, abdestillirt; was übergeht, wird wieder benutzt. Vermittelt dieses Apparates kann man bequem 300 Pfund Aether an einem Tage gewinnen. Von einem Pfunde Alkohol von 90 p. C. erhält man im Durchschnitt 10 Unzen, und aus 100 Theilen wasserfreiem Alkohol demnach 69 Pfund Aether.

154. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und brennt mit einer leuchtenden Flamme, welche an kalte Körper Ruß (Kohle) absetzt. Er verdampft, der Luft ausgesetzt, leicht, da er sehr flüchtig ist, und mengt sich

Eigenschaften
des Aethers.

mit ihr als Aethergas. Kommt in ein solches Gemenge ein brennender Körper, so entsteht eine heftige Detonation, indem sich Kohlenstoff und Wasserstoff des Aethergases mit dem Sauerstoffe der Luft verbinden. — Häufige Unglücksfälle sind schon durch diese Detonation veranlaßt worden, so daß man sich in dieser Hinsicht sehr in Acht zu nehmen hat.

Will man den Aether rein aufbewahren, so muß man ihn in kleine aufgeblasene, in eine Spitze ausgezogene Gefäße hineinbringen, die man zuschmilzt, sonst verdampft er theils, theils zieht er aus der Luft Sauerstoff an und bildet Essigsäure.

Der Aether löst etwas Wasser auf und ist in 9 Theilen Wassers löslich; setzt man aber mehr Aether hinzu, so schwimmt er oberhalb der Auflösung.

Alkohol und Aether mischen sich in jedem Verhältnisse. Die sogenannten Hoffmann'schen Tropfen bestehen aus 1 Theil Aether von 0,76 und 3 Theilen Alkohol von 0,83.

Spiritus sulphurico-aethereus.

Der Aether löst verschiedene Substanzen auf, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind, z. B. Kautschuck. Man kann sich daher des Aethers, wie des Alkohols, zu vielen chemischen Trennungen bedienen, auf welche ich bei den Substanzen selbst, bei welchen man sie anwendet, zurückkommen werde.

Sauren, durch Schwefelsäure, Alkohol und Aether gebildet.

155. Durch Einwirkung der Schwefelsäure und Phosphorsäure auf den Alkohol, der wasserfreien Schwefelsäure auf Alkohol und Aether, und des Kali's auf Oxaläther, entstehen verschiedene Säuren, welche, wie schon aus der angeführten Zusammensetzung der Weinschwefelsäure folgt, mit den Säuren, die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet werden, große Uebereinstimmung in der Art der Zusammensetzung und ihren Eigenschaften haben: sie reihen sich außerdem an verschiedene andere Säuren an, welche durch ihre Zusammensetzung die dieser Säuren erklären. Ich halte es daher für zweckmäßig, sie zusam-

mengestellt abzuhandeln, nachdem das, was im Allgemeinen hier davon zu wissen nothwendig ist, sich schon aus dem, was ich angeführt habe, ergibt. Die Aetherarten, welche neutrale Verbindungen sind, also eine besondere Verwandtschaft zu Basen oder Säuren haben, und sich an die bisher angeführten Verbindungen anschließen, kann ich hier abhandeln.

3. Salpeteräther.

156. Den Salpeteräther erhält man am bequemsten, wenn man in einen langen, dünnen Cylinder durch einen Trichter, welcher bis auf den Boden geht, dem Maafse nach zuerst 1 Theil wasserfreien Alkohol, oder $1\frac{1}{10}$ Theil Alkohol von 90 p. C., dann $\frac{1}{3}$ Theil Wasser, und darauf $\frac{2}{3}$ Theil rauchende Salpetersäure gießt. Wenn man das Glasrohr des Trichters recht enge wählt, so daß in demselben keine Mischung der Flüssigkeiten statt finden kann, so erhält man die drei Substanzen in drei sehr sichtlich von einander getrennten Schichten. Läßt man den Cylinder an einem kalten Orte ruhig stehen, so löst sich ganz allmählig die Säure und der Alkohol in der Wasserschicht auf, sie wirken auf einander und bilden den Salpeteräther, welcher, da er leichter als Wasser ist, im Wasser in die Höhe steigt, so daß stets neuer Alkohol zur Salpetersäure kommen kann. Nach einer oder zwei Wochen ist die Einwirkung vollendet, und man hat im Cylinder zwei Schichten, wovon die obere der Aether ist. Durch sehr vorsichtiges Schütteln kann man die Operation etwas beschleunigen, doch geschieht dieses stets mit Gefahr, weil, wenn zu viel Salpetersäure und Alkohol mit einander in Berührung kommen, eine so heftige Einwirkung statt findet, daß die Flüssigkeit aus den Gefäßen heraus geworfen wird. Wegen dieser heftigen Einwirkung ist auch eine andere Darstellungsmethode, nämlich entweder Alkohol, Schwefelsäure und geschmolzenen Salpeter, oder verdünnte Salpetersäure mit Alkohol zu destilliren, weniger vortheilhaft. Will man

Salpeteräther.
Darstellung.

größere Mengen davon darstellen, so nimmt man mehrere Cylinder; die Cylinder verschließt man, da der Aether sehr flüchtig ist, mit einem Kork, worin sich ein Rohr mit einer engen Oeffnung befindet. Den Aether trennt man mit einer Kautschuckpipette oder einem Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit, und schüttelt ihn mit einer sehr verdünnten Auflösung von Kali in Wasser, bis er das Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Zusammen-
setzung.

Den Salpeteräther, wenn man ihn vorsichtig bei einer niedrigen Temperatur überdestillirt, erhält man farblos, von 0,886 specifischem Gewichte bei 4°, und von eigenthümlichem süßen, stechenden Geschmack; er riecht den Borsdorfer Aepfeln ähnlich und kocht bei 21°. Er besteht aus 2 M. Stickstoffgas und 3 M. Sauerstoffgas (salpetriche Säure), und aus 1 M. Sauerstoffgas, 4 M. Kohlenstoffgas und 10 M. Wasserstoffgas, oder 2 M. Wassergas und 4 M. Aetheringas (2 M. Aethergas). Das specifische Gewicht des gasförmigen Salpeteräthers beträgt 2,627; 1 Maafs dieses Gases enthält also $\frac{1}{2}$ Maafs Aethergas. Beim Zutritt der Luft wird er sauer, besonders wenn Wasser oder Kali gegenwärtig ist, wobei sich eine Säure bildet, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Eigenschaften.

*Spiritus ni-
trico-aethe-
reus.*

Eine Auflösung von Salpeteräther in Weingeist, die man am zweckmäfsigsten bereitet, wenn man zu 8 Theilen wasserfreiem Alkohol 1 Theil reinen Salpeteräther setzt, wird als Arzneimittel angewandt.

4. Oxaläther.

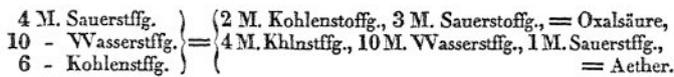
Oxaläther.
Darstellung.

157. Den Oxaläther stellt man am reinsten und leichtesten dar, wenn man einen Theil Oxalsäure, welche man an einem warmen Orte fatesciren läßt, wodurch sie $\frac{2}{3}$ Theile ihres Wassergehaltes verliert, und 6 Theile wasserfreien Alkohol in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus man einen Thermometer steckt, so lange destillirt, bis die Flüssigkeit 140° zeigt; dann setzt man

man noch einmal eben so viel Alkohol hinzu, und destillirt, bis die Flüssigkeit 160° zeigt. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche größtentheils aus Oxaläther besteht, schüttelt man mit Wasser, welches die freie Oxalsäure auflöst. Den Aether, welcher vom Wasser nur wenig aufgelöst wird, schüttelt man mehrere Male mit Wasser, bis dieses nur noch wenig Oxalsäure aufnimmt; dann versetzt man ihn mit Bleioxyd und destillirt ihn. Die Flüssigkeit, welche nach 180° übergeht, ist reiner Oxaläther; 2 Theile Oxalsäure geben 1 Theil Aether.

Der Oxaläther ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit Eigenschaften. von aromatischem Geruch und einem angenehm bitterlichen Geschmack; sein specifisches Gewicht beträgt 1,093. Er ist wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen im Alkohol löslich.

Er besteht aus



Zusammen-
setzung.

Das spec. Gewicht desselben im gasförmigen Zustande beträgt 5,078; es ist demnach in einem Maafs Oxaläthergas 1 Maafs Aethergas enthalten. Mit einer Auflösung von Kali in Wasser in Berührung, zersetzt er sich in Oxalsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und Alkohol; kann aus der Luft ganz allmählig Wasser zutreten, so scheidet sich Oxaläther in Krystallen aus, wahrscheinlich das erste Hydrat. Setzt man zu einer Auflösung von Oxaläther in Alkohol von einer Auflösung von Kali in Alkohol nur halb so viel hinzu, als zur Zersetzung des Aethers nothwendig ist, so verbindet sich mit dem Kali eine eigenthümliche Säure, die Aetheroxalsäure, welcher ich späterhin erwähnen werde. Setzt man eine Auflösung von Ammoniak hinzu, so bilden sich zwei Verbindungen, auf welche ich gleich nachher zurückkommen werde, nämlich das Aetheroxamid und das Oxamid.

Zersetzung.

5. Essigäther.

Essigäther. 158. Destillirt man gleiche Theile wasserfreien Alkohol und Essigsäure, welche man so concentrirt als möglich anwendet, so erhält man, wenn man das Uebergegangene von Zeit zu Zeit zurückgießt, Essigäther; viel rascher bildet er sich, wenn man 10 bis 15 p. C. Schwefelsäure zusetzt. Am zweckmäßigsten erhält man ihn, wenn man 10 Theile wasserfreies essigsäures Natron, oder 20 Theile wasserfreies essigsäures Bleioxyd mit 7 Theilen Schwefelsäure und 8 Theilen Alkohol destillirt, wozu man einen Apparat benutzt, wie man ihn anwendet, um mehrere Pfund Aether darzustellen (s. 153.). Die übergegangene Flüssigkeit versetzt man so lange mit kohlen-saurem Natron, bis sie nicht mehr sauer reagirt; die Flüssigkeit, welche über der wässerigten Auflösung steht, gießt man auf Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium, welches man so oft wiederholt, bis das Chlorcalcium nicht mehr feucht wird, und destillirt sie alsdann in einem ähnlichen Apparate, wie zur Aetherdestillation (s. 134.) angewandt wird.

Zusammen-
setzung.

Der Essigäther besteht aus 8 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas, oder aus 3 M. Sauerstoffgas, 4 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas (Essigsäure), und aus 4 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas (= 4 M. Aetheringas und 2 M. Wassergas [Aether]).

Das specifische Gewicht des gasförmigen Essigäthers ist 3,0634; in 1 Maafs desselben ist also $\frac{1}{2}$ Maafs Aethergas enthalten.

Mit einer Auflösung von Kali digerirt, zerlegt er sich vollständig in Essigsäure und Alkohol. Mit Schwefelsäure erhitzt, bildet sich Aether, mit Salzsäure Salzäther, und mit Salpetersäure Salpeteräther, indem Essigsäure ausgeschieden wird. An der Luft wird er nicht sauer. Gießt man den reinen Essigäther auf Chlorcalcium, so verbindet er sich damit zu einer krystallinischen

Masse, aus welcher durch einen Zusatz von wenig Wasser der Essigäther wieder ausgeschieden wird.

Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von 0,89 specifischem Gewicht, und von angenehm saurem, ätherischem Geruch, kocht bei 74° und ist in 7 Theilen Wassers löslich. Er wird als Arzneimittel angewandt.

6. Ameisenäther.

159. Wenn man gleiche Theile wasserfreien Alkohol und concentrirte Ameisensäure vollständig, und das Uebergegangene wieder bis zur Hälfte überdestillirt, so scheidet sich, wenn man zu dem Uebergegangenen, um die Säure wegzunehmen, eine verdünnte Kalialösung zusetzt, der Ameisenäther ab; wenn man ihn eine Zeit lang mit Chlorcalcium stehen läßt, so wird ihm alles Wasser dadurch entzogen.

Der Ameisenäther ist farblos; er riecht und schmeckt nach Pflirsichkernen. Sein spec. Gewicht ist 0,916, und sein Kochpunkt ist 56°. Er ist in 9 Theilen Wassers, und, wie der Essigäther, in allen Verhältnissen im Alkohol löslich. Die Auflösung desselben in Wasser zersetzt sich nach einiger Zeit in Alkohol und Ameisensäure; er ist dem Essigäther ähnlich zusammengesetzt. Das spec. Gewicht des Ameisenäthergases ist 2,57; es enthält $\frac{1}{2}$ M. Aethergas.

7. Citronenäther.

160. Destillirt man 1 Theil Citronensäure mit 8 Theilen wasserfreiem Alkohol, bis die Temperatur 180° beträgt, gießt den Alkohol wieder zurück und destillirt, bis die Temperatur 190° beträgt, und setzt dann zum Rückstand Wasser hinzu, so fällt der Citronenäther zu Boden; durch Schütteln mit Wasser, worin etwas Ammoniak aufgelöst ist, kann man ihn von der anhängenden Säure reinigen. Der Citronenäther ist schwerer als Wasser, läßt sich, ohne zersetzt zu werden, nicht de-

Ameisenäther.
Darstellung.

Citronenäther.
Darstellung.

Eigenschaften.

stilliren, ist geruchlos, und in Wasser wenig, aber in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Von einer Kaliauflösung wird er zerlegt und giebt Alkohol, wie die andern Aetherarten.

Aepfeläther. Auf ähnliche Weise, wie der Citronenäther, wird auch der Aepfeläther (Aepfelsäure und Aether), welcher jedoch noch zu wenig untersucht ist, als dafs ich ihn hier anführen könnte, dargestellt.

Weinäther. Noch weniger ist der Weinäther (Weinsäure und Aether) untersucht, so dafs selbst die Existenz desselben noch nicht mit Sicherheit ausgemacht ist.

8. Benzoëäther.

Benzoëäther. 161. Destillirt man 4 Theile wasserfreien Alkohol, Darstellung. 2 Theile Benzoësäure und 1 Theil concentrirte Salzsäure,

bis die Temperatur bis 180° steigt, gieft das Uebergegangene zurück und destillirt, bis man dieselbe Temperatur erreicht hat, und wiederholt diese Operation einige Male, so erhält man, wenn man den Rückstand mit Wasser schüttelt, und den abgegossenen Aether mit Bleioxyd bis 209° erhitzt, bei welcher Temperatur er kocht, diesen Aether rein. Er destillirt unverändert über, ist farblos, flüssig, von eigenthümlichem Geruch und stechendem Geschmack; sein spec. Gewicht beträgt 1,05. In kaltem Wasser ist er unlöslich, in warmem Wasser wenig, aber in Alkohol in jedem Verhältnifs löslich. Mit einer Kaliauflösung in Berührung, zersetzt er sich nach einiger Zeit in Alkohol und Benzoësäure, welche sich mit dem Kali verbindet. Durch rauchende Salpetersäure wird er nicht zersetzt.

Zusammensetzung. Der Benzoëäther besteht aus 18 M. Kohlenstoffgas, 20 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas, oder aus 14 M. Kohlenstoffgas, 12 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas (Benzoësäure), und aus 4 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas (Aether), aus welcher Verbindung 2 M. Wassergas sich ausgeschieden haben. Das specifische Gewicht dieses Gases im gasför-

migen Zustande beträgt 5,24; 1 Maafs desselben enthält demnach $\frac{1}{2}$ Maafs Aethergas.

162. Dieser Aether bildet sich noch auf eine recht interessante Weise. Setzt man Chlorbenzoyl (=14 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas und 2 M. Chlorgas) zu Alkohol, womit es sich in allen Verhältnissen mischen läßt, so erwärmt sich die Flüssigkeit und fängt bald an zu kochen, indem Chlorwasserstoffsäure in Dämpfen entweicht; gießt man, wenn diese Erscheinungen aufgehört haben, Wasser hinzu, so fällt Benzoëäther als ein ölartiger Körper zu Boden. In die Stelle von 2 M. Chlorgas sind also 2 M. Aethergas getreten, indem von 2 M. Wassergas, welche mit diesem Aether zu Alkohol verbunden waren, 2 M. Wasserstoffgas sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffgas verbunden haben, und 1 M. Sauerstoffgas mit den übrigen Bestandtheilen den Benzoëäther bildet.

Darstellung
aus Chlorben-
zoyl und Al-
kohol.

9. Bernsteinäther.

163. Diesen Aether gewinnt man ganz auf dieselbe Weise, wie den Benzoëäther, indem man statt Benzoësäure Bernsteinsäure anwendet, und bildet sich, wenn man Alkohol mit Bernsteinsäure destillirt. Er kocht bei 210° ; sein spec. Gewicht beträgt 1,036. Er besteht aus 8 M. Kohlenstoffgas, 14 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas, oder aus 4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas (Bernsteinsäure), und 4 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas (Aether). Das specifische Gewicht seines Gases hat man zu 6,2 gefunden; in einem Maasse desselben wäre demnach $\frac{1}{2}$ Maafs Aethergas enthalten.

Bernstein-
äther.
Darstellung.

Zusammen-
setzung.

Auf eine interessante Verbindung von Cyansäure, Alkohol und Wasser, welche man Cyanäther genannt hat, obgleich sie in ihrer Zusammensetzung wesentlich von den Aetherarten verschieden ist, werde ich bei der Cyansäure zurückkommen.

164. Eine andere Verbindung muß hier erwähnt Chlorkohlen-

oxydalkoholid. werden, welche man erhält, wenn man in einen Ballon, der mit Chlorkohlenoxydgas (1 M. Chlorkohlenoxydgas = 1 M. Chlorgas, $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas) gefüllt ist, Alkohol treten läßt. Gießt man Wasser hinein, wenn die Einwirkung vollendet ist, so sondert sich die Verbindung als ein schwerer, ölarziger Körper aus; das Wasser enthält Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Sein spezifisches Gewicht ist 1,033, und er kocht bei 94°. Das spezifische Gewicht seines Dampfes beträgt 3,76. Nach einer genauen Untersuchung enthält 1 Maafs dieses Körpers in gasförmigem Zustande $\frac{1}{2}$ M. Chlorg., 1 M. Sauerstoffg., $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffg., $1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffg.

Ein Maafs Alkohol verbindet sich demnach mit einem Maafs Chlorkohlenoxydgas bei der Bildung dieses Körpers, aus welcher Verbindung $\frac{1}{2}$ Maafs Chlor mit $\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure sich ausscheiden.

Zusammensetzung.

1 M. Chlorgas, $\frac{1}{2}$ M. Kohlnstoffg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg. = 1 M. Kohlenoxydg.,
 + 3 - Wasserstoffg., 1 M. Kohlnstoffg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg. = 1 - Alkohol,
 - $\frac{1}{2}$ - Chlorgas, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas = 1 - Chlorwasserstoffg.,
 $\frac{1}{2}$ M. Chlorg., 1 M. Sauerstoffg., $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffg., $1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffg.

Ich habe schon früher angeführt, daß das Chlorbenzoyl angesehen werden kann, als entstanden aus 1 M. Benzingas (3 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas) und 1 M. Chlorkohlenoxydgas (1 M. Chlorgas, $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas), aus welcher Verbindung 1 M. Chlorwasserstoffsäure (= $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas) ausgetreten sei. Es verhält sich folglich das Chlorbenzoyl zum Benzin, wie diese Verbindung zum Alkohol. Würde dieser Körper sich mit Wasser zerlegen, wie das Chlorbenzoyl, so würde man 1 M. Chlorwasserstoffgas erhalten, und eine Verbindung von $1\frac{1}{4}$ M. Sauerstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas = 1 M. Kohlensäuregas (= $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) + $\frac{1}{2}$ M. Aethergas (= 1 M. Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas). Diese Zusammensetzung entspricht einer Zuckerart, welche ich gleich anführen werde.

10. Salzäther.

1 M. Salzäthergas = 1 M. Chlorwasserstoffgas + 1 M. Aetheringas.

165. Zur Darstellung des Salzäthers, welchen man, Leichter Salzäther.
zum Unterschiede von einer andern Verbindung, die ich Darstellung.
bei der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol anfüh-
ren werde, leichten Salzäther genannt hat, wendet man
denselben Apparat, wie zur Darstellung des Aethers, an;
man mengt nämlich entweder gleiche Theile concentrirte
Salzsäure und wasserfreien Alkohol, oder leitet in Alko-
hol, welchen man sehr kalt hält, Chlorwasserstoffgas so
lange hinein, als noch etwas absorbirt wird, und gießt
dieses Gemenge in den Kolben, welchen man in ein Was-
serbad stellt. Aus dem Kolben geht zuerst ein Rohr in
eine Flasche (s. 93.) bis unter das Wasser, welches darin
enthalten ist, und vermittelt eines anderen Rohres steht
diese Flasche mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung
(s. 146.). Bei gelinder Wärme destillirt man die Flüssig-
keit. Alkohol und Säure, welche mit dem Aether überge-
hen, werden vom Wasser, welches man bei einer Tempe-
ratur von ungefähr 30° erhält, aufgelöst, und der Aether
entweicht; bei 15° kann man ihn als Gas unter Glocken
über Wasser auffangen. Man muß deswegen den Ab-
kühlungsapparat mit Schnee oder Eis füllen, und eben so
das Gefäß, in welches er hineintröpfelt. Der Salzäther
wird mit einer verdünnten Kalialösung gewaschen, bis er
nicht mehr sauer ist, und dann, wie der Aether (s. 147),
noch einmal überdestillirt, unter sorgfältiger Abkühlung.

Der leichte Salzäther ist farblos, von scharfem Ge- Eigenschaften.
schmack, gewürzhaftem Geruch, und kocht bei 12°,5; sein
specifisches Gewicht ist 0,84. Er ist in 50 Theilen Was-
sers und in allen Verhältnissen in Alkohol löslich. Man
kann ihn in gut verschlossenen oder zugeblasenen Glas-
gefäßen aufbewahren.

Von den Alkalien wird er langsam zerlegt, indem Zusammen-
sich ein Chlormetall und Alkohol bildet; durch ein dun- setzung.
kelglühendes Rohr geleitet, zerfällt er in gleiche Maafse

Aetheringas und Chlorwasserstoffgas. Dieselbe Zusammensetzung findet man auch durch andere Zerlegungsmethoden. Sein spec. Gewicht beträgt 2,236 (= 1 M. Aetheringas 0,9804 und 1 M. Chlorwasserstoffgas 1,256).

Bromwasser-
stoffäther.

166. Bromwasserstoffäther erhält man, wenn zu 40 Theilen Alkohol von 0,84 specifischem Gewicht 1 Theil Phosphor setzt, und dazu 7 bis 8 Theile Brom tröpfelt; es bildet sich Phosphorbrom, welches sich in phosphorichte Säure und Bromwasserstoffsäure zerlegt, die bei der Destillation mit dem Aetherin des Alkohols sich verbindet. Durch Wasser trennt man den Alkohol, durch eine schwache alkalische Lösung die Säure. Dieser Aether ist sehr flüchtig, schwerer als Wasser, farblos, von ätherischem Geruch, und in Alkohol in jedem Verhältnifs löslich; er läßt sich unzersetzt unter Wasser aufbewahren.

Jodwasser-
stoffäther.

167. Jodwasserstoffäther bildet sich, wenn man 5 Theile Jodphosphor mit 2 Theilen Alkohol von 0,841 übergießt und bei gelinder Wärme destillirt. Durch Wasser scheidet man den Aether ab. Er ist farblos und von ätherischem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,92, und er kocht bei 64°,8.

Von Alkalien wird er nur unbedeutend zersetzt, und an der Luft wird er etwas roth. Das spec. Gewicht seines Gases beträgt 5,4; ein Maafs desselben enthält demnach ein Maafs Aetherin und ein Maafs Jodwasserstoff.

Schwefelwas-
serstoffäther.

168. Reibt man Schwefelkalium, welches man durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle erhält, mit Oxaläther zusammen, und destillirt das Gemenge, schüttelt das Destillat mit Kali, um den dabei vorhandenen Oxaläther wegzunehmen, und destillirt es über Chlorcalcium, so erhält man eine ätherische Flüssigkeit, welche intensiv nach *Asa foetida* riecht, in Wasser nur wenig, und in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich ist; sie ist Schwefelwasserstoffäther. Destillirt man weinschwefelsauren Baryt mit schwefelwasserstoffsäures Schwefelbarium, so erhält man eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit diesem Aether, welche sich zum Schwefelwas-

serstoffäther wie die Aetheroxalsäure zum Oxaläther verhält; bei den Säuren werde ich darauf zurückkommen.

169. Destillirt man weinschwefelsauren Baryt mit Cyankalium, so erhält man eine farblose, ätherische Flüssigkeit, welche stark nach Knoblauch riecht, giftig ist, wenig löslich in Wasser, aber in Alkohol in jedem Verhältniß; sie kocht bei 82° , und ihr spec. Gew. ist 0,787. 1 M. dieses Aethers im gasförmigen Zustande besteht aus 1 M. Cyanwasserstoffgas und 1 M. Aetheringas.

Cyanwasserstoffäther.

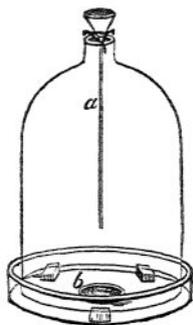
Eine Verbindung des Aethers mit Schwefelkohlenstoff, welche eine Säure ist, werde ich bei den Säuren erwähnen.

11. Die Essigsäure.

170. Die Essigsäure wird späterhin bei den Säuren, unter denen sie zu den wichtigsten gehört, weitläufig abgehandelt werden; hier darf sie nur in ihrer Beziehung zum Alkohol erwähnt werden. Sie wird, mit Ausnahme des Holzessigs, durch Oxydation des Alkohols gewonnen. Reiner Alkohol in concentrirtem oder verdünntem Zustande der Luft ausgesetzt, verbindet sich nicht mit dem Sauerstoff der Luft. Man muß eine Contactsubstanz anwenden, deren Wirkung man, da sie auf eine Weise statt findet, die für das Studium dieser Klasse von Erscheinungen besonders günstig ist, bei dieser Verbindung sehr gut studiren kann. Als Contactsubstanz kann man nämlich

Essigsäure.

poröses Platina, oder ein sogenanntes Gährungsmittel anwenden.



171. Das fein vertheilte Platina erhält man, wenn man eine Auflösung von Chlorplatina mit Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelplatina der Luft aussetzt, wodurch der Schwefel oxydirt wird. Wird der Rückstand ausgewaschen, so bleibt das Platina fast ganz rein zurück; dieses Platina legt man in eine kleine Schale *b*, welche man auf

Darstellung der Essigsäure vermittelt Platinamohr.

einen Teller stellt. In den Tubulus der Glocke stellt man einen Trichter, dessen unteres Ende *a* sehr dünn ausgezogen ist, so daß der Alkohol, welchen man in den Trichter gießt, nur sehr langsam auf das Platina heruntertröpfelt; die Glocke steht auf kleinen Unterlagen, so daß die atmosphärische Luft Zutritt hat. Die sich fort-dauernd bildende Essigsäure rinnt nun an den Wänden der Glocke herunter und kann leicht aufgefangen werden. Durch Versuche, welche man in einem verschlossenen Gefäß anstellen kann, findet man, daß sich der Alkohol hauptsächlich in Essigsäure umändert, ohne Kohlensäure zu bilden. Man kann diesen Versuch auch so anstellen, daß man auf den Boden einer platten Schaal eine dünne Schicht Alkohol gießt, mehrere Uhrgläser mit fein vertheiltem Platina, welches man mit Alkohol anfeuchtet, hineinsetzt, und darüber eine Glocke stellt; bei gehörigem Zutritt der Luft ändert sich nun in einigen Tagen der Alkohol hauptsächlich in Essigsäure um, welchem jedoch außerdem noch drei andere Substanzen, die ich gleich nachher erwähnen werde, beigemischt sind.

Vermittelt
eines Gäh-
rungsmittels.

172. Dasselbe allmähliche Oxydiren, welches das Platina bewirkt, bringen die sogenannten Gährungsstoffe oder Fermente hervor, nur daß die Oxydation bei einer noch niedrigeren Temperatur, nämlich zwischen 30 bis 40°, vor sich geht. Die wirksamsten Gährungsmittel sind die Substanzen, welche vegetabilisches Eiweiß oder Kleber enthalten, z. B. der ausgepresste Saft der Runkelrüben oder Erdäpfel (*helianthus tuberosus*), eine Auflösung von Rohrzucker, schwaches Bier etc.; aber auch viele andere stickstoffhaltige Verbindungen können dazu angewandt werden. Hat einmal der Gährungsproceß angefangen, so ist selbst die Essigsäure ein kräftiges Beförderungsmittel desselben. Der Alkohol selbst darf dabei nicht im concentrirten Zustande angewandt werden; man muß 1 Th. Alkohol mit 8—9 Theilen Wassers verdünnen. Da die Essigsäurebildung in einer Oxydation des Alko-

hols durch den Sauerstoff der Luft besteht, so muß man bei der nöthigen Temperatur so viel Berührungspunkte als möglich zwischen dem Alkohol und der Luft hervorbringen. Dieses bewirkt man am besten, wenn man ein Fafs mit Hobelspänen füllt, unten an der Seite des Fasses einige Löcher bohrt, so daß, wenn man verdünnten Alkohol mit Ferment versetzt und oben in das Fafs gießt, er allmählig durch die Hobelspäne heruntertröpfelt, sich oxydirt, und durch die Wärme einen Luftzug hervorbringt, wodurch eine beständige Erneuerung der Luft im Fasse statt findet.

173. Bindet man die Essigsäure an eine Basis, an Bleioxyd z. B., und destillirt das durch Erwärmung entwässerte Salz mit der nöthigen Menge concentrirter Schwefelsäure, so erhält man die Essigsäure im concentrirtesten Zustande; sie wird bei einer Temperatur von 16° fest. Die Krystalle bestehen aus:

Zusammensetzung der Essigsäure.

4 Maafs Kohlenstoffgas, 8 Maafs Wasserstoffgas, 4 Maafs Sauerstoffgas.

Verbindet man diese Säure mit Basen, und erwärmt die Salze so lange, bis sie kein Wasser mehr enthalten, so besteht die Säure, welche mit der Basis verbunden ist, aus:

4 Maafs Kohlenstoffgas, 6 Maafs Wasserstoffgas, 3 Maafs Sauerstoffgas.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der Essigsäure, wenn sie sich mit Basen verbindet, dasselbe statt findet, was bei der Benzinschwefelsäure und Benzoëssäure der Fall ist, nämlich daß 1 M. Sauerstoff und 2 M. Wasserstoff als Wasser aus der Verbindung austreten; dennoch wäre die krystallisirte Säure die eigentliche Säure, welche aus 4 M. Aetheringas und 4 M. Sauerstoffgas besteht. Bei der Oxydation des Alkohols verbindet sich also, indem das Wasser desselben sich ausscheidet, 1 M. Aetheringas mit dem Sauerstoff der Luft.

174. Die Oxydation des Alkohols mittelst porösen Platina's ist das schönste Beispiel einer Contactsubstanz; mittelst derselben Quantität Platina kann man

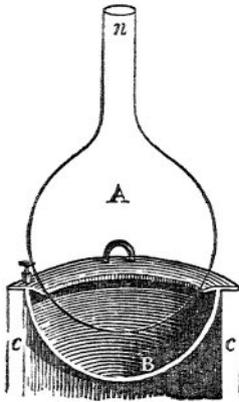
Verbindung mittelst Contactsubstanzen.

jede beliebige Quantität Alkohol und Sauerstoff mit einander verbinden, ohne dafs das Platina dabei irgend eine Veränderung erleidet oder irgend eine Verbindung eingeht. Wie das Platina verhält sich nun auch das Gährungsmittel, welches gleichfalls nur in geringer Quantität angewandt zu werden braucht, und von dem man gleichfalls anzunehmen hat, dafs es sich, damit die Essigbildung statt finde, weder verändere, noch dabei eine chemische Verbindung eingehe.

12. Sauerstoffäther (Aldehyd).

Sauerstoff-
äther (Alde-
hyd).
Darstellung.

175. Der Sauerstoffäther bildet sich durch eine Oxydation des Alkohols und Aethers auf mannigfaltige Weise. Am bequemsten erhält man ihn, wenn man 1 Theil Weingeist von 80 p. C., $1\frac{1}{2}$ Theile Mangansuperoxyd, $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure und 1 Theil Wasser der Destillation unterwirft. Man nimmt dazu einen geräumigen Kolben, wel-



chen man in ein Wasserbad stellt, und bringt diesen mit dem Abkühlungsapparat, welcher bei der Aetherdestillation angeführt ist, in Verbindung. Im Beginn steigt die Masse etwas; durch Nachgießen von kaltem Wasser in's Wasserbad kann man aber das Uebersteigen leicht verhüten, und die Masse kocht bald ruhig. Diese Operation setzt man so lange fort, als noch etwas übergeht. Das Uebergegangene gießt man in einen Kolben auf ungefähr die dop-

pelte Menge gepulverten Chlorcalciums, läßt es damit eine Zeit lang stehen und destillirt es, wie bei der Rectification des Aethers im Wasserbade, bis die Hälfte der angewandten Flüssigkeit übergegangen ist; zu dieser setzt man allmählig Aether, welchen man mit Ammoniakgas ge-

sättigt hat, hinzu. Der Sauerstoffäther sondert sich, mit Ammoniak verbunden, krystallinisch aus. Diese Verbindung löst man in der gleichen Menge Wassers in einem Kolben auf, setzt $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure, welche man mit 2 Theilen Wassers verdünnt hat, hinzu, und destillirt sie im Wasserbade wie bei der Rectification, bis das Wasser kocht. Das Uebergegangene schüttet man wieder in einen Kolben, worin man Chlorcalcium in Stücken geschüttet hatte, und destillirt es; das Destillat destillirt man noch einmal mit Chlorcalcium. Da die reine Substanz bei $21^{\circ},8$ kocht, so steigert man die Wärme im Wasserbade nur bis auf 30° ; in den Abkühlungsapparat muſs man Eis legen, eben so um das Gefäſs, in welches die Flüssigkeit hineintröpfelt.

Der Sauerstoffäther ist farblos, von eigenthümlichem Geruch, welchen man häufig bei der unvollständigen Verbrennung von Weingeist bemerkt. In Wasser, Aether und Alkohol löst er sich in jedem Verhältniſs auf. Er entzündet sich leicht. Mit feuchter Luft in Berührung, besonders aber bei Mitwirkung von fein vertheiltem Platina, oxydirt er sich rasch zu Essigsäure. Chlor und Brom zersetzen ihn sogleich, unter Bildung von Chlor und Bromwasserstoffsäure. Salpetersäure oxydirt ihn zu Essigsäure; mit Schwefelsäure wird er braun und nachher schwarz.

Das spec. Gewicht des gasförmigen Sauerstoffäthers beträgt 1,53, und die Zusammensetzung dem Gewichte nach wurde durch Kupferoxyd bestimmt; es ist demnach

$$1 \text{ M. Sauerstoffäthergas} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ M. Kohlenstoffgas} \\ 1 - \text{ Wasserstoffgas} \\ \frac{1}{2} - \text{ Sauerstoffgas.} \end{array} \right\} = 1 \text{ M. Aetheringas.}$$

176. Den Sauerstoffäther kann man daher als ein Aetherinoxyd ansehen, welcher gebildet wird, indem der Alkohol seinen Wassergehalt abgiebt und dafür Sauerstoff aufnimmt. Er bildet sich, wenn man Aether auf Metalle tröpfelt, welche man bis 250° erwärmt, z. B. auf schmelzendes Wismuth; wenn Alkohol mittelst eines

glühenden Platinadraths oder vermittelst porösen Platina's sich oxydirt; wenn einer Spirituslampe die Flamme verlöscht und nur der Docht noch glüht; wenn man 1 Theil Weingeist von 80 p. C. mit 2 Theilen Wassers verdünnt und unter sorgfältiger Abkühlung mit Chlor sättigt, so bildet sich nur Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffäther. Ferner erhält man ihn, wenn man Weingeist mit gewöhnlicher Salpetersäure der Destillation unterwirft, und wenn man Aether durch ein mit groben Glasstücken gefülltes gläsernes Rohr in Gasform streichen läßt; es bildet sich Sauerstoffäther, Aetherin und Grubengas, welches, da es doppelt so viel Wasserstoff enthält, als das Aetherin, sich bilden kann, indem der Wasserstoff eines Theiles des Wassers des Aethers sich mit einem Antheil des Aetherins vereinigt, während der Sauerstoff desselben sich mit einem andern Antheil Aetherin zu Sauerstoffäther verbindet.

Verbindung
von Sauerstoff-
äther und Am-
moniak.

177. Die Verbindung von Ammoniak und Sauerstoffäther erhält man in schönen Krystallen, wenn man eine concentrirte Auflösung derselben in Alkohol mit Aether versetzt, worin sie sehr wenig löslich ist. Bei 100° destillirt sie unverändert über; durch Säuren, selbst durch schwache, z. B. Essigsäure, wird sie zerlegt, indem ein Ammoniaksalz sich bildet und Sauerstoffäther frei wird. Die Verbindung besteht aus gleichen Maassen Ammoniak ($1\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas) und Sauerstoffäther (1 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas).

Produkte der
langsamem
Oxydation des
Alkohols.

178. Aufser Sauerstoffäther werden bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auf Alkohol, welche durch die allmähliche Abgabe eines Theiles Sauerstoff des Superoxyds an den Alkohol als ein langsamer Oxydationsproceß des Alkohols, welcher gewiß vermittelst vieler anderer Substanzen auf ähnliche Weise hervorgebracht werden kann, dargestellt wird, noch Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisenäther, Essigsäure und Essigäther gebildet.

179. Wird der Sauerstoffäther mit Silberoxyd und Aldehydsäure. Wasser allmählig bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber aus und legt sich an die Wände des Glasgefäßes als metallischer Ueberzug, ohne daß irgend eine Gasentwicklung statt findet. In der Auflösung ist ein Silbersalz enthalten, welches sich nicht ohne Reduction des Silberoxyds abdampfen läßt. Setzt man zur Auflösung des Silbersalzes Baryterdenauflösung hinzu, so scheidet sich Silberoxyd aus; kocht man die Auflösung dieses Salzes mit diesem Silberoxyd, so wird das Silberoxyd reducirt, und die Säure des Salzes vollständig in Essigsäure umgeändert. Aus der Bestimmung des ausgeschiedenen Silbers ergibt sich, daß das Silber höchst wahrscheinlich eine Säure enthält, welche aus 4 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas und 3 M. Sauerstoffgas besteht, und daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält.

Diese Säure verhält sich ganz so wie Aethersäure, welche man erhält, wenn man über den Docht einer Lampe, die man mit Aether füllt, einen dünnen Platina-

Aethersäure,
Lampensäure.



docht hängt, welcher, nachdem man ihn, indem man den Aether entzündet, zum Glühen gebracht hat, und nachher die Aetherflamme wieder auslöscht, bei einer niedrigeren Temperatur auf eine ähnliche Weise, wie der Platinaschwamm das Verbrennen des Wasserstoffs, das des Aethers bewirkt. Die Säure, welche sich dabei bildet, kann man, wenn über die Lampe eine Retorte gestellt wird, deren Boden man abgesprengt hat, in einer Vorlage auffangen.

180. Acetal. Sättigt man die Flüssigkeit, welche man durch Oxydation des Alkohols mittelst Platinaschwamms erhält, mit Kreide, destillirt sie und gießt sie auf Chlorcalcium, so sondert sich eine ätherartige Flüssigkeit aus, welche aus Essigäther, Sauerstoffäther und Acetal besteht. Destillirt man diese Flüssigkeit, so geht

Acetal.

zuerst Sauerstoffäther über, und zuletzt eine Flüssigkeit, welche bei 94—95° kocht; diese ist sehr schwer vom beigemengten Essigäther zu trennen, und es ist daher noch nicht mit Bestimmtheit über die Zusammensetzung dieser Substanz zu entscheiden.

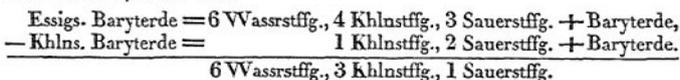
Harz der
Tinctura ka-
lina.

181. Erwärmt man eine Auflösung von Sauerstoffäther in Wasser mit einer Kaliauflösung, so wird sie sehr bald trübe, und auf ihrer Oberfläche sondert sich eine rothbraune Masse (Harz der *Tinctura kalina*, Aldehydharz) ab, welche sich in Faden ziehen läßt. Sie bildet sich gleichfalls, wenn eine Auflösung von Acetal und Kali in Alkohol der Luft ausgesetzt wird. Man kann durch die Entstehung dieser Substanz aus dem Sauerstoffäther diesen im Salpeteräther, schweren Salzäther u. s. w. nachweisen. Sie bildet sich gleichfalls, wenn man die Auflösung von Kali in Alkohol (*tinctura kalina*) der Luft aussetzt, welche sich dabei braun färbt. Aus dieser Auflösung durch Schwefelsäure gefällt, löst sie sich nicht wieder auf. Der Name Harz für diesen Körper ist nicht passend.

13. Essiggeist.

Essiggeist.
Darstellung.

182. Unterwirft man getrockneten essigsauren Baryt der Destillation, indem man die Hitze zuerst in einem Sandbade, dann im Kohlenfeuer ganz allmählig steigert, so geht eine wässrige Flüssigkeit über, woraus man, indem man sie auf zerstoßenes Chlorcalcium, um ihr das Wasser zu entziehen, gießt, und damit eine Zeit lang stehen läßt, dann aber über frisches Chlorcalcium destillirt, eine eigenthümliche, flüchtige, farblose Verbindung erhält, welche bei 55°,6 kocht, und deren specifisches Gewicht 0,7921 ist.



Leitet man die Destillation mit sehr langsam steigender Wärme, so bildet sich aus der Essigsäure nur
Koh-

Kohlensäure und Essiggeist; je rascher man die Temperatur steigert, um so mehr wird der Essiggeist zerstört. Kohle bleibt alsdann zurück, und ein brenzliches Oel verunreinigt den Essiggeist. War das Salz nicht so stark getrocknet, dafs sich alles Wasser ausgeschieden hatte, so trennt man es vermittelst Chlorcalcium; es ist daher nur beigemischt. Die Flüssigkeit hat man genau nach dem Verhältnisse, wie es die angeführte Zerlegung angiebt, zusammengesetzt gefunden. Aus dieser Untersuchung und aus dem specifischen Gewicht des Essiggeistgases folgt, dafs

Zusammensetzung.

$$1 \text{ Maafs Essiggeistgas} = \begin{cases} 3 \text{ Maafs Wasserstoffgas} & 3 \cdot 0,0688 = 0,2064, \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Kohlenstoffgas} & 1\frac{1}{2} \cdot 0,8438 = 1,2657, \\ \frac{1}{2} \text{ - Sauerstoffgas} & \frac{1}{2} \cdot 1,1026 = 0,5513, \\ & \hline & 2,0234, \end{cases}$$

oder:

$$1 \text{ Maafs Essiggeistgas} = 1\frac{1}{2} \text{ Maafs Aetheringas} + \frac{1}{2} \text{ Maafs Sauerstoffgas.}$$

Der Essiggeist mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Der Luft ausgesetzt, erleidet er keine chemische Veränderung; er bildet keine Essigsäure, läfst sich leicht entzünden, und brennt mit leuchtender Flamme. Durch die Alkalien verändert er sich nicht. Mit Schwefelsäure mischt er sich unter Wärmeentwicklung; damit destillirt, giebt er keinen Aether. Diese Auflösung in Schwefelsäure giebt aber, mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, ein lösliches Barytsalz, wie dieses beim Alkohol der Fall ist, welches aber von der weinschwefelsauren Baryterde verschieden ist.

Die Essigsäure, den Sauerstoffäther, die Aldehydsäure und den Essiggeist kann man, ihrer Zusammensetzung nach, als Oxyde des Aetherins betrachten, und zwar:

$$\begin{array}{l} 4 \text{ Maafs Aetheringas} + 4 \text{ Maafs Sauerstoffgas} = \text{krystallisirte Essigsäure,} \\ 4 \text{ - - - } + 3 \text{ - - - } = \text{Aldehydsäure,} \\ 4 \text{ - - - } + 2 \text{ - - - } = \text{Sauerstoffäther,} \\ 3 \text{ - - - } + 1 \text{ - - - } = \text{Essiggeist.} \end{array}$$

Die Namen dieser Verbindungen nach dieser Art

I.

ihrer Zusammensetzung zu ändern, ist jetzt noch zu früh und für die Essigsäure stets unpassend.

14. Der Zucker.

Zuckerarten.

183. Der süße Geschmack vieler Pflanzen und thierischer Substanzen rührt von eigenthümlichen, chemischen Verbindungen her, welche man größtentheils in reinem Zustande daraus abscheiden kann, und die, sowohl wegen ihres Vorkommens und ihrer Verbreitung, als wegen ihres Gebrauches im gewöhnlichen Leben, von großer Wichtigkeit sind. Diese Verbindungen sind sowohl durch die Zusammensetzung, als durch ihr chemisches Verhalten von einander verschieden. Der Rohrzucker, der Syrup, der Traubenzucker und der Milchzucker sind die wichtigsten; außerdem kommen noch der Oelzucker, der Süßholzucker, der Schwammzucker und der Mannazucker, wovon die beiden letzteren gut krystallisiren, vor. Die zuerst angeführten Zuckerarten verdienen, als Bestandtheil unserer täglichen Nahrungsmittel, und ganz besonders, weil sie es sind, welche bei der Darstellung der gegohrenen Getränke die chemische Veränderung erleiden, vorzugsweise studirt zu werden. Auf alle die mannigfaltigen Erscheinungen, welche sie in dieser Hinsicht darbieten, werde ich in der Abtheilung, worin ich die Hauptbestandtheile der Pflanzen und die Nahrungsmittel abhandeln werde, weitläufig zurückkommen, und hier nur kurz das anführen, was sie von allgemeinem Interesse darbieten; den Milchzucker werde ich daher erst bei der Milch anzuführen haben, und die übrigen Zuckerarten hier insbesondere deswegen, weil durch sie der Alkohol gebildet wird.

Rohrzucker.

184. Der Rohrzucker kommt fertig gebildet im Saft vieler Pflanzen vor, und kann, je nachdem er überwiegender Bestandtheil ist und ihm einige fremde Substanzen beigemischt sind, aus dem eingedampften Saft mehr oder weniger leicht krystallisirt erhalten werden. Ge-

wöhnlich wird er aus dem Saft des Zuckerrohres dargestellt; im Saft des Zuckerahorns sind 5 p. C., im Saft der Runkelrübe 4—5 p. C. Rohrzucker enthalten. Er kommt sehr rein im Handel vor, und zwar in großen Krystallen, welche man durch langsame Krystallisation erhält, als Kandis; in kleinen Krystallen, welche man durch Umrühren der Zuckerauflösung erhält, wenn sie anfängt zu krystallisiren, unter dem Namen Raffinade. Er löst sich leicht in Wasser auf, und ist im wasserfreien Alkohol fast ganz unlöslich.

185. Der Syrup kommt gleichfalls im Zuckerrohre und in verschiedenen Pflanzen fertig gebildet vor; der im Handel vorkommende Syrup besteht zum größten Theil daraus. Er ist sehr leicht in Wasser löslich; seine Auflösung läßt sich zu einer festen Masse eintrocknen, ohne zu krystallisiren. In Alkohol ist er gleichfalls sehr leicht löslich; krystallisirt kann man ihn auch aus dieser Auflösung nicht erhalten. Kocht man eine concentrirte Rohrzuckerauflösung bei einer erhöhten Temperatur sehr lange, so ändert sich der Rohrzucker, ohne daß etwas anderes entweicht als Wasser, welches zur Auflösung diente, und ohne daß etwas zu der Auflösung hinzukommt, in Syrup um, so daß die Zusammensetzung des Syrops von der des Rohrzuckers nur dadurch verschieden sein kann, daß der Rohrzucker entweder Wasserstoff und Sauerstoff abgegeben hat, oder umgekehrt Wasser als Sauerstoff und Wasserstoff aufgenommen hat.

Syrup.

186. Der Traubenzucker kommt fertig gebildet in den Weinbeeren vor, und sondert sich in den getrockneten Weinbeeren (Rosinen) in weißen, krystallisirten Massen aus; ferner kommt er in den Feigen, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen, Birnen und verschiedenen andern Früchten vor, außerdem im Honig (der körnige Absatz aus dem Honig ist dieser Zucker) und im diabetischen Harn, woraus er, mit Chlornatrium verbunden, herauskrystallisirt.

Trauben-
zucker.

Trauben-
zucker aus
Milchzucker
und Stärke-
mehl.

187. In diesen Zucker kann man Milchzucker um-
ändern, wenn man 100 Theile Milchzucker mit 400 Theilen
Wassers und 2 Theilen Schwefelsäure 3 Stunden lang,
und Stärkemehl, wenn man 100 Theile reines Stärke-
mehl mit 400 Theilen Wassers und 1 Theil Schwefel-
säure 36 bis 40 Stunden, oder mit 400 Theilen Was-
sers und 10 Theilen Schwefelsäure 7 bis 8 Stunden kocht.
Das verdampfende Wasser muß man fortdauernd durch
neues ersetzen. 100 Theile Stärke geben 107 Theile
Traubenzucker.

Zusammen-
setzung der
Starke, des
Rohrzuckers,
Trauben-
zuckers und
Milchzuckers.

Den Rohrzucker, das Stärkemehl (Amidon), den
Milchzucker und Traubenzucker hat man zusammenge-
setzt gefunden aus:

	Rohrzucker.	Wasserfreie Starke.	Milchzucker.	Traubenzucker.
Khlenstoff.	44,78=12 M.	44,00=12 M.	45,45=12 M.	37,37=12 M.
Wassrstoff.	6,40=22 -	6,64=20 -	6,06=24 -	6,78=28 -
Sauerstoff	48,82=11 -	49,33=10 -	48,49=12 -	56,51=14 -

In diesen vier Substanzen sind Sauerstoff und Was-
ser ganz in demselben Verhältniß wie im Wasser ent-
halten. Die Umänderung des Amidons und Milchzuckers
in Traubenzucker würde also darauf beruhen, daß mit
beiden sich noch Wasser verbindet, und zwar als Was-
serstoff und Sauerstoff, bei welcher Verbindung die Schwe-
felsäure wie bei der Aetherbildung (s. 152.), und das po-
röse Platina oder das Gährungsmittel bei der Essigbil-
dung (s. 174.) wirkt; sie verändert sich dabei durch-
aus nicht.

Da man Amidon weder krystallisirt erhalten kann,
noch mit andern Substanzen zu krystallisirten Verbin-
dungen hat vereinigen, noch durch andere Hülfsmittel,
z. B. durch Auflösungsmittel, mit Bestimmtheit hat er-
mitteln können, ob es eine selbstständige Verbindung
ist, so hat man dagegen Zweifel erhoben und es in ver-
schiedene Substanzen zu zerlegen versucht. Der einzige
Beweis für die Selbstständigkeit dieser Substanz ist, daß

sie sich vollständig in Traubenzucker verändert; doch wäre es wohl möglich, dafs ein Theil des Amidons in den Amidonkörnern sich zu dem andern wie die im Wasser lösliche Kieselsäure zu der unlöslichen verhält.

Den Milchzucker, den Rohrzucker und den Traubenzucker hat man leicht krystallisirt erhalten. Der Rohrzucker verbindet sich mit Basen, z. B. mit Bleioxyd; er giebt alsdann 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas ab. Löst man in einer concentrirten Auflösung von Zucker Kochsalz auf, so krystallisirt zuerst Kochsalz, dann eine Verbindung von Kochsalz und Zucker heraus; bei dieser Verbindung scheiden sich gleichfalls 4 M. Wasserstoffgas und 2 M. Sauerstoffgas aus. Den mit Bleioxyd verbundenen Rohrzucker kann man als eine Verbindung von 8 M. Kohlensäuregas und 4 M. Aethergas (also aus 4 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Sauerstoffgas = 4 M. Kohlensäuregas und aus 2 M. Sauerstoffgas, 20 M. Wasserstoffgas, 8 M. Kohlenstoffgas = 4 M. Aethergas), und den Milchzucker als eine Verbindung von gleichen Maafsen Alkoholgas und Kohlensäuregas (nämlich 8 M. Kohlensäuregas = 4 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Sauerstoffgas, und 8 M. Alkoholgas = 4 M. Sauerstoffgas, 24 M. Wasserstoffgas, 8 M. Kohlenstoffgas) ansehen. Der an Chlornatrium gebundene Traubenzucker würde eben so zusammengesetzt sein, und der krystallisirte würde noch 4 M. Wassergas (= 4 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas) mehr enthalten. Vergleichen wir den Rohrzucker mit den Aetherarten, indem wir annehmen, dafs die Kohlensäure darin dieselbe Rolle spiele, wie die Sauerstoffsäure in jenen, so ist der krystallisirte Rohrzucker, eine Verbindung von Kohlensäure mit kohlenurem Aether, der Aetheroxalsäure zu vergleichen, welche eine Verbindung von Oxalsäure mit oxalsurem Aether ist.

188. Auf dieselbe Weise, wie durch Schwefelsäure, wird auch Stärke, wenn man 100 Theile Stärke zuerst mit 40 Theilen kalten Wassers umrührt, dazu 20 Theile

Zucker aus Stärke vermit-
telst Kleber.

warmen Wassers hinzusetzt, und bei 50—70° mit Kleber 8 Stunden lang stehen läßt, in Traubenzucker umgeändert. Diese Umänderung giebt die Theorie für die Darstellung des Biers, Branntweins und anderer spirituöser Getränke und Substanzen, welche Amidon enthalten. Der Traubenzucker ist schwerer in Wasser löslich, als der Rohrzucker; in kochendem Alkohol ist er leicht löslich, er sondert sich aber beim Erkalten als eine concentrirte wässerige Auflösung daraus aus.

Die Gährung
der Zucker-
arten.

189. Den Alkohol, welcher in unseren gegohrenen Getränken enthalten ist, gewinnen wir nur durch eine von den drei Zuckerarten, von denen der Syrup am leichtesten, der Rohrzucker etwas langsamer, am langsamsten aber der Traubenzucker in Gährung übergeht. Im reinen Zustande findet dieses bei keiner dieser Verbindungen statt; ein geringer Zusatz eines Gährungsmittels, wozu man gewöhnlich Bierhefen, aber auch viele andere Substanzen nehmen kann, bewirkt sie sogleich. Löst man z. B. 100 Theile reinen Zucker in 1000 Theilen Wassers auf, und setzt etwas Hefe zu, welche, wenn man davon den Wassergehalt und die fremden Beimengungen abrechnet, nur $1\frac{1}{2}$ Theile zu betragen braucht, so zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlensäure. Die chemische Zersetzung wird dabei ganz auf dieselbe Weise, wie ich bei der Essiggährung und andern ähnlichen Processen es schon weitläufig erwähnt habe, vermittelt einer Contactsubstanz des Gährungsmittels bewirkt. Da die angewandten Substanzen aus Kohle und aus Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, wie sie im Wasser sind, bestehen, so bildet sich, wenn eine bestimmte Quantität Kohlensäure entweicht, eine entsprechende Menge Alkohol.

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ M. Alkohlg.} = 1 \text{ M. Khlstg.} \qquad \qquad \qquad 3 \text{ M. VVsrstg.}, \frac{1}{2} \text{ M. Sstg.} = 1,6015 \\
 1 - \text{ Khlstgrg.} = \frac{1}{2} - - - \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \frac{1}{1} - - - = 1,5245. \\
 \hline
 1\frac{1}{2} \text{ M. Khlstg. } (1\frac{1}{2} \cdot 0,8438), 3 \text{ M. VVsrstg.}, 1\frac{1}{2} \text{ M. Sstg.}
 \end{array}$$

100 Theile Kohle geben also dem Gewichte nach 126,5

Alkohol, worin $66\frac{2}{3}$ Kohlenstoff, und 120,5 Kohlensäure, worin $33\frac{1}{3}$ Kohlenstoff enthalten sind.

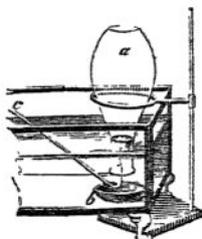
Jede kohlenstoffhaltige Verbindung, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, um Wasser zu bilden, enthält, kann also möglicher Weise, indem entweder Wasser aufgenommen oder Wasser abgegeben wird, in Alkohol und Kohlensäure zerfallen. Vergleicht man die Zusammensetzung der Zuckerarten hiermit, so findet man, dafs ausserdem, dafs beim Rohrzucker Wasser aufgenommen wird, der Traubenzucker, so wie er in seiner Verbindung mit Kochsalz vorkommt, genau in Kohlensäure und Alkohol zerfällt, Kohlensäure und Alkohol sich bilden, und zugleich auch Wasserstoff und Sauerstoff sich mit einander zu Wasser verbinden.

Es ist von grossem Interesse für das praktische Leben, aus der Zusammensetzung der Substanzen, welche man der Gährung unterwirft, die Quantität des Alkohols, die man im günstigsten Falle erhalten kann, zu berechnen. In 100 Theilen Kartoffeln sind dem Gewichte nach oft 20 Theile Amidon, und in diesen 8,8 Kohlenstoff enthalten. Aendert sich dieses Amidon vollständig in Zucker, und dann wieder vollständig in Alkohol und Kohlensäure um, so würde man aus dem Amidon, welches in 100 Theilen Kartoffeln enthalten ist, 10,1 Theile Alkohol bei einer vollständig bewirkten Zersetzung gewinnen können; gewöhnlich erhält man 12,2 Alkohol, wobei man berücksichtigen mufs, dafs in den Kartoffeln auch noch Gummi enthalten ist, welches in Zucker und Alkohol sich umändert. Die Ausbeute im Grofsen stimmt also nahe mit der Berechnung überein.

15. Chlor, Brom, Jod und Aetherin.

190. 1) Chlorätherin. Chlorgas verbindet sich im Dunkeln, wie bei Zutritt der Luft, mit dem Aetherin- gas zu einem ölartigen, tropfbar-flüssigen, farblosen Körper, welchen man sehr leicht erhält, entweder wenn man Chlorätherin.
Darstellung.

in eine Flasche *a*, die mit Kohlenwasserstoffgas gefüllt und in Wasser umgestürzt ist, Chlor hineintreten läßt (die Verbindung findet sogleich statt: auf der Oberfläche des Wassers bilden sich ölartige Tropfen, die bald untersinken,



da sie schwerer als Wasser und darin fast ganz unlöslich sind, und die man in einem Schälchen, welches man unter den Hals der Flasche stellt, sich sammeln lassen kann); oder man leitet gleichzeitig Chlor und Aetherin in einen Ballon. Um das Aetheringas von anderen Substanzen, besonders vom Aether, zu reinigen, leitet man es

zuerst durch reine concentrirte Schwefelsäure, und alsdann durch eine Kalialösung, wozu man einen Apparat anwendet, wie er späterhin bei der Untersuchung kohlenstoffhaltiger Substanzen wird angeführt werden. Das Chlorätherin destillirt man nachher abwechselnd über Schwefelsäure und Kali, bis kein Schwärzen mehr statt findet.

Eigenschaften. Das Chlorätherin hat einen angenehmen ätherischen Geruch, und ein spec. Gewicht von 1,256; es kocht bei 82°,5. Nach der Verbrennung mit Kupferoxyd, wodurch Kohlenstoff und Wasserstoff, und nach der Bestimmung des Chlorgehalts, indem es über Kalk geleitet wurde, wodurch sich Chlorcalcium bildete, in welchem man den Gehalt an Chlor durch Auflösen in Wasser, Neutralisieren und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd fand, und nach Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aetheringases, ist

$$1 \text{ Maafs Chlorätheringas} (=3,4214) = \begin{cases} 1 \text{ Maafs Chlorgas} & =244, \\ 1 \text{ - Aetheringas} & =0,9814. \end{cases}$$

Chlorätheroid. 191. 2) Chlorätheroid. Setzt man Chlorätherin zu einer Auflösung von Kali in Alkohol, so sondert sich Chlorkalium aus; findet keine Aussonderung desselben mehr statt, und erhitzt man die Flüssigkeit bis 30°,

so findet eine starke Gasentwicklung statt. Leitet man das Gas, nachdem man es zuerst stark erkaltet hat, durch Schwefelsäure, und dann durch eine Kalialösung, und erkaltet es nachher bis unter -20° , so erhält man eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche nach Knoblauch riecht. Wird es auf dieselbe Weise wie Chlorätherin untersucht, so findet man, dafs

$$1 \text{ Maafs Chlorätheroid } (=2,16) = \begin{cases} 1 & \text{Maafs Kohlenstoffgas,} \\ 1\frac{1}{2} & \text{- Wasserstoffgas,} \\ \frac{1}{2} & \text{- Chlorgas.} \end{cases}$$

Diese Substanz wird auf dieselbe Weise gebildet, wie das Chlorbenzid aus dem Chlorbenzin (s. 130.), indem die Hälfte des Chlors des Chlorätherins sich mit $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure verbindet und an das Kali tritt, womit es Chlorkalium und Wasser bildet.

192. 3) Bromätherin. Bromätherin kann man Bromätherin
bequemer darstellen als Chlorätherin. Mit Aetherin, Darstellung. welches man durch Schwefelsäure und eine Auflösung von Kali hat streichen lassen, füllt man einen Gasbehälter, und mit dem Hahn desselben (s. 130.) bringt man ein Rohr, das in einen geräumigen Kolben, in welchen man Brom schüttet, hineinführt, in Verbindung. Den Hahn des Gasbehälters öffnet man in dem Verhältniß, wie das Aetherin sich mit dem Brom verbindet, welches sehr rasch statt findet. Das Bromätherin erhält man rein, wenn man es mit Schwefelsäure und Kali zu wiederholten Malen, bis die Schwefelsäure nicht mehr schwarz wird, destillirt. Es ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 2,164 specifischem Gewicht; sie kocht bei 129° , und wird bei ungefähr $-2^{\circ},3$ fest. Die Zusammensetzung wurde Zusammensetzung. wie bei Chlorätherin ermittelt, darnach ist

$$1 \text{ Maafs Bromätheringas } (=6,37) = \begin{cases} 1 \text{ Maafs Bromgas} & =5,39, \\ 1 & \text{- Aetheringas} =0,98. \end{cases}$$

193. 4) Bromätheroid. Es bildet sich ganz auf Bromätheroid
dieselbe Weise wie Chlorätheroid; leitet man es gasförmig durch reines Wasser und durch ein Rohr mit Chlorcalcium, so erhält man es rein. Es ist sehr flüchtig, und

vermittelst einer erkaltenden Mischung erhält man es flüssig; das specifische Gewicht desselben beträgt 1,52. Untersucht man es wie das Chlorätheroid, so findet man

$$1 \text{ Maafs Bromätheroidgas (=3,64)} = \begin{cases} 1 \text{ Maafs Kohlenstoffgas,} \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas,} \\ \frac{1}{2} \text{ - Bromgas.} \end{cases}$$

Durch Chlor und Brom wird das Bromätheroid zersetzt.

Jodätherin

194. 5) Jodätherin. Man bereitet es ganz wie das Bromätherin. Den Boden des Kolbens, in welchen man es schüttet, erwärmt man bis 50°. Die Krystalle, welche sich bilden und Jodätherin sind, spült man mit verdünntem wässerigen Ammoniak ab. Setzt man Jod mit Aetherin dem Sonnenlichte aus, so bildet sich gleichfalls Jodätherin. Das Jodätherin schmilzt bei 73°. In Aether aufgelöst, erhält man es beim langsamen Verdampfen desselben in großen, etwas gelblich gefärbten Krystallen. Vorsichtig erhitzt, läßt sich das Jodätherin sublimiren; zu rasch erhitzt, zersetzt es sich. Das specifische Gewicht des gasförmigen Jodätherins hat man daher nicht bestimmen können. Das Jodätherin besteht aus gleichen Maassen Jodgas und Aetheringas.

Jodätheroid.

195. 6) Jodätheroid. Uebergießt man Jodätherin mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol, und unterstützt die Einwirkung durch eine Wärme von 50—60°, so entwickelt sich Aetheringas, das mit einer kleinen Quantität einer andern Substanz, welche sich, indem man die Gase durch einen stark abgekühlten Apparat streichen läßt, tropfbar-flüssig davon ausscheidet; wahrscheinlich ist diese Substanz dem Chlor- und Jodätheroid ähnlich zusammengesetzt.

Das Chlor-, Brom- und Jodätheroid ist von dem Entdecker Aldehydenchlorid, Aldehydenbromid und Aldehydenjodid genannt worden.

Chlorätherid.

Darstellung.

196. 7) Chlorätherid. Man erhält diese Verbindung, wenn man 3 Pfund Wasser, wozu man 2 Unzen Alkohol hinzugesetzt hat, mit 1 Pfund Chlorkalk in einem

sehr geräumigen Kolben destillirt, welchen man durch ein enges Rohr mit dem Abkühlungsapparate, den ich früher beschrieben habe (s. 133.), verbindet. Der Chlorkalk, welcher aus einem Gemenge von Kalkerde, Chlorcalcium und chlorichtsaurer Kalkerde besteht, bewirkt durch diese letztere Verbindung die Zersetzung des Alkohols. Wenn 2 Unzen Flüssigkeit übergegangen sind, so hat man fast die ganze Quantität des gebildeten Chlorkohlenstoffs erhalten; man schüttelt ihn einige Male mit Wasser, trennt das Wasser davon so viel als möglich, und destillirt ihn alsdann mit der achtfachen Menge Schwefelsäure in einem Wasserbade (s. 134.). Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man in eine Auflösung von Kali und Alkohol Chlor leitet, oder Essiggeist mit Chlorkalk destillirt; sie bildet sich außerdem noch bei andern Zersetzungen, wie ich gleich anführen werde. Das Chlorätherid ist eine farblose Flüssigkeit; sie kocht bei 60° , S, und hat ein spec. Gewicht von 1,480. Es ist, nach der Untersuchung mit Kupferoxyd und der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Gases,

Zusammen-
setzung.

$$1 \text{ M. Chlorätheridgas (=4,1138)} = \begin{cases} \frac{1}{2} \text{ M. Kohlenstoffgas} = 0,4219, \\ \frac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas} = 0,0344, \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Chlor} = 3,6565. \end{cases}$$

2 M. Chlorgas haben sich also mit $\frac{1}{2}$ M. Aetheringas ($\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas) des Alkohols verbunden, und aus dieser Verbindung haben sich $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas ausgeschieden. — Kocht man diesen Körper mit Kali, so zersetzt er sich in Ameisensäure ($4 \cdot \frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $\frac{3}{2}$ M. Sauerstoffgas) und Chlorwasserstoffsäure ($1 \cdot 1\frac{1}{2}$ M. Chlorgas, $1\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas), indem Wasser zerlegt wird, dessen Wasserstoff sich mit dem Chlor, und dessen Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff verbindet.

197. 8) Bromätherid. Destillirt man Bromkalk auf ähnliche Weise wie Chlorkalk mit Alkohol oder Essiggeist, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche man, wenn Bromätherid.

man sie mit Schwefelsäure schüttelt und nachher destillirt, rein erhält; sie ist schwerer als Schwefelsäure, und besteht aus $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoff, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoff und $1\frac{1}{2}$ M. Brom.

Jodätherid.

198. 9) Jodätherid. Wenn man zu einer concentrirten Auflösung von Jod in Alkohol so lange eine Auflösung von Kali in Alkohol, unter beständigem Umrühren, hinzusetzt, bis die Jodauflösung ihre braune Farbe vollständig verloren hat, so erhält man eine klare Auflösung, aus der sich, wenn man viel Wasser hinzusetzt, ein gelber Körper, Jodätherid, niederschlägt; die Auflösung giebt, abgedampft, nur Jodkalium. Das Jodätherid ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether; langsam verdampft, giebt die Aetherauflösung grofse, gelbe Krystalle. Bis 120° erhitzt, wird es in Jod und Kohlenstoff zerlegt: bis 100° vorsichtig erhitzt, läfst es sich sublimiren. Es hat einen höchst intensiven und unangenehmen Geruch.

Das specifische Gewicht dieser Substanz in Gasform kann man nicht bestimmen; sie besteht aus $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $1\frac{1}{2}$ M. Jodgas.

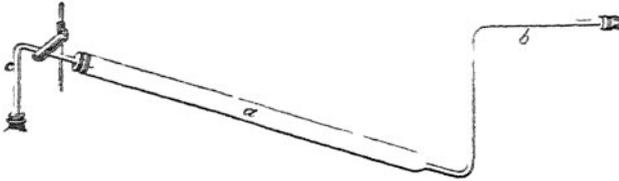
Löst man Jodätherid in Alkohol auf, und kocht es mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so zerlegt es sich mit Wasser in Ameisensäure und Jodkalium.

Wird Jodkohlenstoff mit Quecksilberchlorid (Sublimat) destillirt, so bildet sich Jodquecksilber, und Chlorjod und eine ätherartige Flüssigkeit gehen über; mit Wasser übergossen, löst sich das Chlorjod auf, und ein tropfbarflüssiger Körper, welcher schwerer ist als Wasser, bleibt zurück.

Da diese drei Aetheridverbindungen mit Kali Ameisensäure und eine Wasserstoffsäure bilden, und sie so zusammengesetzt sind, dafs sie gebildet werden, wenn in die Stelle der 3 M. Sauerstoffgas der Ameisensäure (*Acidum formicum* = 2 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas) 6 M. Chlorgas treten, so hat man ihnen die Namen *Chloro-*, *Bromo-*, *Jodoform* gegeben.

199. 10) Chloral. Die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol kann man am bequemsten beobachten, wenn man ein langes, weites Rohr anwendet, an dessen

Chloral
Alkohol und
Chlor.



einem Ende ein engeres Rohr *b* angeblasen ist, um das Chlor hineintreten zu lassen, und dessen anderes Ende mittelst eines Korks mit einem Rohre *c* versehen werden kann, um die entweichenden Gasarten aufzufangen. Das Rohr wird so befestigt, daß es geschüttelt werden kann, und durch einige unter das Rohr gelegte Kohlen, oder mit einer Spirituslampe, kann man die Flüssigkeit im Rohre erwärmen.

Bei dieser Einwirkung erhält man verschiedene Producte, je nachdem man den Alkohol mit Wasser versetzt oder wasserfrei anwendet. Die Bildung von Sauerstoffäther mit verdünntem Alkohol (s. 175.) habe ich schon angeführt; nimmt man wasserfreien Alkohol, so sind die Producte zu verschiedenen Zeiten der Operation sehr verschieden. Von diesen Producten kennt man nur dasjenige genauer, welches man erhält, wenn das Chlor keine Wirkung mehr ausübt, nämlich das Chloral.

In größerer Menge und kürzerer Zeit erhält man das Chloral, wenn man das Chlor zuerst in eine leere Flasche, und dann durch ein Rohr mit Chlorcalcium in einen Kolben, worin der Alkohol befindlich ist, treten läßt; der Kolben, woraus man das Gas entwickelt, ist mit einem Sicherheitsrohre *ab* versehen, damit, wenn das Chlor rasch absorbiert wird, der Alkohol nicht höher

Darstellung
des Chloral.



in das Zuleitungrohr hineinsteigen kann, als die Entfer-

nung von *a* bis *b* beträgt. Wenn man das Zuleitungsröhr 3 bis 4 Zoll höher macht, so kann der Alkohol nie zurücktreten.

Den Kolben hält man zuerst, so lange das Chlor heftig einwirkt, kalt; nachher erwärmt man ihn, zuletzt, wenn das Chlor anfängt auf den Alkohol wenig mehr einzuwirken, bis zum Kochen. Die Chlorwasserstoffsäure, welche dabei frei wird, leitet man vermittelst eines Ableitungsröhrs aus dem luftdicht verschlossenen Kolben in die freie Luft oder in einen Schornstein: in einem Tage kann man auf diese Weise 8 Unzen Alkohol vollständig zersetzen. Die syrupsdicke Flüssigkeit, welche man am Ende der Operation erhält, und die, wenn sie Wasser angezogen hat, eine weißse, krystallinische Masse bildet, enthält außer Chloral Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man mengt sie mit der dreifachen Menge Schwefelsäure und destillirt sie. Das Uebergegangene destillirt man, bis der Kochpunkt bis zu 94° gestiegen ist: die zurückbleibende Flüssigkeit wird dann wieder mit Schwefelsäure destillirt, und was übergegangen ist, wird erwärmt, bis es bei 94° kocht. Bei dieser Temperatur geht nämlich die Chlorwasserstoffsäure fort, und der Alkohol wird außerdem zugleich mit dem Wasser durch die Schwefelsäure gebunden. Man erhält das Chloral ganz frei von Chlorwasserstoffsäure, wenn man es noch über gebranntem Kalk destillirt, wobei man sorgfältig einen Ueberschufs von Kalk vermeiden muß, weil er, mit Chloraldämpfen in Berührung, das Chloral zersetzt.

Eigenschaften.

Das Chloral ist eine klare, farblose Flüssigkeit von 1,502 specifischem Gewicht, welche bei 94° kocht und sich unverändert überdestilliren läßt; es hat einen eigenthümlichen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ist fast geschmacklos, und löst sich in Wasser in großer Menge und ohne Zersetzung auf. Auf dieselbe Weise untersucht, wie das Chlorätherin, findet man:

1 Maafs Chloralgas (=5.0) =	$\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas = 0,8435, $\frac{1}{2}$ - Wasserstoffgas = 0,344, oder $\frac{1}{2}$ - Sauerstoffgas = 0,5513, $1\frac{1}{2}$ - Chlorgas = 3,66.	Zusammen- setzung.
	5,09.	

Man kann sich demnach 1 M. Chloralgas aus 1 M. Kohlenoxydgas ($\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas) und 1 M. Chlorätherid ($\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $1\frac{1}{2}$ M. Chlorgas) zusammengesetzt denken.

Mit den Auflösungen der Alkalien und Erdarten giebt das Chloral ein ameisensaures Salz, indem $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas $\frac{1}{2}$ M. Wassergas, $=\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, aufnehmen, und Chlorätherid, welches zum Theil auch in Ameisensäure und Chlorwasserstoffsäure durch Aufnahme von Wasser bei dieser Einwirkung zerfällt (s. 196.).

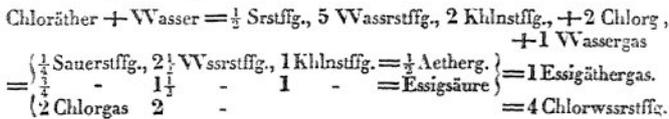
200. Läßt man Chloral mit etwas Wasser in Berührung mehrere Tage stehen, so ändert es sich in eine feste, weiße Masse um. Löst man Chloral in Wasser auf, und läßt das Wasser langsam verdampfen, so erhält man ausgebildete Krystalle, welche, ohne verändert zu werden, sich überdestilliren lassen, und, mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wiederum flüssiges Chloral geben, welches, mit Wasser in Berührung, nach einiger Zeit wieder fest wird. Mit Kali zersetzen sich die Krystalle wie das Chloral. Wird es wie das Chloral untersucht, so findet man, daß 1 M. dieser Substanz in Gasform ($=2,855$) aus $\frac{1}{2}$ M. Chloral ($=\frac{5,09}{2}$) und $\frac{1}{2}$ M. Wassergas ($=\frac{0,620}{2}$) besteht, also Chloralhydrat ist. Dieselbe feste Substanz erhält man gewöhnlich schon bei der Darstellung des Chlorals. Eine in Wasser unlösliche weiße Substanz, welche man erhält, wenn man Chloral mit Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur stehen läßt, und die fast ganz unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist, scheint durch eine Zersetzung des Chlorals zu entstehen.

- Bromal.** 201. **Bromal.** Man kann diese Substanz auf ähnliche Weise wie das Chloral aus dem Alkohol erhalten, indem man nach und nach zu 1 Theil Alkohol $2\frac{1}{2}$ bis $2\frac{2}{3}$ Theile Brom setzt, und zuletzt die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis ein Sechstel in der Retorte zurückbleibt; diese zurückgebliebene Flüssigkeit besteht aus Bromal und schwerem Bromäther. An einer feuchten Stelle der freien Luft ausgesetzt, verfliegt der Bromäther, und Bromalhydrat bleibt krystallinisch zurück.
- Darstellung.** Bequemer erhält man das Bromal, wenn man zu Aether ganz allmählig so viel Brom hinzusetzt, als der Aether aufzulösen vermag, und diese Auflösung 10 bis 12 Tage stehen läßt; es bilden sich alsdann Bromwasserstoffsäure, Bromwasserstoffäther, schwerer Bromäther und Bromal. Destillirt man die Flüssigkeit, bis die Temperatur bis ungefähr 100° steigt, so bleibt Bromal und schwerer Bromäther zurück. Setzt man zu dem Rückstand etwas Wasser, und läßt dieses an der Luft verdampfen, so erhält man große Krystalle von Bromalhydrat, aus welchen man, vermittelst Schwefelsäure und Kalkerde, das Bromal eben so wie das Chloral aus der ähnlichen Verbindung rein erhält. Das Bromal ist eine farblose Flüssigkeit von 3,35 specifischem Gewicht, kocht bei einer Temperatur über 100° , und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auf; von der Schwefelsäure wird es nicht verändert. Wasserhaltige Metalloxyde zerlegen sich damit, wie mit dem Chloral.
- Eigenschaften.** Das Bromal ist genau nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt, wie das Chloral, so dafs statt der $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas, welches das Chloral enthält, im Bromal $1\frac{1}{2}$ Maafs Bromgas enthalten sind; dieselbe Uebereinstimmung zwischen Chloral und Bromal findet bei der Zersetzung durch Alkalien statt, indem Bromätherid und ein ameisensaures Salz entstehen. Bei dieser Zerlegung wird stets auch ein Antheil Bromätherid zersetzt, wodurch zugleich ein Chlormetall gebildet wird. Das spe-
- Zusammensetzung.**

eifische Gewicht des gasförmigen Bromals und Bromalhydrats ist noch nicht bestimmt worden.

Wenn man zu verschiedenen Zeiten, während Chlor durch Alkohol streicht, die Flüssigkeit untersucht, so überzeugt man sich leicht, dafs sehr verschiedene Verbindungen gebildet werden; in der Mitte der Operation z. B. scheidet sich durch einen Zusatz von Wasser eine Verbindung aus, welche bei ungefähr 200° kocht, und die während der Operation wieder zersetzt wird. Auch bildet sich durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Alkohol und Aether eine Verbindung, welche aus 2 M. Brom oder Chlor mit 1 M. Aethergas besteht, und welche, wenn sie mit Wasser erhitzt, oder damit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure und Essigäther giebt.

Chloräther



Diese Verbindung, welche wahrscheinlich schon unter den verschiedenen Producten, die durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether erhalten worden sind, schon vorgekommen, und zum Theil auch schon beschrieben ist, verdient, was Darstellung und Eigenschaften anbetrifft, noch näher untersucht zu werden. Da sie bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol sich bildet und durch Kochen mit Wasser zersetzt wird, so ist es natürlich, dafs unter den Producten dieser Einwirkung als secundäre Bildung Essigäther vorkommt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs, ehe das Chloral sich bildet, mehrere Verbindungen entstehen und wieder zersetzt werden. Das Chloral ist so zusammengesetzt, dafs, wenn 1 M. Alkoholgas (= 1 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas) und $\frac{1}{2}$ M. Chlor auf einander einwirken, $2\frac{1}{2}$ M. Chlorgas mit $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas verbunden als Chlorwasserstoffsäure ausgeschie-

den wird, und $1\frac{1}{2}$ M. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas mit dem ganzen Gehalt des Sauerstoffs und Kohlenstoffs des Alkohols verbunden bleiben. Die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und leichtem Salzäther bei der Einwirkung folgt aus dieser Zersetzung.

Schwerer
Salzäther.

202. Schwerer Salzäther. Man erhält ihn am besten, wenn man Alkohol kalt mit Chlor sättigt, zu der Flüssigkeit dem Maasse nach eben so viel Wasser zusetzt, und den ausgeschiedenen Aether über Braunstein destillirt. Was zuerst übergeht, ist Essigäther, dann geht der schwere Salzäther über, und zuletzt sublimirt sich fester Chlorkohlenstoff in der Retorte. Mit einer Auflösung von Kali und Alkohol vermischt, giebt er Chlorätherid; übergießt man Kalihydrat damit, so geht ein ölarziger Körper über, welcher bei 104° siedet und ein spezifisches Gewicht von 1,174 hat.

Der schwere Salzäther kocht bei 112° , und hat ein spezifisches Gewicht von 1,227.

Spiritus muriatico-aethereus

Der *Spiritus muriatico-aethereus*, welcher, wenn man 16 Theile Chlornatrium, 6 Theile Braunstein und 12 Theile Schwefelsäure, die man mit 48 Theilen Wassers verdünnt, destillirt, und was übergegangen, über Magnesia rectificirt, erhalten wird, ist eine Auflösung, wie aus den angeführten Untersuchungen folgt, von schwerem Salzäther, Essigäther, etwas leichtem Salzäther und Aldehyd in Alkohol.

Schwerer
Bromäther.

Schwerer Bromäther bildet sich sowohl bei der Einwirkung des Broms auf den Aether als den Alkohol. Mit wässerigem Kali gekocht, giebt er ameisensaures Kali, Bromkalium und Bromätherid. Ueber die Zusammensetzung des schweren Bromäthers und Chloräthers ist noch nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Chlor und
Aether.

Läfst man Chlor durch Aether, welchen man im Anfange der Operation bis -10° erkaltet, weil sonst die Einwirkung des Chlors zu heftig ist, streichen, so erhält man, wenn sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr bildet,

einen ölartigen Körper von 1,611 specifischem Gewicht, welcher bei 139° kocht; durch Waschen mit Wasser oder einer concentrirten Kalilösung wird er nicht verändert, und Schwefelsäure zerlegt ihn nur theilweise. Mit einer Auflösung von Kali und Alkohol behandelt, giebt er Chlorkalium, und bei einem Zusatz von vielem Wasser scheidet sich aus der Auflösung ein ölartiger Körper aus. Die Producte, welche durch die Einwirkung des Broms auf den Aether entstehen, habe ich schon angeführt.

Läßt man so lange Chlor durch den Essiggeist streichen, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelt, so erhält man eine ölartige Flüssigkeit von 1,331 specifischem Gewicht, welche in Wasser unlöslich ist und die Geruchsorgane stark afficirt. Sie besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor; das letztere beträgt mehr als die Hälfte. Kali und Schwefelsäure wirken bei der gewöhnlichen Temperatur nicht darauf; bei einer erhöhten Temperatur findet Zersetzung statt, und es entstehen neue Verbindungen.

III. Methylen, Kohlenwasserstoff des Holzgeistes.

1 Maafs Methylen gas = $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas, 1 Maafs Wasserstoffgas.

203. Wenn die Verbindungen, welche mittelst des Holzgeistes gebildet werden, vollständig studirt sind, so wird er dem Alkohol in dieser Hinsicht nicht nachstehen. Einen Kohlenwasserstoff, welcher in diesen Verbindungen sich wie das Aetherin in denen des Alkohols verhält, hat man bisher zwar noch nicht rein darstellen können; doch sind alle diese Verbindungen so zusammengesetzt, daß, wenn man darin ein Kohlenwasserstoffgas, wovon 1 M. $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas enthält, annimmt, sie ganz nach denselben Maafsverhältnissen, wie die, welche das Aetherin bildet, zusammengesetzt sind. Der Kohlenwasserstoff, welchen man darin annimmt, und den man Methylen (von μέθν, Wein, und ὕλη, Holz) genannt

Chlor
und Essiggeist

Methylen.

hat, enthält demnach Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniß, wie das Aetherin; 1 Maafs desselben enthält jedoch nur die Hälfte an Kohlenstoff und Wasserstoff, so dafs das spec. Gewicht desselben, = 0,4907, die Hälfte von dem des Aetheringases beträgt. Folglich ist in den Verbindungen, welche das Aetherin und das Methylen liefern, bei derselben Menge der anderen Substanzen, an Methylen dem Maafse nach dieselbe, und dem Gewichte nach die Hälfte enthalten. Der Holzgeist ist z. B. so zusammengesetzt, dafs mit $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas (= 1 M. Holzgeistgas) 1 M. Wassergas, während mit derselben Menge Wassergas im Alkohol 1 M. Kohlenstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas (= 1 M. Aetheringas) verbunden sind.

Holzgeist.
Darstellung.

204. 1) Der Holzgeist ist in der wässerigen Flüssigkeit enthalten, welche man erhält, wenn man Holz der trocknen Destillation unterwirft, und die hauptsächlich aus einer Auflösung von Essigsäure in Wasser besteht, außerdem aber noch Brandöl, essigsäures Ammoniak und ungefähr 1 p. C. Holzgeist enthält. Da der Holzgeist bei 66°,5 siedet, so kann man ihn durch Destillation, wie den Alkohol und den Brantwein, verstärken. Man destillirt vom Holzessig ungefähr 7 p. C. ab. Diese Flüssigkeit destillirt man mit Kalk, und das Uebergegangene noch einmal mit Kalk. Man erhält alsdann eine Flüssigkeit, welche bei 90° kocht; sättigt man diese, welche Ammoniak enthält, oder den rohen Holzgeist, welcher im Handel vorkommt, und in England statt des Alkohols zum Brennen, in anderen Ländern zur Nachbildung von Rum angewandt wird, mit Schwefelsäure, und destillirt die klare Flüssigkeit zuerst im Wasserbade für sich, dann zwei Mal über einer gleichen Gewichtsmenge Kalk, so erhält man den Holzgeist rein.

Eigenschaften.

Der Holzgeist ist eine farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, geistigen, dem Essigäther ähnlichen Geruch und von 0,798 specifischem Gewicht; er kocht bei 66°,5. Beim Kochen stößt er stark; durch einen Zusatz

von Quecksilber, so daß das Kochen vom Quecksilber ausgeht, kann man diesem vorbeugen. Das spezifische Gewicht des gasförmigen Holzgeistes beträgt 1,11; mit Kupferoxyd wurde die Zusammensetzung dem Gewichte nach untersucht. Es ist

$$1 \text{ M. Holzgeistg. } (=1,11) = \left. \begin{array}{l} \left\{ \frac{1}{2} \text{ M. Kohlstoffg.} = 0,4219 \right\} \\ \left\{ 2 - \text{Wasserstoffg.} = 0,1376 \right\} \\ \left\{ \frac{1}{2} - \text{Sauerstoffg.} = 0,5512 \right\} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \text{ M. Methyleng.} \\ 1 - \text{Wasserg.} \end{array}$$

Entzündet brennt der Holzgeist wie Alkohol; vermittelt Platinamohr oxydirt er sich zu Ameisensäure; Chlor wirkt darauf ein; Säuren liefern Aetherarten damit. Kali und Natron lösen sich im Holzgeist auf; Baryterde verbindet sich damit unter Erwärmung. Er löst diese Verbindung auf, welche man aus der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe in Krystallen erhalten kann, in denen sich der Sauerstoff des Holzgeistes zum Sauerstoff der Baryterde wie 2:1 verhält. Als Lösungsmittel verhält er sich wie der Alkohol.

205. 2) Holzäther. Destillirt man 1 Theil Holzgeist mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein Gasgemenge, aus welchem, wenn man es eine Zeit lang mit Kali in Berührung läßt, man die beigemengte schweflichte Säure und Kohlensäure wegnehmen kann. Das zurückbleibende Gas ist Holzäther; es ist farblos und von ätherischem Geruch; bei -16° wird es noch nicht tropfbar. Ein M. Wasser löst davon 37 M. auf, Alkohol und Holzgeist noch mehr. Holzäther

Aus der Verbrennung mit Sauerstoffgas, welche auf ähnliche Weise vorgenommen wird, wie die des Aetherins (s. 137.), und aus der Bestimmung des specifischen Gewichtes findet man, daß

$$1 \text{ M. Holzätherg. } (=1,60) = \left. \begin{array}{l} \left\{ 1 \text{ M. Kohlenstoffg.} \right\} \\ \left\{ 3 - \text{Wasserstoffg.} \right\} \\ \left\{ \frac{1}{2} - \text{Sauerstoffg.} \right\} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ M. Methylengas} \\ 1 - \text{Wassergas.} \end{array}$$

Der Holzäther verhält sich also zum Holzgeist, wie der Aether zum Alkohol. Von hohem Interesse ist die Uebereinstimmung des Alkohols mit dem Holzäther: beide

bestehen aus denselben Elementen, welche nach demselben Gewichtsverhältniß verbunden sind, und das spec. Gewicht beider Gase ist dasselbe; ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften jedoch sind ganz verschieden. Es ist das schönste Beispiel zweier isomerer Körper: isomere Substanzen nennt man nämlich solche, welche bei derselben Zusammensetzung (von ἴσος, gleich, und μέρος, Theil) verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.

Schwefelsaurer Holzäther.

206. 3) Schwefelsaurer Holzäther. Destillirt man 1 Theil Holzgeist mit 8—10 Theilen Schwefelsäure langsam und unter fortdauerndem Kochen, so erhält man ein Destillat, welches fast eben so viel als der angewandte Holzgeist beträgt. Es besteht aus einer ölartigen und einer wässerigen Flüssigkeit; die ölartige, welche man durch Abgießen trennt, schüttelt man mit Wasser, um die Schwefelsäure, gießt sie dann auf Chlorkaliumstücke, um das Wasser, und zuletzt destillirt man sie mehrere Male mit Baryterde, um die schweflichte Säure wegzunehmen. Unter der Glocke der Luftpumpe verliert sie die letzten Beimengungen an Holzgeist und schweflichter Säure.

Zusammensetzung.

Die ölartige Flüssigkeit ist farblos, lauchartig riechend und von 1,324 specifischem Gewicht; sie kocht bei 188° und destillirt unverändert über. Das specifische Gewicht derselben beträgt 4,37; sie wurde wie der Holzgeist untersucht, darnach ist

$$1 \text{ M. schwfls. Holzäther.} \quad \left(= 4,37 \right) = \begin{cases} 1 \text{ M. Schwefelsäureg.} = 2,77 = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ M. Schweflfg.} \\ 1\frac{1}{2} - \text{ Sauerstoffg.} \\ 1 - \text{ Khlstffg.} \\ 3 - \text{ VVsrstffg.} \\ \frac{1}{2} - \text{ Sauerstoffg.} \end{array} \right. \\ 1 - \text{ Holzäthergas} = 1,60 = \end{cases}$$

Beim Alkohol hat man für diesen Körper keine entsprechenden Verbindungen, doch ist er so zusammengesetzt, wie die neutralen Verbindungen der Säure mit dem Aether und dem Holzäther im Allgemeinen, in denen der Sauerstoff des Aethers zum Sauerstoff der Säure sich wie in den neutralen Salzen verhält.

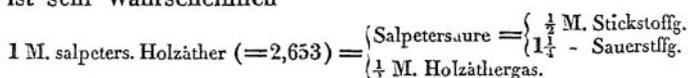
Von kaltem Wasser wird diese Verbindung langsam, von kochendem Wasser rasch in Holzgeist und in eine eigenthümliche Säure, Holzgeistschwefelsäure, zersetzt. Wird der schwefelsaure Holzäther mit Barythydrat oder mit wässrigen Alkalien zusammengebracht, so zersetzt er sich sogleich in Holzgeist und Holzgeistschwefelsäure, welche sich mit der Basis verbindet. Zersetzung

Erhitzt man den schwefelsauren Holzäther mit Chlorcalcium, so erhält man chlorwasserstoffsäures Methylen, mit Fluorcalcium gasförmiges fluorwasserstoffsäures Methylen, mit Cyanquecksilber cyanwasserstoffsäures Methylen, mit benzoësaurem Kali benzoësauren Holzäther, mit ameisensaurem Natron ameisensauren Holzäther, und mit schwefelwasserstoffsäurem Schwefelkalium eine Verbindung von Schwefelwasserstoffsäure mit schwefelwasserstoffsäurem Methylen; die Schwefelsäure bleibt, mit der der Basis verbunden, als schwefelsaures Salz zurück.

207. 4) Die Holzgeistschwefelsäure erhält man, wenn man holzgeistschwefelsauren Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure zerlegt, und die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe abdampft, in weissen Nadeln krystallisirt; diese Säure verbindet sich mit allen Basen. Das Barytsalz erhält man, wenn man 2 Th. Schwefelsäure und 1 Theil Holzgeist mengt, die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde übersättigt, und überhaupt dieselbe Methode befolgt, wie bei der Darstellung des benzinschwefelsauren Baryts; die Auflösung dampft man bis zur Syrupsdicke ein, und läßt sie unter der Glocke der Luftpumpe krystallisiren. Holzgeistschwefelsäure

208. 5) Salpetersaurer Holzäther. Diluirte Salpetersäure kann man mit Holzgeist destilliren, ohne daß eine Einwirkung statt findet. Mengt man dagegen 5 Theile Holzgeist, 5 Theile Salpeter und 10 Theile Schwefelsäure, so beginnt durch die bei der Mengung entstandene Wärme die Destillation, welche durch die Wärme, die durch die fortdauernde Einwirkung hervor gebracht, unterhalten wird; die ätherartige Flüssigkeit de- Salpetersaurer Holzäther

stillirt man mehrere Male über Bleioxyd und Chlorcalcium. Destillirt man sie zuletzt für sich, so wird, wenn 1 Theil übergegangen ist, der Kochpunkt constant. Was nämlich alsdann bei 68° übergeht, ist, so viel sich aus den bisherigen Untersuchungen ergeben hat, salpetersaurer Holzäther, welcher farblos ist, ein spezifisches Gewicht von 1,182 hat und schwach ätherisch riecht; bis etwas über 150° erhitzt, verpufft er. Sein spezifisches Gewicht im gasförmigen Zustande beträgt 2,653. Mit Kupferoxyd wurde er analysirt; nach dieser Untersuchung ist sehr wahrscheinlich



Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol versetzt und erwärmt, giebt er salpetersaures Kali.

Salpeterichtsaurer Holzäther hat man noch nicht dargestellt.

Oxalsaurer
Holzäther.

209. 6) Oxalsaurer Holzäther. Destillirt man gleiche Theile Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie der Luft ausgesetzt verdampft, sich Krystalle aussondern. Die Krystalle legt man auf ein Fließpapier und destillirt sie mit Bleioxyd.

Der oxalsaurer Holzäther, welchen man so rein erhält, ist farblos, riecht wie Oxaläther, schmilzt bei 51°, und kocht bei 161°. Er ist in Alkohol und Holzgeist löslich; er ist löslich in kaltem Wasser, zersetzt sich aber damit bald, und noch rascher, wenn er damit erwärmt wird, in Alkohol und Oxalsäure. Mit Ammoniak im Ueberschufs giebt er Holzgeist und Oxamid, in geringerer Menge damit versetzt, Holzätheroxamid.

Das spezifische Gewicht des oxalsauren Aethergases ist noch nicht bestimmt worden. Der oxalsaurer Holzäther besteht aus

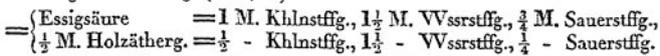
Oxalsäure = 2 M. Kohlenstoffg., 3 M. Sauerstoffg

Holzäther = 2 - Kohlenstoffg., 6 - Wasserstoffg., 1 M. Sauerstoffg

210. 7) Essigsaurer Holzäther. Destillirt man 1 Theil Schwefelsäure, 1 Theil krystallisirte Essigsäure und 2 Theile Holzgeist, und giefst das Destillat auf Chlorcalciumstücke, so sondert sich der essigsaurer Holzäther als eine leichte, ätherische Flüssigkeit aus, von welcher man mit Kalk die schweflichte Säure, und durch Digestion mit Chlorcalcium den Holzgeist, wenn sie von diesem enthält, wegnimmt. Sie riecht wie Essigäther, hat ein specifisches Gewicht von 0,919, und kocht bei 58°. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,57, und mit Kupferoxyd wurde sie untersucht; es ist demnach

Essigsaurer
Holzäther.

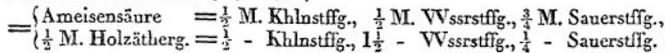
1 M. essigs. Holzätherg. (=2,57)



211. 8) Ameisensaurer Holzäther. Man erhält ihn am bequemsten, wenn man trocknes ameisen-saures Natron mit schwefelsaurem Holzäther gelinde erwärmt, das Uebergegangene noch einmal über ameisen-saures Natron, und dann für sich destillirt. Es wurde ameisensaurer Holzäther wie essigsaurer Holzäther untersucht; demnach ist

Ameisensaurer
Holzäther.

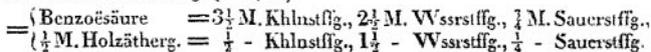
1 M. ameisens. Holzätherg. (=2,08)



212. 9) Benzoësaurer Holzäther. Destillirt man 2 Theile Schwefelsäure, 2 Theile Benzoësäure und 1 Theil Holzgeist, fällt das Destillat mit Wasser, wäscht es gut damit aus, destillirt dann den öartigen Rückstand über Bleioxyd, und erhitzt das Uebergegangene bis zum constanten Kochpunkt, so erhält man den benzoësauren Holzäther rein. Es ist eine öartige, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich im Wasser, leicht löslich im Holzgeist, und von 1,1 specifischem Gewicht; sie kocht bei 198°,5. Sie ist wie die früheren Aetherarten untersucht; es ist

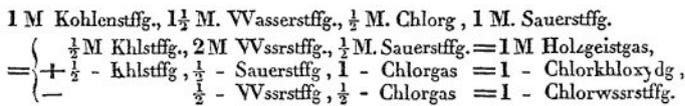
Benzoësaurer
Holzäther.

1 M. benzoës. Holzätherg. (=4,75)



Chlorkohlen-
oxyd
und Holzgeist.

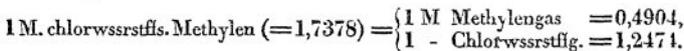
213. 10) Chlorkohlenoxyd und Holzgeist. Wenn man ganz auf dieselbe Weise Holzgeist zum Chlorkohlenoxydgas, wie Alkohol (s. 164.), treten läßt, so finden dieselben Erscheinungen statt, und ähnliche Producte werden gebildet. Reinigt man die erhaltene ätherische Flüssigkeit, und untersucht sie auf dieselbe Weise, so findet man sie ganz so zusammengesetzt, wie das Chlorkohlenoxydgas-Alkoholid, nur daß Methylen statt Aetherin darin enthalten ist; es besteht nämlich aus



Bei der Bildung dieses Körpers hat sich die Hälfte des Chlors also mit Wasserstoff verbunden und ist als Chlorwasserstoffsäure ausgetreten. Würde die ganze Menge Chlor sich mit dem Wasserstoff verbinden und ausscheiden, so erhielte man eine Verbindung von gleichen Maafsen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, — eine Verbindung, welche einer Zuckerart entsprechen würde, die statt Alkohol Holzgeist enthält.

Chlorwasser-
stoffsaur.es Me-
thyl.en

214. 11) Chlorwasserstoffsäures Methylen. Man erhält es als ein farbloses Gas, wenn man 2 Theile Kochsalz, 1 Theil Holzgeist und 3 Theile Schwefelsäure der Destillation unterwirft; bei -18° ist es noch nicht flüssig. Ein M. Wasser löst davon ungefähr 3 M. auf; durch Waschen mit Wasser kann man es daher leicht von fremden Beimengungen trennen. Nach den Untersuchungen ist



Dieses Gas laßt sich in der Rothglühhitze vollständig zersetzen. Versuche, ob sich dabei das Methylen, wie beim leichten Salzäther das Aetherin, ausscheiden lasse, haben kein ganz entscheidendes Resultat gegeben; man erhält allerdings ein Gas, welches wenig in der Zu-

sammensetzung vom Methylen abweicht und mit dem Chlor im Sonnenschein sich verbindet, aber noch nicht gehörig untersucht ist.

215. 12) Jodwasserstoffsäures Methylen erhält man, wenn man Jod in Holzgeist auflöst und Phosphor in kleinen Quantitäten allmählig zusetzt. Die Jodwasserstoffsäure, welche durch Zersetzung des Wassers gebildet wird, verbindet sich mit dem Methylen, und die Verbindung geht bei der Destillation der Flüssigkeit über. Das Destillat versetzt man mit Wasser; die sich ausscheidende ölartige Flüssigkeit destillirt man über Chlorcalcium, und dann über Bleioxyd. Die reine Verbindung ist farblos, von 2,237 specifischem Gewicht, und kocht zwischen 40 bis 50°. Ein Maafs der gasförmigen Verbindung, dessen specifisches Gewicht 4,88 ist, besteht aus 1 M. Methylen und 1 M. Jodwasserstoffgas.

Jodwasser-
stoffsäures Me-
thylen.

216. 13) Fluorwasserstoffsäures Methylen entwickelt sich als Gas, wenn man schwefelsäures Methylen und Fluorcalcium zusammen gelinde erhitzt; 1 M. Wasser nimmt nur $1\frac{2}{3}$ M. von dem Gase auf, es kann also über Wasser aufgefangen, und durch Waschen damit rein erhalten werden. Tropfbar-flüssig hat man es noch nicht erhalten. Ein Maafs dieses Gases, dessen specifisches Gewicht zu 1,186 gefunden ist, besteht aus 1 M. Methylen und 1 M. Fluorwasserstoffgas.

Fluorwasser-
stoffsäures Me-
thylen.

217. 14) Verbindungen, durch Chlor und Holzgeist erzeugt. Chlor wirkt nur wenig auf den Holzgeist ein; man muß ihn mehrere Male, indem man Chlorgas durch die Retorte leitet, welches durch den Tubulus geschieht, mit dem Chlor destilliren, damit eine vollständige Einwirkung statt findet. Man erhält auf diese Weise zwei Verbindungen, wovon die eine flüchtiger als die andere ist; die weniger flüchtige verbindet sich mit dem Ammoniak zu einem krystallinischen Körper.

Chlor
und Holzgeist.

Destillirt man eine Auflösung von 1 Pfund Chlor-
kalk mit 1 Unze Holzgeist, so erhält man Chlorätherid

Chlorätherid,
vermittelt

Holzgeist dar- mit denselben Eigenschaften und derselben Zusammen-
gestellt. setzung, als wenn man Alkohol angewandt hätte.

218. 15) Ameisensäure. Läßt man auf dieselbe Weise fein vertheiltes Platina und atmosphärische Luft auf Holzgeist wie auf Alkohol wirken (s. 171.), indem man nämlich ein offenes Glas über einen Teller stellt, auf dessen Boden man etwas Wasser gießt, auf welchem mehrere Schalen mit Platina und ein Gefäß mit Holzgeist stehen, so geht die Oxydation des Holzgeistes zwar weit langsamer vor sich, als dieses beim Alkohol der Fall ist, nach einiger Zeit erhält man jedoch so viel Säure, daß man mit Sicherheit sie als Ameisensäure erkennen kann. Die Ameisensäure, welcher man alles Wasser entzogen hat, was sie abgiebt ohne zersetzt zu werden, besteht aus 2 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas = 4 M. Methylengas + 4 M. Sauerstoffgas, oder aus gleichen Maafsen Methylen und Sauerstoffgas, so wie die krystallisirte Essigsäure aus gleichen Maafsen Aetherin und Sauerstoffgas besteht. Verbindet sich die Ameisensäure mit Basen, so tritt aus diesen Verbindungen, wie aus der Essigsäure, wenn sie scharf getrocknet werden, 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas als Wasser aus. Bei den Säuren komme ich weitläufiger auf die Ameisensäure zurück.

IV. Die Kohlenwasserstoffarten des Oelgases.

Kohlenwasser- 219. Man hat versucht, das Gas, welches man er-
stoffarten des hält, wenn Oel bei der Glühhitze zersetzt wird, und des-
Oelgases. sen man sich eben so zur Erleuchtung bedient, wie des Steinkohlengases, in ein Gefäß so hineinzupressen, daß man dadurch ein tragbares Gaslicht erhält. Wenn man in ein Gefäß 30 Mal mehr, als es gewöhnlich an Gas faßt, hineinpreßt, so sondert sich der 4te Theil des angewandten Gases als eine tropfbar-flüssige Substanz ab, die man durch eine Vorrichtung aus dem Gefäß in eine

Retorte, die bis zu einer sehr niedrigen Temperatur erkältet worden ist, abfließen lassen kann. Diese Flüssigkeit besteht aus drei verschiedenen Substanzen, wovon man die eine fest, die beiden anderen tropfbar-flüssig erhalten kann. Die feste und die eine tropfbar-flüssige Substanz kann man, da sie bei $85\frac{1}{2}^{\circ}$ kochen, leicht von der anderen tropfbar-flüssigen, die noch unter dem Gefrierpunkte kocht, durch Destillation trennen; und die feste, die bei $5\frac{1}{2}^{\circ}$ fest wird, kann alsdann von der flüssigen, die bei -18° noch nicht fest wird, durch Auspressen zwischen sehr kaltem Papier, getrennt werden. Die feste Verbindung ist Benzin. Das spezifische Gewicht der tropfbar-flüssigen Verbindung ist 0,602; sie ist die leichteste aller bekannten Flüssigkeiten. Ein M. in dieser Verbindung besteht aus 2 M. Kohlenstoffgas und 4 M. Wasserstoffgas; sie enthält also dasselbe Verhältniß an Kohlenstoffgas und Wasserstoffgas, wie das Aetherin und Methylen. Das spezifische Gewicht des Gases ist doppelt so groß, als das des Aetherins. Es wird sich daraus leicht vorher sagen lassen, wie die Verbindungen, welche dieser Körper eingeht, zusammengesetzt sein werden; sie werden bei derselben Gewichtsmenge an Kohlenwasserstoff nur halb so viel von den anderen damit verbundenen Substanzen enthalten, als die Aetherinverbindungen.

Die tropfbar-flüssige Verbindung, welche bei $85\frac{1}{2}^{\circ}$ kocht, ist nach einer Untersuchung so zusammengesetzt, daß in 1 M. 3 M. Kohlenstoffgas und 4 M. Wasserstoffgas enthalten sind; da sie aber eine Auflösung von Benzin in der eigenthümlichen Verbindung ist, so bezieht sich diese Angabe nur auf die Zusammensetzung dieser Auflösung. Diese Kohlenwasserstoffverbindungen vereinigen sich, wie ich es schon vom Benzin angeführt habe, mit der Schwefelsäure zu eigenthümlichen Säuren, welche unstreitig der Benzinschwefelsäure analog zusammengesetzt sind, und die eine nähere Untersuchung verdienen.

V. Saponin, Ceten.

Kohlenwasser-
stoff der Stear-
in- und Mar-
garinsäure.

220. Vergleicht man die Zusammensetzung der krystallirten Stearinsäure, worin nach der Untersuchung 70 M. Kohlenstoffgas, 136 M. Wasserstoffgas und 6 M. Sauerstoffgas enthalten sind, mit der der Benzoësäure, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dafs sie aus reinem Kohlenwasserstoff (66 M. Kohlenstoffgas und 132 M. Wasserstoffgas) und Oxalsäure (= 4 M. Kohlenstoffgas und 6 M. Sauerstoffgas) besteht. Eben so könnte man die krystallirte Margarinsäure, welche man aus 35 M. Kohlenstoffgas, 67 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas zusammengesetzt gefunden hat, als aus 1 M. Kohlenwasserstoff (= 33 M. Kohlenstoffgas und 66 M. Wasserstoffgas) und 4 M. Kohlensäure bestehend ansehen; ja vielleicht besteht sie aus 32 M. Kohlenstoffgas, 64 M. Wasserstoffgas und 4 M. Kohlensäuregas, oder aus 1 M. Kohlensäure und 1 M. eines Kohlenwasserstoffs, wovon 1 M. 8 M. Kohlenstoffgas und 16 M. Wasserstoffgas enthält. Was die Vergleichung dieser Säuren mit der Benzoësäure und die Zusammensetzung anbelangt, gewinnt dadurch noch mehr an Wahrscheinlichkeit, dafs, wenn man auf ähnliche Weise die neutralen Verbindungen dieser Säuren der Destillation unterwirft, wie den benzoësauren Kalk (s. 121.), man dem Carbobenzid ähnliche Verbindungen erhält; die Margarone würde Carbosaponid sein.

Margarone.

221. Wenn man nämlich Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ Kalk dem Gewichte nach destillirt, und das Destillat durch Umkrystallisiren mittelst Alkohol reinigt, so erhält man eine weifse, glänzende Masse, welche bei 77° schmilzt, im Aether leicht, weniger im Alkohol löslich ist; mit einer Kalialösung gekocht, erleidet sie keine Veränderung; durch Schwefelsäure wird sie zersetzt. Durch Untersuchung derselben hat sich ergeben, dafs sie gebildet wird, indem 2 M. Sauerstoffgas sich mit 1 M. Kohlenstoffgas zu Kohlensäure verbinden, welche bei der Kalkerde zurückbleibt.

Wenn man die angeführte Hypothese über die Zusammensetzung der Margarinsäure annimmt, so ist

Margarins.	= 32 M. Klnstffg., 64 M. VVssrstffg., 2 M. Klnstffg., 4 M. Srstffg.,	
— Kohlens.	=	1 - - 2 - -
— VVasser	=	2 - - 1 - -
= Margarins.	= 33 M. Klnstffg., 62 M. VVasserstoffgas	1 M. Srstffg.

Behandelt man auf ähnliche Weise die Stearinsäure und die Producte der Destillation, so erhält man eine krystallinische Substanz, welche bei 56° schmilzt. Sie wird gebildet, wenn 4 M. Sauerstoff sich mit 2 M. Kohlenstoff der Stearinsäure, wie sie in den Salzen enthalten ist, verbinden und als Kohlensäure mit der Basis verbunden zurückbleiben. Auch die Oelsäure erleidet eine solche Zersetzung.

Stearone.

222. Auf ähnliche Weise, wie man Benzoësäure in Benzin und Kohlensäure zerlegen kann, gelingt die Zerlegung der Margarinsäure und Stearinsäure nicht; man erhält aufser den gasförmigen Producten eine Flüssigkeit, welche dadurch sich vor vielen andern auszeichnet, dafs sie leichter als wasserfreier Alkohol ist. Welches Mittel man aber auch anwenden mag, so erhält man sie nicht von einem constanten Kochpunkt. Durch die Analyse wurde bei einer Flüssigkeit, welche durch mehrere Destillationen über Kalk gereinigt und zuletzt längere Zeit mit Kalium in Berührung war, gefunden, dafs sie nur eine Spur Sauerstoff enthält, und Wasserstoff und Sauerstoff nahe in demselben Verhältnifs, wie im Aetherin. Wahrscheinlich ist es, dafs diese Flüssigkeit den Kohlenwasserstoff der Margarinsäure oder Stearinsäure, welchen man einstweilen Saponin nennen könnte, enthält; jedoch sind in derselben noch andere Kohlenwasserstoffverbindungen beigemengt enthalten.

Saponin.

223. Vermittelst des Aethals, welchen man durch Verseifung des Wallraths erhält, ist die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs, welcher aus 8 M. Kohlenstoffgas und 16 M. Wasserstoffgas besteht, gelungen; man erhält ihn, wenn man das Aethyl mit glasiger Phosphorsäure destillirt, als eine ölarartige Flüssigkeit. Er kocht bei 275°.

Ceten.

Weil er aus dem Wallrath (*Sperma ceti*) gewonnen wird, hat man ihn Ceten genannt.

Das Aethyl verhält sich zum Ceten, wie Alkohol zum Aetherin; es besteht aus 8 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas, welche höchst wahrscheinlich 1 M. Cetengas, dessen specifisches Gewicht noch nicht ermittelt ist, bilden, und aus 1 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, also aus gleichen Maassen Cetengas und Wassergas.

Phosphorchlorid mit Aethyl destillirt, giebt Phosphorsäure und chlorwasserstoffsäures Ceten, welches aus gleichen Maassen Cetengas und Chlorwasserstoffgas besteht.

Concentrirte Schwefelsäure und Aethyl geben eine eigenthümliche Säure; das Kalisalz dieser Säure ist wie das weinschwefelsäure Kali, wenn in die Stelle von 1 M. Aetherin 8 M. Kohlenstoffgas und 16 M. Wasserstoffgas treten, zusammengesetzt.

Fette, ähnlich
dem Benzoe-
äther.

Ist die Ansicht über die Zusammensetzung der Margarinsäure und Stearinsäure, welche ich oben erwähnt habe, die richtige, so würde man die verseifbaren Fette als dem Benzoëäther analog zusammengesetzt sich zu denken haben. Wird er durch Kali zersetzt, so erhält man Benzoësäure und Alkohol; wird Stearin und Margarin zersetzt, so erhält man, indem auch Wasser aufgenommen wird, die Säure und Oelsüß, welches also dem Alkohol entspricht; wird Wallrath zersetzt, so erhält man Stearinsäure, Oelsäure und Aethyl, welches, wenn ihm Wasser entzogen wird, das Ceten giebt, wie der Alkohol das Aetherin.

VI. Naphtalin, Parannaphtalin, Bergtalg.

Naphtalin.
Darstellung.

224. Naphtalin. Aus allen Substanzen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, kann, so viel man bisher gefunden hat, wenn man sie der Weißglühhitze aussetzt, Naphtalin gewonnen werden, also aus allen vegetabilischen und animalischen Substanzen. Unterwirft man diese auf gewöhnliche Weise der Destillation bei

ei-

einer langsam steigenden Hitze, so bleibt, wie ich nachher weitläufiger anführen werde, Kohle zurück, eine wässrige und ölarartige Flüssigkeit verdichtet sich in der Vorlage, und verschiedene Gasarten entwickeln sich; Naphtalin bildet sich nicht dabei. Läßt man aber die ölarartige Flüssigkeit durch ein stark glühendes eisernes Rohr, wozu-man am besten einen Flintenlauf anwenden kann, und die durch die Zerlegung bei dieser hohen Temperatur gebildeten Verbindungen darauf durch ein kaltes Rohr streichen, so setzen sich darin schöne Krystalle von Naphtalin an. Im Holztheer, im Steinkohlentheer und im thierischen Theer ist daher gewöhnlich kein Naphtalin enthalten; doch kann man die Destillation, wobei man es gewinnt, so leiten, daß sie Naphtalin enthalten, wenn man nämlich die Retorte so tief in's Feuer hineinlegt, daß ein Theil des Halses derselben bis zum Weißglühen erhitzt wird, so daß also die Verbindungen, welche aus den in der Retorte befindlichen Substanzen sich entwickeln, bei ihrem Durchgange durch den Hals eben so zerlegt werden, wie in einem stark erhitzten Rohre. Im Steinkohlentheer, welchen man bei der Darstellung des Leuchtgases gewinnt, ist Naphtalin enthalten, weil die aus den Steinkohlen durch Destillation entwickelten Verbindungen zuweilen mit einem Theil des Destillationsapparates, welcher bis zu der zur Naphtalinbildung nöthigen Temperatur erhitzt worden ist, in Berührung kommen. Aus derselben Ursache bildet sich Naphtalin bei der Kienrufsdarstellung, ja es kann bei jedem unvollkommenen Verbrennungsprocesse gebildet werden. Aus dem Kienrufs kann man, indem man ihn in einer Retorte erhitzt, das darin enthaltene Naphtalin ausscheiden. Am leichtesten erhält man es, wenn man Steinkohlentheer einer langsamen Destillation unterwirft; am Ende derselben sublimirt es als eine krystallinische Masse. In größser Menge erhält man es jedoch, wenn man von 6 Theilen Steinkohlentheer 3 Theile abdestillirt, und durch das

Ueberdestillirte eine Zeit lang Chlor hindurch leitet, die Flüssigkeit mit Wasser wäscht und dann destillirt; wenn man das, was übergegangen ist, bis -10° erkaltet, so setzt sich Naphtalin in großer Menge ab. Die Krystalle löst man in kochendem Alkohol auf, und aus der erkalteten Auflösung erhält man sie rein.

Naphtalin
durch Zer-
setzung der
Benzoësaure.

Naphtalin bildet sich außerdem noch, wenn ein benzoësaures Salz, zum Beispiel benzoësaure Kalkerde, nachdem sich 2 Maafs Wassergas ausgeschieden haben (s. 123.), einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird; es ist alsdann mit der Kalkerde eine Verbindung von 14 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas und 3 M. Sauerstoffgas verbunden. Die Verwandtschaft der Kalkerde zur Kohlensäure bewirkt, daß die 3 M. Sauerstoffgas sich mit $1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas verbinden, und eine Verbindung von $12\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 10 M. Wasserstoffgas (= 5 M. Kohlenstoffgas und 4 M. Wasserstoffgas) geht über; bei der Destillation der benzoësauren Kalkerde erhält man es zugleich mit Carbobenzid (s. 121.). Diese Darstellung ist ein klarer Beweis, daß Naphtalin durch Zersetzung bei einer erhöhten Temperatur gebildet werden kann.

Das Naphtalin schmilzt bei 78° , kocht bei 210° , und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus, welcher dem des Flieders am ähnlichsten ist.

Zusammen-
setzung.

Aus der Bestimmung des spec. Gewichtes in Gasform und der Analyse mit Kupferoxyd ergibt sich, daß

$$1 \text{ Maafs Naphtalinas (=4,494)} = \begin{cases} 5 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} = 4,219, \\ 4 \text{ - Wasserstoffgas} = 0,275. \end{cases}$$

Wird Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man eine eigenthümliche Säure, nämlich eine Verbindung des Naphtalins mit der Schwefelsäure, welche nach demselben Verhältniß, wie die Säuren dieser Klasse überhaupt, zusammengesetzt ist; ich werde bei den Säuren darauf weitläufiger zurückkommen.

Chlor

225. Man kann durch die Einwirkung des Chlors

und des Broms auf das Naphtalin, und durch die Behandlung der dadurch erhaltenen Substanzen, eine große Anzahl von Verbindungen erhalten, welche ich wegen der Mannigfaltigkeit der Bildungen und Zersetzungen anführen werde. Das Chlor verbindet sich direct in zwei Verhältnissen mit dem Naphtalin. Die Verbindung, welche auf 1 M. Naphtalingas 1 M. Chlorgas enthält, kann man Naphtalinchlorür, die, welche 2 M. Chlorgas enthält, Naphtalinchlorid nennen; beide zersetzen sich durch Erwärmung, indem Chlorwasserstoffsäure austritt, und liefern dadurch zwei neue Verbindungen. Vielleicht giebt es noch zwei andere; in der einen derselben ist mit 1 M. Naphtalingas 4 M., in der anderen 6 M. Chlorgas verbunden. Die erstere kann man Naphtalinhyperchlorür, und die zweite Naphtalinhyperchlorid nennen; von diesen kennt man bisher nur Verbindungen, welche entstehen, wenn ein Theil des Chlors mit Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure sich daraus ausgeschieden hat.

1) Naphtalinchlorür = 1 M. Naphtalingas (= 5 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas) + 1 M. Chlorgas. Man erhält diese Verbindung, wenn man so lange zu Naphtalin Chlor leitet, bis aus dem ölartigen Körper, welcher sich gebildet hatte, eine feste Substanz, Naphtalinchlorid, sich absetzt. Die Flüssigkeit sucht man durch Auflösen in Aether, und durch theilweises Verdampfen und Erkalten vom Naphtalinchlorid, welches wenig im Aether löslich ist, und vom Naphtalin zu trennen. Es ist ein ölartiger, gelblich gefärbter Körper, welcher im Alkohol, und in allen Verhältnissen im Aether löslich ist.

2) Naphtalidchlorür = 5 M. Kohlenstoffgas, $3\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas (= 4 M. Naphtalingas + 1 M. Chlorgas - 1 M. Chlorwasserstoffgas). Destillirt man Naphtalinchlorür zu wiederholten Malen, so entwickelt sich bei jeder Destillation Chlorwasserstoffsäure wie beim Chlorbenzin. Destillirt man es über Kali, so bildet sich Chlorkalium und Wasser, und eine klare,

farblose Flüssigkeit, Naphtalidchlorür, welche, ohne zersetzt zu werden, sich destilliren läßt, geht über; sie wird gebildet, indem die Hälfte des Chlors mit der nöthigen Menge Wasserstoff sich verbindet und als Chlorwasserstoff aus der Verbindung austritt.

Naphtalin-
chlorid.

3) Naphtalinchlorid (=1 M. Naphtalingas und 2 M. Chlorgas). Leitet man zu Naphtalin so lange Chlor, als noch etwas aufgenommen wird, und erhitzt das Naphtalin und Naphtalinchlorür nur sehr schwach, und zwar so, daß stets eine flüssige Oberfläche vorhanden ist, worauf das Chlor einwirken kann, so bildet sich Naphtalinchlorid, welches man, nachdem man zuerst mit Aether das beigemengte Naphtalinchlorür davon getrennt hat, heiß in Aether auflöst, und dann aus der Auflösung krystallisiren läßt.

Naphtalid-
chlorid.

4) Naphtalidchlorid (=5 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, 1 M. Chlorgas =1 M. Naphtalingas +2 M. Chlorgas —2 M. Chlorwasserstoffgas). Destillirt man Naphtalinchlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und ein öartiger Körper, welcher beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, geht über; destillirt man diesen noch einmal, preßt die erhaltenen Krystalle zwischen Löschpapier, löst sie in Alkohol auf und läßt die Auflösung in einem erkaltenden Gemisch krystallisiren, so erhält man die Verbindung rein und in gut bestimmbarern Krystallen. Sie schmilzt bei 44°, und läßt sich, ohne zersetzt zu werden, destilliren. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf; eben so wenig Kali, selbst wenn die Auflösung sehr concentrirt ist. Die Verbindung hat sich auf ähnliche Weise wie das Naphtalidchlorür gebildet. Von dieser Verbindung scheint durch ihre physikalischen Eigenschaften ein Körper, welcher ganz dieselbe Zusammensetzung hat, verschieden zu sein, den man erhält, wenn man Naphtalinchlorid mit einer Auflösung von Kali in Alkohol kocht; die wesentliche Verschiedenheit besteht im Schmelzpunkt, welcher bei dieser Verbindung bei 18—20° eintritt.

Naphtalid-

5) Naphtalidhyperchlorür (=5 M. Kohlen-

stoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, 2 M. Chlorgas = 1 M. Naphtalingas + 4 M. Chlorgas — 4 M. Chlorwasserstoffgas). Wenn man über Naphtalin oder über die vier angeführten Verbindungen so lange Chlor leitet, als noch eine Einwirkung statt findet, indem man die Temperatur bis zum Kochpunkt der gebildeten Verbindungen steigert, so findet dabei fortwährend eine Entwicklung von Chlorwasserstoff statt. Man unterbricht die Zuleitung, wenn die flüssige Masse, nachdem man sie etwas erkalten läßt, sogleich erstarrt, löst sie in kochendem Alkohol auf, und läßt sie herauskrystallisiren; dieses wiederholt man mehrere Male. Diese Verbindung ist weiß, geruch- und geschmacklos, etwas löslicher im Alkohol und Aether als das Naphtalidhyperchlorid, schmilzt bei 126°, läßt sich, ohne zersetzt zu werden, verflüchtigen, und wird von kochenden Säuren nicht angegriffen, eben so wenig wie vom Kali.

6) Naphtalidhyperchlorid (= 5 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, 5 M. Chlorgas = 1 M. Naphtalingas + 6 M. Chlorgas — 2 M. Chlorwasserstoffgas). Man kann diese Verbindung erhalten, wenn man, nachdem die Bildung von Naphtalinchlorid erfolgt ist, indem man es erwärmt, Chlor hinzuleitet. Durch Einwirkung des Chlors auf Naphtalin erhält man wahrscheinlich kein Naphtalinhyperchlorid und Naphtalinhyperchlorür, weil die Temperatur, welche zur Bildung dieser Verbindungen nothwendig ist, schon eine Zersetzung und Entwicklung von Chlorwasserstoff bewirkt. Am bequemsten erhält man Naphtalidhyperchlorid, wenn man zum Naphtalidchlorid bei der gewöhnlichen Temperatur Chlor leitet; es findet keine Einwirkung von Chlorwasserstoff dabei statt. Die erhaltene Verbindung wäscht man mit etwas Aether, und löst den Rückstand alsdann in kochendem Aether auf, aus welchem beim Erkalten die Verbindung in Krystallen sich ausscheidet. Sie schmilzt bei 141°, läßt sich, ohne zersetzt zu werden, destilliren, und wird von wässrigem Kali, Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht ange-

hyperchlorür.

Naphtalidhyperchlorid.

griffen; mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol gekocht, giebt sie Naphtalidhyperchlorür.

Setzt man zu Naphtalinchlorid Brom hinzu, so löst es sich darin auf und bildet nach einiger Zeit damit eine feste Masse. Durch Abspülen mit Aether, Auflösen in kochendem Aether, und durch Krystallisiren erhält man diese Verbindung rein; sie besteht aus 5 Maafs Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, 1 M. Chlorgas, 2 M. Bromgas = 1 M. Naphtalingas + 2 M. Chlorgas + 2 M. Bromgas - 2 M. Chlorwasserstoffsäure.

Naphtalidbromür.

7) Naphtalidbromür. Setzt man zu Naphtalin Brom, so findet eine starke Einwirkung statt, Bromwasserstoff entwickelt sich, und ein ölarziger Körper wird gebildet; rein ist diese Substanz noch nicht dargestellt.

Naphtalidbromid.

8) Naphtalidbromid (= 5 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, 1 M. Bromgas = 1 M. Naphtalingas + 2 M. Bromgas - 2 M. Bromwasserstoffgas). Man erhält diese Verbindung, wenn man so lange Brom auf Naphtalin wirken läßt, als noch Bromwasserstoffsäure sich entwickelt; die Masse wird dann fest. Durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren erhält man sie leicht rein. Diese Verbindung ist weiß, geruchlos, leicht löslich im Alkohol und Aether, unlöslich im Wasser, und destillirbar ohne Zersetzung; sie erstarrt bei 52°. Von Schwefelsäure wird sie wenig, von Salpetersäure kalt gar nicht angegriffen. Leitet man zu der erhitzten Verbindung Chlor, so erhält man Naphtalidhyperchlorür.

Verbindungen des Naphtalins mit Jod und Cyan darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

Salpetersäure und Naphtalin.

226. Kalt wirkt gewöhnlich Salpetersäure nicht auf Naphtalin ein, damit gekocht, nur wenig; setzt man aber zu Naphtalin rauchende Salpetersäure in Tropfen, so findet sogleich eine starke Einwirkung statt, und es bildet sich oberhalb der Salpetersäure eine ölarzige Flüssigkeit, aus welcher, so wie aus der Salpetersäure, sich ein krystallinischer Körper aussondert. Der ölarzige Körper ist

noch nicht näher untersucht. Die krystallinische Masse besteht aus zwei Substanzen, wovon die eine, Nitronaphtalid, leichter im Alkohol sich auflöst, als die andere, Binitronaphtalid.

Das Nitronaphtalid erhält man am leichtesten, wenn man zu Naphtalin rauchende Salpetersäure setzt, und die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis eine Auflösung statt findet, aus welcher sich beim Erkalten Nitronaphtalid ausscheidet, welches man zuerst mit Wasser auswäscht, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren mittelst Alkohols rein erhält. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 43° , und verflüchtigt sich, ohne zersetzt zu werden; leitet man es durch ein glühendes Rohr, so findet eine kleine Verpuffung statt. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es auf. Läßt man Chlor darauf einwirken, so erhält man Naphtalidhyperchlorür. Es besteht aus 5 M. Kohlenstoffgas, $3\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas = 1 M. Naphtalingas (5 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas) + Salpetersäure ($\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas, $1\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas) - $\frac{1}{2}$ M. Wassergas = $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas. Es verhält sich demnach zum Naphtalin, wie das Nitrobenzid zum Benzin.

Binitronaphtalid. Setzt man zu rauchender Salpetersäure, welche man bis zum Kochen erhitzt, Naphtalin in kleinen Quantitäten, so findet sogleich eine starke Einwirkung statt. Wenn man ungefähr $\frac{1}{4}$ von der angewandten Salpetersäure an Naphtalin zugesetzt hat, und die klare Auflösung noch eine Zeit lang kochen und dann erkalten läßt, so gesteht sie fast ganz zu einer krystallinischen Masse; diese wäscht man mit Wasser gut aus, und kocht sie alsdann mit Alkohol. Was an Nitronaphtalid darin enthalten ist, wird dadurch aufgelöst, und was zurückbleibt, löst man in größeren Mengen Alkohols auf, aus welchem es rein herauskrystallisirt. Es ist unlös-

Nitronaphtalid.

Binitronaphtalid.

lich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 185° ; vorsichtig erhitzt, sublimirt es sich durch ein glühendes Rohr geleitet, verpufft es. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es auf. Es besteht aus 5 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, 1 M. Stickstoffgas und 2 M. Sauerstoffgas = 1 M. Naphtalingas (= 5 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas) + Salpetersäure = 1 M. Stickstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas — 1 M. Wassergas = 1 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas; es hat sich also gebildet, indem mit derselben Menge Naphtalin sich doppelt so viel Salpetersäure, als im Nitronaphtalid, verbunden, und doppelt so viel Wasser sich ausgeschieden hat.

Destillirt man das Nitronaphtalid und Binitronaphtalid mit Kalkerde, so werden sie zersetzt; unter den gebildeten Producten, welche noch nicht hinreichend untersucht sind, befindet sich Naphtalin, und beim Binitronaphtalid auch Ammoniak.

Paranaphtalin.

227. Paranaphtalin. Wenn man bei der Destillation des Steinkohlentheers die Vorlage 4 Mal abnimmt, so bestehen die beiden ersten übergegangenen Mengen aus einer ölartigen Flüssigkeit, und die beiden letzten sind schleimig. Die Flüssigkeit der ersten Vorlage enthält nur Naphtalin, und die der zweiten, dritten und vierten Paranaphtalin. Aus der Flüssigkeit der zweiten Vorlage krystallisirt das Paranaphtalin, wenn man sie bis -10° erkaltet, heraus; aus der der dritten und vierten Vorlage muß man es erst mit sehr wenig Terpenthinöl, worin es sich leicht auflöst, ausziehen, und dann die Auflösung in Terpenthinöl bis -10° erkalten, wodurch man es gleichfalls krystallisirt erhält. Die Krystalle werden zwischen Leinwand ausgeprefst, mit Alkohol gewaschen und destillirt.

So gereinigt, schmilzt es bei 180° , und kocht bei einer Temperatur über 300° . Vorsichtig erhitzt, läßt es sich, ohne zersetzt zu werden, sublimiren. Es löst sich

nicht in Wasser, und nur sehr wenig in Alkohol und Aether. Es ist

1 M. Paranaphtalin. ($=6,741$) $= \left\{ \begin{array}{l} 7\frac{1}{2} \text{ M. Kohlstffg.} = 7\frac{1}{2} \cdot 0,8438 = 6,328, \\ 6 \text{ - Wasserstoffg.} = 6 \cdot 0,0688 = 0,413. \end{array} \right.$

Im Paranaphtalin sind also Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniß, wie im Naphtalin, verbunden; es unterscheidet sich davon darin, daß sein Gas anderthalb Mal schwerer ist.

Wenn man Paranaphtalin mit Salpetersäure längere Zeit kocht, so sondern sich aus der Flüssigkeit Krystalle aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind, und in Aether nur wenig; durch Sublimation erhält man sie rein. Mit Kali, Kalkerde oder Salzsäure werden sie nicht verändert; Schwefelsäure löst sie auf. Sie bestehen aus $7\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas $=$ 1 M. Paranaphtalin ($=7\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas) $+2$ M. Sauerstoffgas -2 M. Wassergas ($=2$ M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas).

Bergtalg. In den Quecksilberminen von Idria kommt der Bergtalg vor; man kann ihn mit Terpenthinöl ausziehen, und aus der heißen Auflösung krystallisirt er leicht heraus. Er zersetzt sich bei der Destillation zum größten Theil, und schmilzt bei einer so hohen Temperatur, daß er dabei schon anfängt sich zu zersetzen. Er besteht wahrscheinlich aus $1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas. Mit dem Bergtalg sind der Schererit und die Hatchetine, welche gleichfalls in der Natur vorkommen, identisch, oder wenigstens ihm sehr ähnlich.

VII. Terpenthinöl, Citronenöl.

228. Aus den verschiedenen Pinusarten fließt beim Terpenthinöl.
Bersten der Rinde ein dicker Saft, welchen man rein und Darstellung.
in größerer Menge gewinnt, wenn man ein Loch in den Baum macht, und den Saft in ein Gefäß fließen läßt; dieser Saft besteht aus flüchtigen Oelen, welche verschiedene chemische Verbindungen, die man Harze nennt, auf-

gelöst enthalten. Bei den Harzen werde ich auf die verschiedenen Terpenthinarten zurückkommen. Zum Terpenthin setzt man Wasser und destillirt das Wasser über; mit den Wasserdämpfen geht alsdann das Terpenthinöl über, welches ungefähr ein Viertel vom Gewichte des Terpenthins beträgt. Es schwimmt auf dem Wasser, da es ein specifisches Gewicht von 0,86 hat, und darin unlöslich ist. Man erhält es rein, wenn man es in wasserfreiem Alkohol, worin es in jedem Verhältnisse löslich ist, auflöst, und zu der Auflösung gewöhnlichen Spiritus hinzusetzt, etwa so viel, bis der angewandte Alkohol ein specifisches Gewicht von 0,84 hat. Da 100 Theile von diesem Alkohol nur $13\frac{1}{2}$ Theil Terpenthinöl auflösen und alles Harz aufgelöst zurückhalten, so sondert sich das Oel rein aus; um es vom Alkohol, welcher es aufgelöst enthält, zu scheiden, muß man es mit Wasser schütteln, eine Zeit lang über gepulvertem Chlorcalcium stehen lassen und damit destilliren.

Chlorwasserstoff und Terpenthinöl.

229. Läßt man durch Terpenthinöl Chlorwasserstoff streichen, so lange es noch davon aufnimmt, so erhält man, wenn man das Gefäß mit der gebildeten Verbindung in Eis stellt, eine feste krystallisirte und eine flüssige Substanz, von welchen die relativen Quantitäten bei verschiedenen Terpenthinolsorten verschieden sein können. Die feste Verbindung erhält man rein, wenn man sie zwischen Papier ausdrückt, in Alkohol auflöst, aus der Auflösung krystallisiren läßt und mit Alkohol abwäscht; sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei einer Temperatur von 135° , und kocht bei 165° , indem zugleich ein Theil zersetzt wird und Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt.

Oel aus der festen Chlorwasserstoffverbindung.

230. Läßt man die Dämpfe dieser Substanz mehrere Male über glühende Kalkerde streichen, so wird sie zersetzt, der Chlorwasserstoff verbindet sich mit der Kalkerde, und ein farbloses, aromatisch riechendes Oel entwickelt sich, welches bei 145° kocht, bei 0° noch nicht

fest wird, und ein spezifisches Gewicht von 0,87 hat; es besteht aus 5 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas. Mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt es sich so gleich und vollständig zu der festen Verbindung, welche aus 1 M. Chlorwasserstoffsäure ($=\frac{1}{2}$ M. Chlorgas $+$ $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas) und 5 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas besteht.

231. Zerlegt man auf ähnliche Weise die flüssige chlorwasserstoffsäure Verbindung, so erhält man gleichfalls ein farbloses Oel von 0,86 spezifischem Gewicht, welches bei 134° kocht.

Oel aus der flüssigen Chlorwasserstoffverbindung.

Das Terpenthinöl enthält demnach wenigstens zwei verschiedene flüchtige Verbindungen; es besteht, nach der Untersuchung mit Kupferoxyd, aus 88,4 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff. Nach der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Terpenthindampfes ist

Zusammensetzung des Terpenthinöls.

$$1 \text{ M. Terpenthindampf } \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ M. Kohlenstoffgas} = 5 \cdot 0,8438 = 4,219, \\ (=4,769) = 8 \text{ - Wasserstoffgas} = 8 \cdot 0,0688 = 0,550. \end{array} \right.$$

Da die Substanz, welche eine feste Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure eingeht, so zusammengesetzt ist, wie das Gemenge, so muß auch die andere, welche die flüssige Verbindung eingeht, diese Zusammensetzung haben; beide sind isomer. Das Terpenthinöl kocht bei 156 $\frac{2}{3}$ °, also bei einer höheren Temperatur, als jede der beiden Substanzen für sich.

Zuweilen sondert sich ein krystallinischer Körper aus dem Terpenthinöl aus, welcher sich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löst, bei 150° schmilzt, und bei 150° bis 155° sich verflüchtigt. Das Terpenthinöl kann also durch Destillation nicht von diesem krystallinischen Körper getrennt werden; dieser ist manchmal in solcher Menge darin vorhanden, daß er bei einer niedrigen Temperatur herauskrystallisirt. Er besteht aus 5 M. Kohlenstoffgas, 11 M. Wasserstoffgas und 1 $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas. Krystalle von derselben Zusammensetzung sondern sich aus dem flüchtigen Oele vom *Basilicum* und *Cardamomum*

Krystallinische Substanz aus dem Terpenthinöl.

minus ab; ob sie isomer oder identisch sind, und ob man sie als aus 1 M. Terpenthinölgas (= 5 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas), mit 3 M. Wassergas verbunden, ansehen darf, müssen spätere Beobachtungen entscheiden. Man erhält diesen Körper, wenn man Terpenthinöl mit Wasser mengt und eine Zeit lang hinstellt, an den Wänden der Gefäße krystallisirt.

Citronenöl.
Darstellung.

232. Das Citronenöl (*oglio, essenza di limone*), welches fertig gebildet in der äußeren Schaafe der Citronen vorkommt, gewinnt man in Messina und Reggio, indem man die Citronen, welche man zum Verschicken nicht tauglich hält, mit vier Schnitten entschält, die Schaafe gegen einen Schwamm ausdrückt, und diesen dann über einen cylindrischen kupfernen Gefäß auspresst, welches man, wenn es gefüllt ist, zulöthet. Auf ähnliche Weise wird das Bergamottöl (*oglio di bergamotta*, Bergamotta ist eine kleine Art von Citronen) und Apfelsinenöl (*oglio di portogallo*) dargestellt. Mit dem letzteren wird das Citronenöl häufig verfälscht; beide haben mit dem Citronenöl viel Aehnlichkeit. Man erhält das Citronenöl vollkommen rein, wenn man echtes Citronenöl ganz wie das Terpenthinöl behandelt; es besteht alsdann gleichfalls wenigstens aus zwei verschiedenen Substanzen, welches man schon durch die Destillation nachweisen kann, indem, wenn man z. B. 1 Pfund destillirt, die erste Unze der übergegangenen Flüssigkeit bei 167°, die zweite bei 173° kocht.

Citronenöl
und Chlorwasser-
stoffsäure.

Läfst man Chlorwasserstoffsäure durch Citronenöl streichen, so verbindet es sich damit zu einem festen und flüssigen Körper, von denen die relativen Quantitäten bei verschiedenen Oelsorten verschieden sind. Durch Filtration, Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren, vermittelst Alkohol, erhält man den festen Körper in krystallinischen Blättchen, welche bei 43° schmelzen und bei 160° kochen, wobei sich die Verbindung jedoch theilweise zersetzt.

Leitet man diese Verbindung über erhitzten Kalk, Oel der festen Verbindung. rectificirt das Uebergegangene noch einmal über Kalk, und dann über Kalium, so erhält man ein farbloses Oel von 0,857 specifischem Gewicht, welches bei 165° kocht und mit Chlorwasserstoffsäure zu der festen Verbindung sich vereinigt. Es ist genau so zusammengesetzt, wie das Terpenthinöl; in der festen Verbindung ist aber nur halb so viel Säure mit derselben Menge des Kohlenwasserstoffs verbunden, als in der des Terpenthinöls. Dieses würde darauf führen, dafs dies Oel sich zu dem des Terpenthinöls wie Methylen zum Aetherin verhält, und dafs das specifische Gewicht des Dampfes dieses Oels die Hälfte von dem des Terpenthinöls betragen würde.

Das gereinigte Citronenöl ist fast genau so zusammengesetzt gefunden, wie das Oel aus der festen chlorwasserstoffsäuren Verbindung; es ist daher wahrscheinlich, dafs die flüssige chlorwasserstoffsäure Verbindung eine mit dem Oel der festen isomere Verbindung enthält.

233. Copaivaöl. Destillirt man Copaivabalsam, Copaivaöl. wie den Terpenthin, mit Wasser, so geht mit dem Wasser ein Oel von 0,88 specifischem Gewicht über, welches bei 205° kocht; es besteht aus 8 M. Wasserstoffgas und 5 M. Kohlenstoffgas. Destillirt man das Copaivaöl für sich, und läfst durch das übergegangene Oel Chlorwasserstoff streichen, so erhält man eine feste Verbindung, welche genau wie die aus dem Citronenöl zusammengesetzt ist, durch ihren Kochpunkt, welcher bei 185° eintritt, und durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, wovon es in der Kälte nicht verändert wird, während das Citronenöl davon zersetzt wird, sich von diesem, mit dem sie also isomer ist, unterscheidet.

234. Wachholderbeeröl. Destillirt man unreife Wachholderbeeren mit einer Auflösung von Chlor- Wachholderbeeröl (Oleum Juniperi). natrium in Wasser, um einen höheren Kochpunkt (109°) zu erhalten, so besteht die übergegangene ölartige Flüssigkeit aus zwei Oelen, wovon das eine bei 165°, das

andere bei 205° kocht, die man daher durch Destillation von einander trennen kann; das erstere hat ein specifisches Gewicht von 0,84, das zweite von 0,88. Aus den reifen Beeren erhält man nur das zweite; beide oxydiren sich sehr rasch an der Luft. Sie bestehen beide aus 8 M. Wasserstoffgas und 5 M. Kohlenstoffgas.

Gewürznelkenöl.

235. **Gewürznelkenöl.** Mengt man **Gewürznelkenöl** (*Oleum caryophyllorum*) mit einer concentrirten Auflösung von Kali, so wird es dadurch in zwei Oele zerlegt, wovon das eine sich wie eine Säure (Nelkensäure) verhält und mit dem Kali verbindet, während man das andere durch Destillation abscheiden und rein erhalten kann; dieses hat ein specifisches Gewicht von 0,918, kocht bei 142—143°, und besteht gleichfalls aus 5 Mfs. Kohlenstoffgas und 8 Mfs. Wasserstoffgas. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einer flüssigen Verbindung.

Das Bergamottöl, das Sadebaumöl (*Oleum Sabinæ*), welches zwischen 155—161° kocht, das Schwarzpfefferöl und das Baldrianöl (*Ol. Valerianæ*) bestehen gleichfalls aus 5 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas.

Harze.

236. **Harze.** In dem Terpenthin, in dem Capaivabalsam und andern Substanzen dieser Klasse sind in den flüchtigen Oelen verschiedene chemische Verbindungen aufgelöst, wovon sich einige gegen Basen als Säuren, andere sich indifferent verhalten; sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einige derselben kann man krystallisirt erhalten. Ein krystallisirtes Harz aus dem Terpenthin besteht aus 5 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas; eben so ist das krystallisirte Harz aus dem Copaivabalsam zusammengesetzt. Durch diese Zusammensetzung ist man veranlaßt, sie als Oxyde der flüssigen Verbindungen, worin sie vorkommen, anzusehen. Ein anderes krystallisirtes Harz aus dem Terpenthin besteht aus 10 M. Kohlenstoffgas, 15 M. Wasserstoffgas und

1 Maafs Sauerstoffgas. Wenn man Terpenthinöl der Luft aussetzt, so absorbirt es Sauerstoff, wobei jedoch zugleich sich Kohlensäure bildet, und das krystallisirte Harz sich nicht zu bilden scheint; ob man mit Gewifsheit die Harze als wirkliche Oxydationsstufen der flüchtigen Öele ansehen darf, müssen spätere Untersuchungen noch entscheiden.

237. Stearopten, Kampherarten. Aus vielen flüchtigen Oelen kann man durch Erkalten, vermittelt der Destillation und anderer Hülfsmittel, feste, krystallisirbare, stark riechende Substanzen darstellen, welche, ohne zersetzt zu werden, sich destilliren lassen, und die fertig gebildet darin enthalten sind. Zu diesen Substanzen gehört der gewöhnliche Kampher; es ist

Stearopten,
Kampher-
arten.

$$1 \text{ M. Kamphergas } (= 5,320) = \begin{cases} 5 \text{ M. Kohlenstoffg.} = 5 \cdot 0,8438 = 4,219, \\ 8 \text{ - Wasserstoffg.} = 8 \cdot 0,0688 = 0,550, \\ \frac{1}{2} \text{ - Sauerstoffgas} = \frac{1,1026}{2} = 0,551, \end{cases}$$

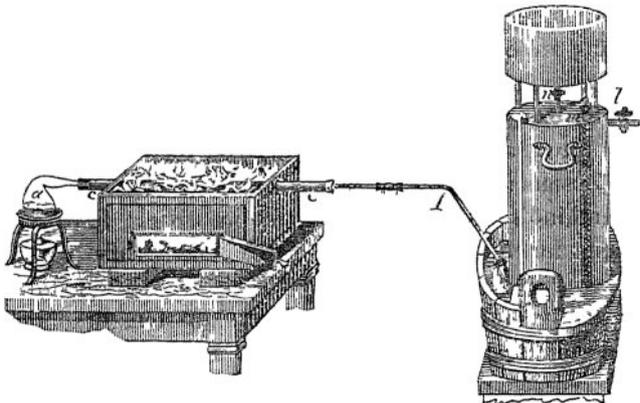
woraus man schliessen konnte, dafs 1 Maafs Kamphergas aus 1 M. Terpenthinöl (=4,279) und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff bestehe. Allein man ist durch keine Versuche berechtigt, den Kampher als eine Oxydationsstufe eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten, und eben so wenig ist man berechtigt, ihn als eine Oxydationsstufe des Kohlenwasserstoffs des Terpenthinöls anzusehen, welches noch dadurch unwahrscheinlicher wird, dafs er insbesondere dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirbare Harz des Terpenthinöls hat. Eben so kann man viele feste Substanzen der flüssigen Öele, so wie eine große Anzahl flüssiger flüchtiger Öele, entweder als Oxydationsstufen, oder als Hydrate von Kohlenwasserstoffarten, besonders der Verbindungen, welche aus 5 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas bestehen, ansehen, oder auch als neutrale Verbindungen von Säuren und Kohlenwasserstoffarten, dem Carbobenzid und Nitrobenzid ähnlich zusammengesetzt. Da man aber, auf diese Weise ihre Zu-

sammensetzung anzusehen, nur durch das Verhältniß, wie die Elemente darin dem Gewichte nach enthalten sind, geleitet wird, und dieses viele andere mögliche Weisen, wovon vielleicht keine die rechte ist, zulassen, und man durch die Art, wie sie sich bilden und wie sie zersetzt werden, keinen sichern oder einleuchtenden Beweis für eine bestimmte Art der Verbindung der Elemente anführen kann, so liegt es im Plane dieses Lehrbuches, diese Substanzen in einer späteren Abtheilung abzuhandeln.

VIII. Das Grubengas.

Grubengas.
Darstellung
durch trockne
Destillation.

238. Wenn man verschiedene organische Substanzen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, der Destillation unterwirft, so erhält man Kohle als Rückstand, und Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich unter einander und mit einem Antheile Kohle. Die so entstandenen Verbindungen sind bei der gewöhnlichen Temperatur theils tropfbar-flüssig, theils gasförmig; die gasförmigen sind Kohlensäure, Kohlenoxydgas und verschiedene Verbindungen von Kohlenstoff und Wasser-



stoff. Erhitzt man in einer kleinen Retorte *a* Alkohol, und laßt den Alkoholdampf, welcher aus 1 M. Kohlenstoff-

stoffgas, 3 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas besteht, durch ein glühendes Rohr c gehen, so verbindet sich $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas mit $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas zu 1 M. Kohlenoxydgas, $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas mit 2 M. Wasserstoffgas zu 1 M. Kohlenwasserstoffgas (Grubengas), und 1 M. Wasserstoff scheidet sich aus. Man nennt diese Verbindung von Kohle und Wasserstoffgas Grubengas, weil sie sich in den Steinkohlengruben bildet. Reiner erhält man diesen Kohlenwasserstoff, wenn man das Gas, welches man durch Destillation von reiner Steinkohle erhält, durch ein glühendes Rohr gehen läßt. Direct verbindet sich Wasserstoffgas und Kohle nicht, weder bei der gewöhnlichen Temperatur, noch zusammen erhitzt; selbst wenn Wasser über glühende Kohlen geleitet wird, erhält man nur eine sehr geringe Menge dieser Gasart dem Kohlenoxyde und Wasserstoffgase, welche sich bei der Zersetzung des Wassers bilden, beigemengt.

Gemenge solcher Gasarten kann man leicht in einem getheilten Rohre über Quecksilber untersuchen. Bringt man Kali in das Gemenge hinein, so wird die Kohlensäure absorhirt; nimmt man das Stückchen Kali wiederum weg und bringt Kalium hinein, so zersetzt dieses das Kohlenoxydgas, indem Kohle ausgeschieden wird und Kali sich bildet. Was übrig bleibt, ist Kohlenwasserstoffgas und Wasserstoffgas. Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgases, und wie viel Wasserstoff damit gemengt ist, kann man aus der Menge Sauerstoffgas, welche es zu seiner Verbrennung bedarf, berechnen.

Am reinsten wird dieses Gas durch die Zersetzung organischer Substanzen in stehenden Gewässern, welche einen morastigen Boden haben, erzeugt. Man füllt eine Flasche mit Wasser, und steckt in die Oeffnung der unter Wasser umgekehrten Flasche einen weiten Trichter, rührt dann den Boden mit einem Stock um, und hält die Flasche so, daß die aufsteigenden Blasen in den Trichter und in die Flasche hinaufsteigen. Die dem Gase bei-

Durch Zersetzung organischer Substanzen in stehenden Gewässern,

in den Steinkohlengruben.

gemengte Kohlensäure trennt man durch Schütteln mit Kalkwasser, welches sich damit zu kohlensaurer Kalkerde verbindet. Eine ähnliche Zersetzung, wie in solchen stehenden Gewässern, findet mit den Steinkohlen statt, die manchmal noch außer der Grube, in Magazinen und Schiffen, dieses Gas entwickeln, welches mit der atmosphärischen Luft ein detonirendes Gemenge bildet. In einigen Steinkohlengruben entwickelt es sich zuweilen allmählig in großer Menge; zuweilen ist es in Klüften verdichtet, und strömt aus diesen heraus, wenn die Arbeiter sie aufschlagen. Dieses Gas mengt sich in den Gruben mit der atmosphärischen Luft und bildet die sogenannten schlagenden Wetter; ein solches Gemenge detonirt, wenn es entzündet wird, so heftig, daß die Arbeiter zu Boden geworfen und zerschmettert werden. — Bei der atmosphärischen Luft werde ich eine Lampe anführen, die Sicherheitslampe, welche so eingerichtet ist, daß sie ein detonirendes Gemenge nicht entzündet. Dieses Gas ist es auch unstreitig, welches bei Baku und in anderen Gegenden Persiens aus der Erde herausströmt, und von den Persern angebetet wurde; in Rheine an der Ems strömt auf ähnliche Weise eine solche Gasquelle aus einem verlassenen Grubenschacht heraus, welche dort zum Heitzen benutzt wird.

Zusammensetzung.

Ein Maafs Kohlenwasserstoffgas mit 2 M. Sauerstoffgas gemengt, und in einem getheilten Glasrohr durch den electrischen Funken, wie ich beim Wasserstoffgase angeführt habe (s. 28.), entzündet, giebt 1 M. kohlensaures Gas und tropfbar-flüssiges Wasser *). In 1 M. kohlensaurem Gas ist $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas enthalten; das andere Maafs Sauerstoffgas ist also

*) Daß dieses eine Maafs aus reiner Kohlensäure bestehe, sieht man daraus, daß ein Stückchen kaustisches Kali die Gasart vollständig absorbirt, wobei sich kohlensaures Kali bildet; überschüssig zugesetzter Sauerstoff oder unzersetztes Kohlenwasserstoffgas würden nicht absorbirt werden.

zur Verbrennung des Wasserstoffs, welcher im Kohlenwasserstoff enthalten ist, verwandt worden, und dieses enthält folglich 2 M. Wasserstoff. Es sind also im Kohlenwasserstoff 2 M. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoff verbunden, und zwar sind diese zu 1 Maafs verdichtet. Läßt man zu wiederholten Malen den electricischen Funken durch Kohlenwasserstoff schlagen, so wird Kohle abgesetzt, und 1 M. der Gasart giebt 2 M. Wasserstoffgas. Läßt man mehrere Male dieses Gas durch ein stark glühendes Rohr gehen, so findet eine ähnliche Zersetzung statt, Kohle wird ausgesondert, und man erhält Wasserstoffgas. Man kann das specifische Gewicht der Gasart aus diesen Zersetzungen leicht bestimmen; 2 M. Wasserstoffgas = 0,1376, $\frac{1}{2}$ M. Kohle = 0,4219, folglich wiegt 1 M. Kohlenwasserstoff 0,5595. Eben so läßt sich die Zusammensetzung in 100 Theilen leicht daraus berechnen.

Giftig wirkt diese Gasart nicht, denn es arbeiten in den Steinkohlengruben in England die Bergleute zuweilen in einem Gasmengende, in dessen oberen Schichten die Sicherheitslampe explodirt, ohne dafs sie sich merklich unwohl dabei befinden.

Es verbindet sich dieser Kohlenwasserstoff, so viel man bisher gefunden hat, weder mit Säuren, noch mit Basen, noch überhaupt mit anderen Substanzen.

IX. Naphta, Petroleum, Steinöl.

239. So wie das Grubengas durch Zersetzung organischer Substanzen unter Wasser und durch trockne Destillation entsteht, so werden auf dieselbe Weise eine Reihe anderer Chlorwasserstoffarten gebildet, von denen wir nur das Paraffin in reinem Zustande bisher haben darstellen können, während Petroleum und Eupion ein Gemenge von verschiedenartigen Substanzen sind. In mehreren Gegenden quillt gewöhnlich zugleich mit Wasser eine ölartige Flüssigkeit, welche auf dem Wasser schwimmt, aus der Erde heraus. Destillirt man diese mit Wasser oder

Petroleum.

auf irgend eine andere Weise, bei welcher man eine Zersetzung derselben durch eine erhöhte Temperatur vermeidet, so geht bei einigen derselben, z. B. bei der, welche in der Nähe von Braunschweig vorkommt, keine Spur eines flüchtigen Oels über, während bei anderen, z. B. bei der von Baku, der größte Theil derselben sich überdestilliren läßt. Diese Substanz, welche überdestillirt, ist unter dem Namen Steinöl oder Petroleum bekannt. In einigen Gegenden hat unstreitig zu ihrer Bildung eine erhöhte Temperatur nicht beigetragen; auch kann man, wenn man Steinkohlen, welche keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt waren, und nur durch Zersetzung unter Wasser Veränderungen erlitten haben, mit Wasser destillirt, eine dem Petroleum ganz ähnliche Substanz erhalten, welche also in den Steinkohlen, wie sie der Destillation unterworfen wurden, schon fertig gebildet vorkam. In anderen Gegenden mag eine erhöhte Temperatur, welche von vulkanischen Processen herrührt, wenn auch nicht zur Bildung dieser Substanz, doch wenigstens zum Herausquellen derselben an die Erdoberfläche beitragen, indem heiße Quellen, insbesondere heiße Wasserdämpfe, aus den zersetzten organischen Substanzen das Steinöl mit sich führen. Die reineren Sorten Steinöl erhält man von Amiano im Herzogthum Parma, und aus der Umgegend von Baku, wo es nicht allein sehr viele Brunnen giebt, in welchen sich die Naphta ansammelt, sondern sogar auch kleine fließende Bäche; in der Nähe dieser Naphtaquellen kommen die großen Entwickelungen von Grubengas vor.

Destillation
des
Steinöls.

240. Destillirt man Steinöl von Baku, welches ein spezifisches Gewicht von 0,835 hat, für sich, so fängt es bei 140° an zu kochen; während der Destillation steigt die Temperatur allmählig bis jenseits des Kochpunkts des Quecksilbers. Wenn man die übergegangene Flüssigkeit selbst in kleinen Intervallen wegnimmt und diese wiederum untersucht, so steigt auch bei jeder Flüssigkeit der Koch-

punkt. Welches Mittel man auch bei der Destillation anwenden mag, so gelingt es nicht, aus dem Steinöl eine Flüssigkeit von beständigem Kochpunkt darzustellen; es besteht daher aus verschiedenen Flüssigkeiten, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie nicht von Schwefelsäure und gewöhnlicher Salpetersäure angegriffen werden, durch welche man daher fremde Substanzen, welche davon zersetzt werden, abscheiden kann. Vom Kalium und Kali werden sie gleichfalls nicht angegriffen. Die Flüssigkeit, welche den niedrigsten Kochpunkt hat, nämlich zwischen $95 - 105^{\circ}$, besteht aus 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Kohlenstoffgas. Die Flüssigkeiten, welche einen niedrigen Kochpunkt haben, lösen sich in jedem Verhältniß in wasserfreiem Alkohol auf; die von hohem Kochpunkt sondern sich, wenn sie heiß in Alkohol aufgelöst werden, wiederum größtentheils beim Erkalten daraus ab.

X. Das Paraffin. XI. Eupion.

241. Bei der Destillation von Steinkohlen, so wie von vegetabilischen und thierischen Substanzen, bildet sich, außer einer wässerigen, eine öartige Flüssigkeit. Wenn man die öartige der Destillation unterwirft, so geht zuerst eine wässerige Flüssigkeit über, worauf ein Oel schwimmt; nach einiger Zeit geht aber ein öartiger Körper über, welcher in diesen Flüssigkeiten unter sinkt. Wechselt man alsdann die Vorlage und sammelt, bis zur vollständigen Verkohlung der eingelegten Masse, das Uebergehende auf, so erhält man darin Paraffin schon in nicht unbedeutender Menge. Dieselbe Operation kann man mit dem Uebergegangenen noch mehrere Male wiederholen; zuletzt erhält man ein Gemenge von Brandölen mit Paraffin und Eupion. Setzt man allmählig, unter fortwährendem Umrühren, die Hälfte dem Maafse nach Schwefelsäure hinzu, so werden die Brandöle zersetzt. Ist die Masse dünnflüssig geworden, so stellt man sie einen Tag

Paraffin.
Darstellung.

lang an einen warmen Ort hin, bei ungefähr 50°; auf der Oberfläche sammelt sich alsdann ein klares, farbloses Oel, welches man entweder flüssig, oder, wenn man die Masse erkalten läßt, bis es erstarrt ist, fest abnehmen kann. Diese Masse ist Paraffin, das mit einem flüssigen Oele durchdrungen ist. Durch wiederholtes Auspressen mit Löschpapier, worin dieses sich hineinzieht, kann man es davon größtentheils trennen; vollständig geschieht es aber, wenn man es in kochendem Alkohol auflöst, und durch Erkalten daraus krystallisiren läßt, es sondert sich alsdann in glänzenden Blättchen aus. Bei der Destillation des Waxes erhält man das Paraffin in bedeutender Menge.

Eigenschaften. Das Paraffin schmilzt bei 44° zu einem klaren Oel, und gesteht beim Erkalten zu einer weißen Masse; es hat ein spezifisches Gewicht von 0,98. Es wird von der Schwefelsäure, wenn es damit nicht über 100° erwärmt wird, vom Chlor, von heißer concentrirter Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure, vom Kalium und von Kaliauflösung nicht im mindesten verändert; man hat es deswegen Paraffin (*parum affinis*) genannt. An der Luft bei einer erhöhten Temperatur entzündet, brennt es mit schöner Flamme. Es löst geschmolzenen Schwefel, Selen und Phosphor auf, und wird sehr leicht vom Aether aufgelöst. Alkohol wirkt kalt wenig darauf ein; 100 Th. kochenden Alkohols lösen 3,45 Th. auf, und beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch daraus aus. Es besteht aus 2. M. Wasserstoffgas und 1 M. Kohlenstoffgas, ist also genau zusammengesetzt, wie das Aetherin; von dem festen Aetherin unterscheidet es sich durch den Schmelzpunkt und das spezifische Gewicht.

Eupion. 242. Das Eupion erhält man auf die angeführte Weise mit dem Paraffin. 100 Theile Alkohol lösen bei der gewöhnlichen Temperatur 33 Theile Eupion auf; in der Hitze lösen sich beide Substanzen in jedem Verhältnisse auf. Der Alkohol bietet also ein leichtes Scheidungsmittel des Eupions vom Paraffin dar; von heißer concentrir-

ter Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure, von Schwefelsäure, von Kalium und von Kalialösung wird es eben so wenig angegriffen, wie das Paraffin. Vollständig frei von fremden Bestandtheilen hat man es bisher noch nicht darstellen können. Das Eupion, welches man auf die angeführte Weise erhält, scheint, wie das Steinöl, aus mehreren Kohlenwasserstoffverbindungen zu bestehen, welche dasselbe indifferente chemische Verhalten gegen andere Substanzen zeigen, und die bei einer sehr verschiedenen Temperatur kochen, so dafs man vielleicht in dieser Rücksicht dieselbe Erscheinung, wie beim Steinöl, beobachten kann. Ein Eupion, welches bei einer Temperatur von 47° kocht und ein spezifisches Gewicht von 0,655 hat, erhält man, wenn man Repsöl der Destillation unterwirft, das Uebergegangene auf die vorher angeführte Weise behandelt, und die ölartige Flüssigkeit sehr vorsichtig mehrere Male rectificirt. Dieses Eupion, welches man so erhält, löst sich in jedem Verhältnifs in wasserfreiem Alkohol auf, und brennt mit einem ruflosen, weissen Lichte, wie eine Wachskerze.

243. Setzt man bei der Destillation des Steinöls die zuletzt übergegangenen Mengen einer niedrigen Temperatur aus, so sondern sich feste Krystallblättchen ab, welche man durch Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren mittelst Alkohol rein erhalten kann; sie sind Paraffin.

Paraffin und
Eupion im
Steinöl.

Das Steinöl von Rangoon in Ava enthält von einer Substanz, welche in allen übrigen Eigenschaften, aufser in dem Schmelzpunkt und in dem spezifischen Gewichte, dem Paraffin ähnlich ist, eine so grofse Menge, dafs man sie durch Destillation und Krystallisiren mittelst Alkohol leicht rein erhält. Auf eine ähnliche Weise kann man aus dem Quirinusöl, welches in der Nähe von Tegernsee bei München aus der Erde quillt, eine Substanz erhalten, welche mit dem Paraffin so übereinstimmt, dafs man sie für Paraffin zu halten veranlafst wird. Aus diesem Vorkommen geht als sehr wahrscheinlich hervor, dafs

das Paraffin zu denjenigen Producten gehört, welche man durch Zersetzungen vegetabilischer und thierischer Substanzen sowohl auf nassem Wege, als durch erhöhte Temperatur erhält. Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß das Eupion auf ähnliche Weise sich bilde, und daß, wenn man das Steinöl von demselben Kochpunkt und derselben Reinheit, wie das Eupion, darstellen wird, beide in ihren Eigenschaften übereinstimmen werden. So brennt z. B. der flüchtige Theil des Steinöls von Rangoon nur mit wenig rufsender Flamme.

Feste
Substanz aus
dem Rosenöl.

In der Zusammensetzung stimmen das Paraffin, das Aetherin und diese Kohlenwasserstoffarten mit einer Substanz überein, welche sich, wenn man zu ächtem Rosenöl, das aus den Rosenblättern gewonnen wird, 3 Th. Weingeist von 0,860 spec. Gewicht zusetzt, krystallinisch ausscheidet, da sie nur wenig in Alkohol löslich ist; durch Auflösen in Aether, durch Fällen daraus vermittelst Alkohol und Abwaschen damit erhält man sie rein. Manchmal sondert sich diese Substanz bei einer niedrigen Temperatur aus dem Rosenöl krystallinisch aus. Sie hat nicht den Geruch des Rosenöls, schmilzt bei 34° , und kocht zwischen $280-300^{\circ}$.

XII. Kautschuck und Destillationsproducte desselben.

244. Läßt man den Milchsaft verschiedener Gewächse, z. B. vom *Siphonia Cahuchu*, stehen, so sondert sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wie der Rahm bei der Milch, das Kautschuck als eine Schicht ab; man erhält es rein, wenn man den Saft mit einer Kochsalzauflösung verdünnt. Es besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar nahe aus 4 M. Kohlenstoffgas und 7 M. Wasserstoffgas. Diese Substanz, welche von Chlorgas, chlorwasserstoffsauerm Gas, Ammoniak, von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen wird, und in Wasser und Aether unlöslich ist, besitzt außerdem noch die Eigenschaft, daß ihre Schnittflächen, wenn sie

in reinem Zustande an einander gedrückt werden, so fest zusammenhaften, wie die innere Masse selbst; und es wird, dieser Eigenschaften wegen, sehr zweckmäfsig zu verschiedenen chemischen Apparaten angewandt. Das Kautschuck schmilzt bei 120° ; erkaltet bildet es eine klebrige Masse; stärker erhitzt, und zwar unter sehr langsam steigender Temperatur, zersetzt es sich, giebt sehr wenig Gas und eine grofse Quantität Flüssigkeit, welche nur aus flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen kann. Das käufliche, feste Kautschuck, z. B. das in Flaschen, wird dadurch gewonnen, dafs man den Milchsaft auf Formen, gewöhnlich auf Thonformen, streicht und erwärmt; da darin zugleich vegetabilisches Eiweis enthalten ist, so bewirkt es eine Coagulation. Bei der Destillation dieses unreineren Kautschucks erhält man aufser den angeführten Producten Kohlensäure, Ammoniak und Wasser.

Die Flüssigkeit, welche man durch diese Destillation erhält, zeigt, was den Kochpunkt anbetriift, dieselben Erscheinungen, wie das Steinöl. Destillirt man nämlich diese Flüssigkeit, so fängt sie bei 56° an zu kochen; unterwirft man die Flüssigkeit, die man, während der Kochpunkt bis 96° steigt, erhält, wiederum zum Theil der Destillation, so fängt das Uebergegangene bei 43° an zu kochen, und wiederholt man dieselbe Operation, so kocht das Destillat bei 33° . Die Flüssigkeit, welche zwischen 33 bis 44° übergeht, hat ein specifisches Gewicht von $0,654$; erwärmte concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, und durch einen Zusatz von Wasser sondert sich eine im Wasser unlösliche Substanz aus, während die Auflösung, mit kohlenaurer Baryterde gesättigt, ein lösliches Salz giebt, welches nicht krystallisirt.

Die bei den verschiedenen Temperaturen übergehenden Verbindungen haben ein specifisches Gewicht von $0,654$ bis $0,962$; der Kochpunkt derselben steigt fast bis zur Rothglühhitze. Die Flüssigkeiten, bei welcher Temperatur sie auch übergegangen sein mögen, haben nie

einen constanten Kochpunkt, so dafs sie, wenn sie wieder destillirt werden, flüchtigere und weniger flüchtigere Verbindungen geben. Sie werden bei keiner Temperatur fest und sondern nichts Festes aus. Im Alkohol sind die flüchtigeren Verbindungen in jedem Verhältnifs, die, welche bei einer hohen Temperatur kochen, wenig löslich; mit den Alkalien und mit Kalium destillirt, erleiden sie keine Veränderung. Von diluirter Salpetersäure werden sie wenig, von rauchender und von concentrirter Schwefelsäure stark angegriffen.

Von diesen verschiedenen Verbindungen ist diejenige, welche nach mehrfach wiederholter Destillation zwischen 168 — 171° übergeht, genauer untersucht worden. Leitet man durch dieses Oel Chlorwasserstoffsäure, so verbindet es sich damit zu einem flüssigen Körper, aus welchem man, wenn man ihn durch Auflösen in Alkohol, und durch Fällen mit Alkohol und Wasser gereinigt hat, durch Destillation mit Kalkerde eine ölartige Substanz vom Geruch des Apfelsinenöls, Kautschin, erhält, welches bei 171°,5 kocht. Aus der Untersuchung desselben hat sich ergeben, dafs 1 M. Kautschingas (4,77) aus 5 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas besteht. Mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sich das Kautschin zu einem flüssigen Körper, welcher aus gleichen Maafsen von beiden Substanzen besteht. In wasserfreie Schwefelsäure geträpelt, zersetzt es die Schwefelsäure, indem zugleich eine Säure, welche mit der Baryterde zu einem in Wasser löslichen Salz sich verbindet, gebildet wird.

Setzt man die Flüssigkeit zu Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, so zersetzt sie sich; auf der Oberfläche des Gemisches sondert sich eine ölartige Flüssigkeit ab, welche dem unreinen Eupion gleicht.

Durch Chlor wird das Kautschin zersetzt, indem Chlorwasserstoffsäure entweicht und eine oder mehrere flüssige Chlorverbindungen sich bilden, welche von rauchender Salpetersäure nicht zersetzt werden; destillirt zerlegen sie sich.

Das Kautschin steht, was die Zusammensetzung und die Eigenschaften anbetrifft, dem Oel aus dem Terpenthin, welches eine flüssige Verbindung mit der Chlorwasserstoffsäure eingeht, sehr nahe.

Das unreine Eupion, das Steinöl, die Producte der Destillation des Kautschucks, das Thieröl und andere flüchtige Substanzen, bei denen kein constanter Kochpunkt zu erreichen ist, bestehen, aus physikalischen Gründen, entweder aus vielen Oelen, oder es findet während der Destillation selbst eine Zersetzung statt, und in dieser Hinsicht wäre es sehr wünschenswerth, auch das Paraffin im rohen Steinöl nachzuweisen.

Chlor und Kohlenstoff.

245. Chlor und Kohle verbinden sich nicht direct mit einander; man kann Kohle glühend in Chlorgas bringen, oder lange Zeit durch den electricischen Strom darin glühend erhalten, ohne dafs eine Verbindung statt findet. Ist Wasser gegenwärtig, so zersetzt sich das Wasser; es wird Chlorwasserstoff und Kohlensäure gebildet. Indirect kann man zwei Verbindungen darstellen, eine feste und eine flüssige.

246. 1) Der feste Chlorkohlenstoff. Wenn man Chlorätherin (s. 190.) in einer großen Flasche, die man mit Chlorgas gefüllt hat, dem Sonnenlichte aussetzt, so verbindet sich das Chlor theils mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, die man durch etwas zugesetztes Wasser absorbiren läßt, theils mit der Kohle zu Chlorkohlenstoff, der eine feste krystallinische Masse bildet; dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man durch den Chlorkohlenwasserstoff, indem man ihn fortdauernd im Kochen erhält, Chlor streichen läßt. Mit Wasser abgespült und in Aether aufgelöst, erhält man diese Verbindung, wenn man den Aether langsam verdampfen läßt, in farblosen, durchsichtigen Krystallen, die bei 160° schmelzen und bei 180° kochen. Der Chlorkohlenstoff ist geschmacklos; er hat einen aromatischen Geruch, ist in

Fester Chlor-
kohlenstoff.

Wasser unlöslich und in Alkohol löslich. 1 M. Kohlenwasserstoff (=1 M. Kohlenstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas) verdichtet 5 M. Chlorgas, und bildet 4 M. Chlorwasserstoffgas (=2 M. Chlor und 2 M. Wasserstoffgas); folglich ist im Chlorkohlenstoff 1 M. Kohlenstoffgas mit 3 M. Chlor verbunden.

Flüssiger
Chlorkohlen-
stoff.

247. 2) Der flüssige Chlorkohlenstoff. Läßt man den festen Chlorkohlenstoff in Gasform durch ein glühendes Porcellanrohr streichen, das mit kleinen Porcellanstückchen angefüllt ist, um den Dämpfen viele Berührungspunkte zu geben, so erhält man, indem ein Theil des Chlors durch die Hitze aus der Verbindung ausgeschieden wird, den flüssigen Chlorkohlenstoff; dieser kocht bei $71 - 77^{\circ}$, ist in Wasser unlöslich, und löslich in Alkohol und Aether. Bringt man diese Verbindung in ein Gefäß, das mit Chlorgas gefüllt ist, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so verbindet sie sich mit dem Chlor, und die feste Verbindung wird wieder gebildet. Das Licht bringt also eine Verbindung des Chlors mit dem flüchtigen Chlorkohlenstoff hervor, und die Hitze hebt diese wiederum auf, was sehr bemerkenswerth ist. Der erste flüssige Chlorkohlenstoff dagegen erleidet keine Veränderung, wenn er, mit Chlor in Berührung, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. 1 M. Kohlenstoffgas und 2 M. Chlor sind in dieser Verbindung mit einander vereinigt.

Eine dritte Verbindung, die bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist, ist nur einmal zufälliger Weise bei der Destillation von Scheidewasser gebildet worden, und man hat sie nachher nie wieder darstellen können; sie bestand aus 1 M. Kohlenstoffgas und 1 M. Chlor.

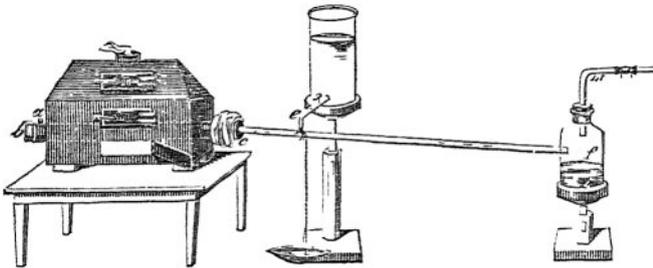
Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Brom und dem Jod darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

Kohlenstoff und Schwefel.

Schwefelkoh-
lenstoff.

248. Schwefel und Kohlenstoff verbinden sich nur in einem Verhältniß. Erhitzt man Schwefel und Kohle

zusammen, so findet keine Verbindung statt, der Schwefel wird verflüchtigt, und die Kohle bleibt zurück. Die Temperatur, bei welcher der Schwefel kocht, ist zur Verbindung der beiden Substanzen nicht hinreichend; wenn man aber stark glühende Kohlen mit Schwefeldämpfen in Berührung bringt, so geschieht die Verbindung sehr leicht. Man wendet dazu ein Porcellanrohr, oder besser ein Rohr von grauem Gufseisen an, welches man inwendig mit einer Thonkruste überzieht, indem man Thon mit Wasser zu einem Brei umrührt, diesen Brei in der Röhre herumfließen läßt, und das Rohr nachher erwärmt; wiederholt man dieses mehrere Male, so kann man die Kruste von getrocknetem Thon so stark erhalten, daß das Eisen vom Schwefel nicht angegriffen wird. Man kann dazu ein Rohr von Gufseisen anwenden, welches 3 Fuß lang ist und 2 Zoll im Durchmesser hat. Das Rohr füllt man mit sehr gut ausgeglühten Kohlen, und erhitzt es in einem länglichen Ofen bis zur Rothglühhitze. Darstellung.

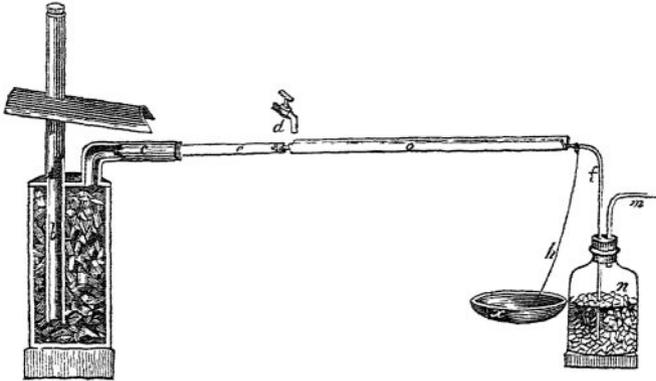


An dem einen Ende *b* verschließt man das Rohr mit einem Korkstöpsel. Oben am Rohr muß man ein kleines Loch einbohren lassen, welches zum Eintragen des Schwefels dient, und durch einen kleinen Kork *a* sehr dicht verschlossen werden kann. Das andere Ende *c* verschließt man gleichfalls mit einem großen Kork, durch welchen ein langes Glasrohr *o* geht. Die großen Korke müssen, damit sie luftdicht schließsen, mit Leim gekocht werden. Das lange Glasrohr geht in eine geräumige Fla-

sche, in welcher ein Loch angebracht ist, worin es mit einem Kork luftdicht eingepafst wird; die gewöhnliche Oeffnung der Flasche ist mit einem Kork verschlossen, in welchen das Glasrohr *m*, welches man zum Fenster herausleitet, luftdicht eingepafst wird. Auf dem Boden der Flasche befindet sich etwas Wasser. Man kann, wenn man an dem Ende *c* ein sehr langes Rohr *o* anbringt, es entweder dadurch, dafs man fortdauernd Wasser darauf tröpfeln läfst, oder, welches viel besser ist, dadurch, dafs man es seiner ganzen Länge nach mit Eis oder Schnee umgiebt, hinreichend kalt erhalten; dadurch, dafs man das Rohr nicht unter Wasser leitet, findet nirgends im Apparate ein Druck statt. Durch das Loch *a* bringt man, wenn die Kohlen rothglühen, von Zeit zu Zeit Schwefelstücke hinein, und verschließt es jedes Mal sogleich wieder. Der Schwefel schmilzt, fließt zu den stärker erhitzten Theilen des Rohrs, welches man etwas geneigt in den Ofen legt, herunter, kocht und verwandelt sich darauf in Schwefelgas, welches über die glühenden Kohlen streicht und sich damit verbindet. Der gebildete Schwefelkohlenstoff wird in dem langen Glasrohr *o* verdichtet, aus welchem er in die Flasche *f* herunterfließt und im Wasser untersinkt. Da nun die Kohlen immer etwas Wasserstoff zurück behalten, so verbindet sich der Schwefel gleichfalls damit zu einem gasförmigen Körper, welcher durch das Rohr *m* abgeleitet wird.

249. In größerer Menge und bequemer erhält man den Schwefelkohlenstoff, wenn man einen Cylinder von Gufseisen von 1 Fufs Höhe mit Kohlen füllt, und ihn mit einem gut passenden Deckel von Gufseisen, worin das lange Rohr *b* und das gebogene Rohr *c* eingeschmolzen sind, luftdicht verschließt. Den Cylinder stellt man in einen Ofen, von der Gröfse, wie ich ihn bei der Darstellung des Phosphors (s. 62.) angeführt habe; mit dem krummen Rohr verbindet man vermittelst eines Korks das weite Rohr *e*, und mit diesem das enge und lange Rohr *f*,

welches in die Flasche *n* hineingeht. Das Rohr *m* dient dazu, die Gasarten, welche sich nicht condensiren, durch's



Fenster wegzuführen. Wenn der Cylinder roth glüht, so öffnet man von Zeit zu Zeit das Rohr *b*, welches mit einem Kork verschlossen wird, und wirft Schwefel hinein. Damit der heisse Luftzug beim Hineinwerfen nicht beschwerlich fällt, steckt man über das Rohr ein Eisenblech. Das Schwefelgas geht durch die glühenden Kohlen, verbindet sich damit, und der gebildete Schwefelkohlenstoff entweicht als Gas durch das krumme Rohr; der Schwefel, welcher davon mit fortgerissen wird, verdichtet sich in dem weiten Rohr zugleich mit einem Theil des Gases, und das Uebrige wird in dem engen Rohr *f* verdichtet, welches auf einer Rinne liegt, auf welche an dem einen Ende aus einem größeren Wassergefäß Wasser durch den Hahn *d* tröpfelt, das in der Rinne herunter, und am andern Ende vermittelst des Bindfadens *h* in die Schale *x* geleitet wird. Das Gefäß *n* ist zur Hälfte mit zerstoßenem Eise gefüllt. Mit der Operation fährt man so lange fort, bis sich nur noch wenig Schwefelkohlenstoff bildet, welches ein Beweis ist, daß die Kohlen verzehrt sind. Der Schwefelkohlenstoff, welchen man so gewinnt, enthält noch Schwefel aufgelöst; um ihn

davon zu reinigen, destillirt man ihn auf dieselbe Weise, wie den rohen Aether (s. 147.). Wenn man $\frac{1}{10}$ des Schwefelkohlenstoffs abdestillirt hat, so kann man die zurückbleibende Menge in einer bedeckten Schale allmählig verdampfen lassen, wobei sich schöne Schwefelkrystalle bilden.

Eigenschaften.

Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von einem höchst unangenehmen Geruch, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss löslich ist. Sie hat ein specifisches Gewicht von 1,272, kocht bei 42° , und verdampft also sehr schnell. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme; Kohlensäure und schweflichte Säure bilden sich dabei. Mit glühenden Metallen in Berührung gebracht, wird der Schwefelkohlenstoff zerlegt, Kohle wird ausgeschieden und ein Schwefelmetall gebildet.

Zusammensetzung.

Der Schwefelkohlenstoff löst Schwefel und Phosphor auf, und zwar vom Phosphor das Achtfache. Ein Maafs Schwefelkohlenstoffgas besteht aus $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas ($=\frac{6,654}{3}=2,218$) und $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas ($=\frac{0,8438}{2}=0,4219$), denn das specifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffgases ist zu 2,670 durch Versuche gefunden.

Die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit dem Schwefelwasserstoff und mit dem Aether werde ich bei den Säuren erwähnen.

Schwefel,
Kohlenstoff,
Chlor und
Sauerstoff.

250. Uebergießt man 1 Theil Schwefelkohlenstoff mit 16 Theilen eines Gemenges von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure dem Gewichte nach, so verwandelt sich der Schwefelkohlenstoff zuweilen in einigen Wochen, gewöhnlich aber nach mehreren Monaten, in eine krystallinische, kampherähnliche Masse, welche erhitzt schmilzt und beim Erkalten wieder krystallisirt; stärker erhitzt, destillirt sie unverändert über;
in

in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, sublimirt sie sich wie Kampher. Sie ist in Aether, Alkohol, in flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff löslich. In Wasser ist sie unlöslich; mit Wasser gekocht, entweicht sie fast ganz unverändert, und ein geringer Theil zersetzt sich damit, indem Kohlensäure, schweflichte Säure und Chlorwasserstoffsäure sich bilden. Mit einer Kalialösung zersetzt sie sich vollständig, indem Chlorkalium, kohlen-saures Kali und schwefelsaures Kali gebildet werden. Mit diesen Zersetzungen stimmt auch die gefundene Zusammensetzung vollkommen überein; demnach besteht sie nämlich aus 4 M. Chlorgas, 2 M. Sauerstoffgas, $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas und 1 M. Kohlenstoffgas. Wie man diese Bestandtheile mit einander verbunden zu denken hat, ergiebt sich weder aus der Bildung, noch aus der Zersetzung, welche dieser Körper erleidet. Setzt man 4 M. Wassergas hinzu, so werden 8 M. Chlorwasserstoffsäure, 2 M. schweflicht-saures Gas und 2 M. kohlen-saures Gas gebildet. Wenn man feuchtes Chlorgas mit Schwefelkohlenstoff in Berührung bringt, so findet die Bildung der Krystalle noch rascher als mit dem Gemenge statt.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan.

251. In den meisten thierischen Substanzen kommt Stickstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden vor. Wie man aus diesen Substanzen, wenn sie mit Eisen und kohlen-saurem Kali geschmolzen werden, Cyaneisenkalium, und daraus Cyanquecksilber erhält, wird ausführlich beim Eisen und Quecksilber angeführt werden.

252. Wird trocknes Cyanquecksilber auf ähnliche Weise wie Quecksilberoxyd (s. 2.) erhitzt, so zerlegt es sich, wie dieses, in metallisches Quecksilber und einen gasförmigen Körper, welcher aus Kohlenstoff und Stick-

Darstellung
des Cyans.

stoff besteht, und dem man den Namen Cyan gegeben hat; zugleich wird ein kleiner Antheil dieser Verbindung zerlegt, außerdem sublimirt sich auch etwas Cyanquecksilber unzersetzt. Bei der gewöhnlichen Temperatur bildet das Cyan ein farbloses Gas, welches sich durch einen eigenthümlichen, stechenden Geruch auszeichnet. Durch Druck und Kälte kann man dieses Gas tropfbar-flüssig erhalten. Bringt man in das Ende *a* eines gebogenen Glasrohrs, welches man zugeblasen hat, Cyanquecksilber hinein, schmilzt das andere Ende zu, stellt dieses in kaltes Wasser, und erhitzt darauf das



Cyanquecksilber, so sammelt sich, nachdem so viel Cyanquecksilber zersetzt worden, dafs sich ungefähr 4 Mal so viel Cyangas gebildet hat, als in das Rohr hineingeht, wenn das Rohr nicht verschlossen ist, in dem kalten Ende *b* tropfbar-flüssiges Cyan an; denn wird Cyangas so zusammengeprefst, dafs es nur ungefähr den vierten Theil des Raumes einnimmt, welchen es vorher einnahm, so fängt es an tropfbar-flüssig zu werden. Eine niedrige Temperatur bewirkt dasselbe; bei -18° wird das Cyangas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die ein specifisches Gewicht von 0,9 hat. 1 M. Wasser lost $4\frac{1}{2}$ M., und 1 M. Alkohol 23 M. Cyangas auf.

Zusammensetzung.

Läfst man Cyangas durch ein Rohr, worin ein Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, glühend erhalten wird, streichen, und untersucht die gebildeten Gasarten, welche man leicht auffangen kann, so findet man, wenn man ein Stückchen Kali hineinbringt, welches die Kohlensäure absorhirt, dafs sie auf 1 M. Stickstoff 2 M. Kohlensäure enthalten; es besteht daher das Cyan aus 1 M. Kohlenstoffgas, dessen specifisches Gewicht 0,8438 beträgt, und 1 M. Stickstoff, dessen specifisches Gewicht 0,976 ist, welche sich, da das specifische Gewicht des Cyangases durch Wägung zu 1,8604 gefunden worden ist, zu 1 M. verdichtet haben.

253. Das Cyan gehört, wegen der großen Anzahl Verbindungen, welche es bildet, zu den wichtigsten Substanzen. Mit einigen Metallen verbindet es sich direct, Kalium z. B. brennt im Cyangase, wie im Sauerstoffgase, und bildet Cyankalium; mit anderen Metallen kann man es auf nassem Wege vereinigen. Diese Cyanverbindungen vereinigen sich wieder unter einander und sind den gewöhnlichen Salzen der Sauerstoffverbindungen zu vergleichen. Cyaneisen z. B. vereinigt sich mit Cyankalium, mit Cyancalcium, mit Cyanblei u. s. w. zu krystallisirbaren oder in Wasser unlöslichen Verbindungen, welche nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind; und eben so, wie Cyaneisen, liefert Cyanzink, Cyankupfer, Cyannickel, ja Cyangold und Cyanplatina ähnliche krystallisirbare oder in Wasser unlösliche Verbindungen mit anderen Cyanmetallen. Da das Cyan sich also in diesen Verbindungen dem Sauerstoff und dem Schwefel ganz ähnlich verhält, so hat man ihm, obgleich es aus Stickstoff und Kohlenstoff besteht, einen eigenen Namen geben müssen, um seine Verbindungen bequemer benennen zu können. Der Name (*κύανος* heißt blau) ist von dem Berlinerblau hergenommen, worin Cyan mit Eisen verbunden ist.

Verbindungen
des Cyans.

254. Melon. Wird Schwefelcyan (s. 256.) oder Schwefelcyanquecksilber erhitzt, so entweicht Schwefelkohlenstoff und Schwefel oder Schwefelquecksilber, und es bleibt ein citronengelber, pulverförmiger Körper zurück, welcher in Wasser und andern Flüssigkeiten, mit denen er sich nicht verbindet oder zersetzt, unlöslich ist. Bis zur starken Rothglühhitze erhitzt, zersetzt er sich in Cyangas und Stickstoffgas; mit Kupferoxyd verbrannt, giebt er auf 3 M. Kohlensäure 2 M. Stickstoffgas. Er besteht demnach aus $1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 2 M. Stickstoffgas. Wird er in trockenem Chlorgas erhitzt, so entsteht ein flüchtiger Körper; wird er mit Kalium erhitzt, so verbindet es sich damit unter Feuererscheinung. Diese Verbindung ist leicht

Melon.

schmelzbar. Aus ihrer Auflösung in Wasser, in welcher keine Spur einer Cyanverbindung sich entdecken läßt, wird durch Säuren ein weißer Körper niedergeschlagen, nämlich eine Verbindung von Melon mit Wasserstoff (= 6 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Stickstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas), welche sehr wenig in Wasser löslich ist. Die Kaliumverbindung erhält man gleichfalls, wenn man Cyaneisenkalium mit Schwefel bis über die Temperatur hinaus erhitzt, welche zur Bildung des Schwefelcyankaliums nöthig ist; da dieses in Weingeist löslich, das Melonkalium dagegen darin unlöslich ist, so kann man ihn als Trennungsmittel anwenden. Fällt man Metallsalze mit der Auflösung dieses Salzes, so erhält man in Wasser unlösliche Niederschläge. Die auf diese Weise dargestellte Bleiverbindung besteht, selbst wenn sie bei 128° getrocknet wird, aus Bleioxyd und Melonwasserstoff.

Mit einer Kaliauflösung erhitzt, löst sich das Melon unter Ammoniakentwicklung auf; beim Erkalten der Auflösung sondern sich Krystalle aus.

Nach diesen Erscheinungen steht allerdings das Melon dem Cyan nahe; eine genauere Untersuchung seiner Verbindungen, welche wir bald erwarten dürfen, wird die Natur dieser Substanz noch mehr aufklären.

Brauner fester
Stickstoffkoh-
lenstoff.

255. Wird das Cyan in Wasser oder Alkohol aufgelöst, so zersetzt es sich damit sehr bald, indem sich ein brauner Körper ausscheidet. Dieselbe Substanz scheidet sich aus, wenn Cyanwasserstoffsäure sich zerlegt, oder Cyan im Ueberschuß in eine Ammoniakauflösung geleitet, und wenn Cyanquecksilber durch Hitze zerlegt wird; der Rückstand ist diese Substanz. Sie löst sich in concentrirten Säuren, z. B. Schwefelsäure, und in einer Kaliauflösung auf, woraus sie durch Säuren wieder gefällt wird. Sie soll eben so zusammengesetzt sein, wie das Cyan.

Werden verschiedene thierische Substanzen, z. B. Blut, Eiweiß, Haut u. s. w., verkohlt, so erhält man eine

Kohle, die Stickstoff enthält, also eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff ist, welche mehr Kohle als das Cyan enthält, aber noch nicht genau untersucht ist.

Die Verbindungen des Cyans mit dem Schwefel, dem Chlor, Brom und Jod, und insbesondere mit dem Sauerstoff, da das Studium derselben und der darauf folgenden Verbindungen durch diese Zusammenstellung erleichtert wird, werde ich hier gleich abhandeln, die Cyanwasserstoffsäure dagegen passender bei den Wasserstoffsäuren.

Cyan und Schwefel.

256. Schmilzt man vorsichtig Schwefel im Ueber- Schwefelcyan.
schufs mit Cyaneisenkalium, bis eine herausgenommene Probe eine Eisenoxydauflösung nicht mehr blau fällt, und zieht die Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung fast nur Schwefelcyankalium; durch Krystallisiren erhält man es leicht rein. Setzt man zur Auflösung dieser Verbindung Brom oder Salpetersäure in kleinen Mengen allmählig hinzu, oder leitet man Chlor hinein, so scheidet sich ein rothgelbes Pulver, Schwefelcyan, aus, indem sich Bromkalium, salpetersaures Kali oder Chlorkalium bildet. Das Schwefelcyan ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Schwefelsäure löslich. Von Salpetersäure und Kali wird es zersetzt. Mit einer Auflösung von Schwefelbarium versetzt, scheidet sich Schwefel aus, und Schwefelcyanbarium wird gebildet. Mit Kalium bildet es, aufser Schwefelcyankalium, noch Schwefelkalium und Cyankalium. Erhitzt man sorgfältig getrocknetes Schwefelcyan, so sublimirt es sich zum Theil unzersetzt bei schwacher Rothglühhitze.

Das Schwefelcyan besteht aus $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas, 1 M. Kohlenstoffgas und 1 M. Stickstoffgas.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche aus $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas, 1 M. Kohlenstoffgas, 1 M. Stickstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas besteht, werde ich bei den Wasserstoffsäuren erwähnen.

Cyan und Chlor, Brom und Jod.

Gasförmiges
Chlorcyan.

257. Chlorcyan erhält man, wenn man 8 Gramm Cyanquecksilber, welches man zerreibt und befeuchtet, in einer Quartflasche, die mit Chlor gefüllt worden ist, einen halben Tag im Dunkeln stehen läßt; es ist bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, bei -12° wird es flüssig, bei -15° fest und krystallisirt. Das Gas ist farblos und von einem sehr unangenehmen Geruch. Alkohol absorbirt davon 100, Wasser 25 Maafs. Im Wasser zersetzt es sich nicht; wird das Wasser gekocht, so entweicht es unverändert. Eine andere Substanz bildet sich, wenn man eine concentrirte Auflösung von Cyanquecksilber in Wasser in einer Flasche, welche mit Chlor gefüllt ist, dem Sonnenlichte aussetzt; sie ist gelb und ölarig. Ihre Zusammensetzung und die Zersetzungen, welche sie erleidet, sind noch nicht hinreichend untersucht.

Flüssiges
Chlorcyan.Festes Chlor-
cyan.

Eine dritte Verbindung von Cyan und Chlor wird gebildet, wenn man in eine Quartflasche, welche man mit trockenem Chlorgase gefüllt hat (s. 68.), 1 Gramm wasserfreien Cyanwasserstoff (Blausäure) dem Sonnenlichte aussetzt; es bildet sich Chlorwasserstoff, und an die Wände der Flasche setzt sich eine krystallinische Substanz an, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich ist, und aus diesen Auflösungen durch Wasser gefällt wird. Sie schmilzt bei 140° , und kocht bei 190° . Ihr specifisches Gewicht ist 1,32.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man über Schwefelcyankalium (s. 256.) Chlor leitet. Mit dem Chlorschwefel geht Chlorcyan über; außerdem sublimirt sich das Chlorcyan, wenn man am Ende der Operation die Temperatur erhöht, im Halse der Retorte in Nadeln. Sublimirt man diese in einer Retorte, wodurch man fort-dauernd Chlor streichen läßt, so erhält man die Verbindung rein. Sie besteht aus gleichen Maafsen Cyangas und Chlorgas. Mit warmem Wasser zersetzt sie sich in

Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure. Auf diese Zersetzung werde ich bei der Cyanursäure zurückkommen. Ihr specifisches Gewicht ist 1,32.

258. Bromcyan entsteht, wenn man 2 Theile Cyanquecksilber und 1 Theil Brom in eine künstlich erkaltete Retorte bringt und destillirt. Bei 15° ist es gasförmig; unter dieser Temperatur erkaltet, erhält man es in farblosen Krystallen. Es löst sich in Alkohol und Aether auf; durch starke Basen wird es, wie dieses auch beim Chlorcyan der Fall ist, zerlegt. Es besteht aus 1 M. Cyan und 1 M. Brom. Vielleicht ist es dieselbe Verbindung, welche man leicht und gefahrlos erhält, wenn man in einem Glasrohr zu Cyanquecksilber, welches man mit Wasser übergießt, Brom und eine Auflösung von

Bromcyan.



Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt. Man muß, wenn die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint, noch etwas Cyanquecksilber und Chlorwasserstoffsäure hinzusetzen, und bei der Einwirkung der Substanzen auf einander das Rohr sehr kalt erhalten. Taucht man das Ende *a*, nachdem man die Spitze *b*, um die Verbreitung der giftigen Dämpfe zu verhüten, zugeschmolzen hat, in warmes Wasser, so setzen sich an die oberen Theile des Glasrohrs sogleich Kry-

stalle an.

259. Jodcyan erhält man, wenn man Cyanquecksilber oder Cyansilber gelinde mit Jod erhitzt; es bildet sich ein Jodmetall und Jodcyan, welches in feinen, weißen Nadeln sublimirt. In kleineren Quantitäten erhält man es recht leicht, wenn man Cyanquecksilber in einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasrohre mit etwas Wasser übergießt, Jod hinzusetzt, und das Wasser bis zum Kochen erhitzt; im oberen Theile des Rohres setzen sich alsdann die Krystalle an. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und besteht aus 1 M. Jodgas und 1 M. Cyangas.

Jodcyan.

Cyan und Sauerstoff.

- 1) Die Knallsäure = 2 Maafs Cyan + 1 Maafs Sauerstoffgas.
 2) Die Cyansäure = 2 - - + 1 - -

260. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Cyan nur in einem Verhältnifs, 1 M. Sauerstoffgas nämlich mit 2 M. Cyangas. Direct kann man diese Verbindungen nicht hervorbringen; auf indirectem Wege erhält man 2 verschiedene Säuren, welche ganz gleich zusammengesetzt sind, aber in ihren Eigenschaften eine auffallende Verschiedenheit zeigen. Die eine dieser Säuren hat man Knallsäure, die andere Cyansäure genannt; diese letzte Substanz ist für die Theorie der Chemie durch die mannigfaltigen Verbindungen und Zerlegungen, welche sie erleidet und veranlaßt, eine der wichtigsten.

Darstellung
der
Knallsäure.

261. 1) Knallsäure. Löst man salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul in sehr wenig Salpetersäure auf, und setzt zu dieser Auflösung Alkohol und nachher rauchende Salpetersäure, so entsteht bei einer gelinden Erwärmung der Flüssigkeit ein starkes Aufbrausen, man bemerkt durch den Geruch eine Entwicklung von Salpeteräther, und aus der Flüssigkeit sondert sich ein krystallinisches Pulver aus; kocht die Flüssigkeit zu stark, so dämpft man dieses durch einen Zusatz von kaltem Alkohol. Der Niederschlag besteht aus knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, welche beide nur sehr wenig in Wasser oder Alkohol löslich sind. Mit anderen metallischen Salzen gelingt die Darstellung dieser Verbindungen wahrscheinlich nicht, weil ihre knallsauren Salze sehr leicht löslich sind, und wenn sie sich auch bilden, da sie in der Flüssigkeit bleiben, wiederum zerstört werden. Mit 2 bis 3 Gran salpetersauren Silberoxyds kann man eine hinreichende Menge des knallsauren Salzes sich verschaffen, um die wichtigen Erscheinungen, welche die Säure hervorbringt, zu studiren; die Darstellung einer gröfseren Quantität ist mit so vieler

Gefahr verbunden, daß sie zu vielen Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Die Darstellung des knallsauren Silberoxyds geschieht mit besonderen Vorsichtsmaafsregeln in den Fabriken, um es zur Verfertigung von Percussionshütchen anzuwenden, worauf ich beim Schiefspulver besonders zurückkommen werde. Das knallsaure Silberoxyd bringt man, sobald es sich vollständig ausgeschieden hat, auf's Filtrum, welches man, während es noch nafs ist, in kleine Stücke zerreißt.

Durch eine etwas erhöhte Temperatur, durch Druck, durch gelindes Reiben, durch die unbedeutendsten Umstände detoniren die knallsauren Salze sehr heftig, indem sie sich zerlegen, und zwei gasförmige Substanzen, Stickstoffgas und Kohlenoxydgas, aus dem festen Körper in einem Augenblick sich entwickeln.

Detonation
der knallsau-
ren Salze.

262. Die Knallsäure kann für sich nicht existiren; trennt man sie durch eine stärkere Säure, so zersetzt sie sich, und zwar in Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlensäure, wenn man eine Sauerstoffsäure anwendet. Dagegen giebt sie, durch eine Wasserstoffsäure angetrieben, Cyanwasserstoffsäure und eine eigenthümliche Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff; diese Verbindungen sind jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Zersetzung der
Knallsäure.

Die Knallsäure kann man leicht an andere Metalloxyde übertragen, wenn man knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser anrührt, und ein Metall hineinstellt, welches gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als Silber oder Quecksilber, z. B. Eisen, Zink, Kupfer. Setzt man zu knallsaurem Silberoxyd eine Auflösung von Kali, Natron, Baryt- oder Kalkerde hinzu, so wird die Hälfte des Silberoxyds ausgeschieden, und in der Auflösung ist ein leichtlösliches Doppelsalz enthalten; setzt man eine Säure zu dieser Auflösung, so fällt saures knallsaures Silberoxyd nieder. Da die übrigen knallsauren Salze eben so detoniren, wie das knallsaure

Salze dersel-
ben.

Silberoxyd, so liegt die detonirende Eigenschaft also nicht in der Basis.

Zusammen-
setzung.

Das knallsaure Silberoxyd ist mit Kupferoxyd analysirt worden; sehr genau angestellte Versuche haben die Zusammensetzung so angegeben, wie ich sie schon angeführt habe. Aus dem Silberoxydgehalt ergibt sich, daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 1 in den neutralen knallsauren Salzen verhalte.

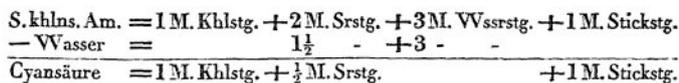
Darstellung
der Cyansäure.

263. 2) Cyansäure. Diese Säure erhält man auf verschiedene Weise. Sie bildet sich, wenn man Cyan zu Baryterde, welche man mit Wasser anrührt, treten läßt, indem sich Cyanbarium und cyansaure Baryterde bilden, also eine ganz ähnliche Zersetzung erfolgt, als wenn Chlor, Jod oder Brom mit Baryterde zusammengebracht werden; auch entsteht sie, wenn kohlen-saures Kali mit Cyan oder Cyanverbindungen erhitzt wird. Am besten erhält man sie, wenn man gleiche Theile wasser-freies Cyaneisenkalium und Mangansuperoxyd innig mit einander mengt und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Die erkaltete Masse, welche man sehr fein pulvert, kocht man mit Weingeist von 0,86 specifischem Gewicht. Aus der heißen Flüssigkeit, welche man schnell filtrirt, sondert sich das cyansaure Kali in krystallinischen Schuppen aus, und das ausgezogene Pulver kocht man mit demselben Weingeist so oft aus, als sich daraus etwas beim Erkalten aussondert. In absolutem Alkohol ist das cyansaure Kali unlöslich; in Wasser aufgelöst und feucht aufbewahrt, zersetzt es sich sehr bald. Einige schwerlösliche Salze, z. B. cyansaures Bleioxyd oder cyansaures Silberoxyd, werden nicht so leicht zerlegt, als das Kalisalz.

Zersetzung
und Zusam-
mensetzung
der Cyansäure.

264. Versucht man, die Cyansäure durch irgend eine stärkere Säure auszutreiben, so bildet sich saures kohlen-saures Ammoniak, indem die Cyansäure und zugleich Wasser zerlegt werden; wendet man einen Ueberschuß an Säure an, so entwickelt sich Kohlensäure, und das Ammoniak verbindet sich mit der Säure.

Da man die Zusammensetzung des sauren kohlen- sauren Ammoniaks durch andere Versuche kennt, so kann man daraus die Zusammensetzung der Cyansäure berechnen, wenn man nämlich den Sauerstoff und Wasserstoff, welcher durch die Zersetzung des Wassers hinzugekommen ist, abzieht.



Das cyansaure Kali, in Berührung mit Wasser, oder darin aufgelöst, zerlegt sich in Ammoniak und saures kohlen- saures Kali. Aus dieser Zersetzung findet man, da in dem sauren kohlen- sauren Kali der Sauerstoff der Koh- lensäure zu dem des Kali's wie 4 : 1 sich verhält, dafs der Sauerstoff der Säure und der Basis in den cyansau- ren Salzen einander gleich ist.

265. Mit Wasser chemisch verbunden kann man die Cyansäure erhalten, wenn man die Cyanursäure, auf die ich gleich kommen werde, der Destillation in einer Re- torte unterwirft, welche man mit einer Vorlage verbind- et, die man mit einer kaltmachenden Mischung aus Eis und Kochsalz umgiebt. Es verdichtet sich darin eine farb- lose Flüssigkeit von durchdringendem, der Essigsäure ähn- lichem Geruch, wovon ein Tropfen, auf die Haut ge- bracht, sogleich unter heftigen Schmerzen eine weisse Blase hervorbringt. Nimmt man die Flüssigkeit aus der kaltmachenden Mischung heraus, so ändert sie sich, ohne dafs etwas hinzukommt, noch fortgeht, unter fort dauern- dem Kochen, welches zuweilen mit heftigen Explosionen verbunden ist, indem sie sich zugleich dabei erwärmt, zuerst in eine breiartige, und zuletzt in eine trockene, feste, schwammige, geruchlose Substanz um. Leitet man den Dampf der Cyansäure in Wasser, so wird er absor- birt, die Flüssigkeit reagirt sauer, zersetzt sich aber bald unter Aufbrausen und fängt an alkalisch zu reagieren, in- dem Kohlensäure und Ammoniak sich bilden, wie bei der

Wasserhaltige
Cyansäure.

Zersetzung eines cyansauren Salzes durch eine Säure. Aus der abgedampften Auflösung erhält man noch Harnstoff, welcher durch die Einwirkung des gebildeten Ammoniaks auf einen unzersetzten Theil der Cyansäure entsteht, und die erwähnte feste Substanz. Leitet man den Dampf aber in ein Stückchen Eis, so schmilzt dieses rasch, es findet nur eine geringe Entwicklung von Gasblasen statt, und die Flüssigkeit riecht stark nach Cyansäure.

Feste Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanursäure.

266. Die weiße Substanz, in welche die wasserhaltige Cyansäure sich umändert, ist unlöslich in Wasser, in Salpetersäure und in Salzsäure, und wird weder von Salpetersäure, noch von rauchender Salpetersäure zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, wird sie vollständig zerlegt, Kohlensäure entwickelt sich, und Ammoniak bleibt bei der Schwefelsäure zurück. Es findet also dieselbe Zerlegung, wie bei der Cyansäure, statt. Eine Analyse dieser Substanz mit Kupferoxyd gab übrigens dieselbe Zusammensetzung, wie bei der wasserhaltigen Cyansäure oder der Cyanursäure. In einer Kaliumauflösung löst sie sich leicht auf, und beim Abdampfen erhält man daraus dasselbe Kalisalz, welches aus einer Auflösung der Cyanursäure in Kali herauskrystallisirt, so daß sie sich also wieder in Cyansäure ungeändert hat. Der Destillation unterworfen, giebt sie wasserhaltige Cyansäure.

Vielleicht ist diese Verbindung, wie ich weiter unten anführen werde, als ein Amid anzusehen.

Cyanather.

267. Leitet man das Gas der flüssigen Cyansäure in wasserfreien Alkohol, so wird es rasch und vollständig, unter Entwicklung von vieler Wärme, absorbiert; aus dem Alkohol sondert sich eine krystallinische Verbindung aus, welche beim Erkalten desselben sich noch vermehrt. Durch Abwaschen mit Alkohol erhält man sie rein, und durch Auflösen in kochendem Alkohol, welchen man mit Aether versetzt, und durch langsames Erkalten der Auflösung, in bestimmbarern Krystallen, welche in kal-

tem Wasser fast ganz unlöslich sind, und sich in kochendem Wasser langsam auflösen, woraus sie sich beim Erkalten wiederum ausscheiden. Erhitzt schmilzt diese Verbindung; einem heißen Luftstrom ausgesetzt, verflüchtigt sie sich, und zeigt beim Erkalten dieselbe Erscheinung, wie die Benzoësäure. In einer Retorte erhitzt, zersetzt sie sich, Alkohol geht über, und Cyanursäure bleibt zurück, wovon nur ein geringer Theil zersetzt wird. Von einer heißen Kalialösung wird sie in Alkohol und Cyanursäure, welche sich mit dem Kali verbindet, zerlegt.

Diese Verbindung besteht aus 4 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas, 2 M. Stickstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas, oder aus wasserhaltiger Cyansäure (= 2 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Stickstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas + 2 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) und Alkohol (= 2 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas). Sie ist geruch- und geschmacklos, und dürfte, sowohl mehrerer anderer Eigenschaften, als auch besonders ihrer Zusammensetzung wegen, wohl nicht zu den Aetherarten gerechnet, aber wohl mit dem Traubenzucker verglichen werden können; über die Art ihrer Zusammensetzung läßt sich jedoch noch nichts entscheiden.

268. Unterwirft man den Harnstoff (s. 273.), welcher aus 2 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Stickstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas und 2 M. Sauerstoffgas besteht, der Destillation, so geht Ammoniak über; unterbricht man die Destillation, wenn ein weißer Körper, die Cyanursäure, anfängt sich auszuschcheiden, so besteht der Rückstand aus einem Ammoniaksalze; setzt man die Destillation fort, so lange Ammoniak übergeht, so bleibt ein weißer oder gelblichweißer Körper, die Cyanursäure, zurück, und diese enthält gewöhnlich noch etwas Ammoniak. Man erhält sie leicht rein, wenn man sie in heißer Schwefelsäure, wozu man so lange Salpetersäure hinzusetzt, bis die fremden Beimengungen zerstört sind, auflöst, und durch Wasser aus dieser Auflösung herausfällt. In Wasser aufgelöst, erhält

Cyanursäure.
Darstellung.

man sie in schönen Krystallen, wenn man die heiße Auflösung auf einer warmen Sandkapelle erkalten läßt. Die Krystalle enthalten 21,56 Wasser, welches sie, der Luft ausgesetzt, verlieren, indem sie dabei zerfallen.

Zusammen-
setzung.

269. Die wasserfreien Krystalle wurden mit Kupferoxyd analysirt; sie bestehen aus 2 M. Kohlenstoffg., 2 M. Stickstoffg., 2 M. Wasserstoffg., 2 M. Sauerstoffg., enthalten also 2 M. Stickstoffgas und 6 M. Wasserstoffgas weniger als der Harnstoff, welche bei der Destillation des Harnstoffs sich zu Ammoniak, das fortgeht, verbinden. Da bei der Destillation der Cyanursäure sich wasserhaltige Cyansäure bildet, so versteht es sich von selbst, dafs, wenn man die Destillation des Harnstoffs zu weit fortsetzt, man durch Einwirkung dieser Säure auf das übergegangene Ammoniak cyansaures Ammoniak und regenerirten Harnstoff erhalten kann. Die Sättigungscapacität der Cyanursäure hat man durch die Analyse des cyanursäuren Silberoxyds bestimmt; der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff der Säure in den neutralen Salzen wie 1 : 3. Mit dem Kali verbindet sich die Cyanursäure zu einem neutralen und einem sauren Salze; die neutrale Verbindung erhält man, wenn zu einer Auflösung von Cyanursäure in einer Kaliallösung Alkohol hinzugesetzt wird; die saure, wenn man Cyanursäure in Kali auflöst und krystallisiren läßt. Selbst das neutrale Salz giebt, in Wasser aufgelöst, beim HerauskrySTALLISIREN Krystalle des sauren Salzes, indem die Auflösung alkalisch wird. Das neutrale Salz wird, wenn man es erhitzt, in saures kohlen-saures Ammoniak und neutrales cyansaures Kali zerlegt.

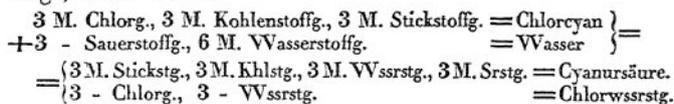
Zerlegung des
Kalisalzes.

Cyanursäure	= 3 M. Khlntg.,	3 M. Stickstg.,	3 M. Wssrstg.,	3 M. Sauerstg.
Cyansäure	= 2 - - -	2 - - -	1 - - -	- - -
<hr style="border: 0.5px solid black;"/>				
S. khl. Am.	= 1 M. Khlntg.,	1 M. Stickstg.,	3 M. Wssrstg.,	2 M. Sauerstg.

Das saure kohlen-saure Ammoniak nämlich besteht nach andern Untersuchungen, welche ich beim Ammoniak anführen werde, aus

1 M. Kohlenstoffg. + 2 M. Sauerstoffg. + 1 M. Stickstoffg. + 3 M. Wasserstoffg.

270. Die Cyanursäure bildet sich gleichfalls, wenn man festes Chlorcyan (s. 257.) mit Wasser übergießt und damit eine Zeit lang bei einer Temperatur von 50—60° in Berührung läßt; die Krystalle verschwinden, ohne daß sich eine Gasart entwickelt, und im Wasser ist Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure enthalten, welches auch aus der bekannten Zusammensetzung dieser Substanzen folgt, denn es ist



271. Kocht man Melon, welches man sich für diesen Zweck verschaffen kann, wenn man Chlor über trocknes Schwefelcyankalium leitet, das man bis nahe zum Schmelzpunkt, welchen man jedoch vermeiden muß, erhitzt, und aus dem Rückstand das Chlorkalium mit Wasser auszieht, mit concentrirter Salpetersäure, so löst es sich, unter Zersetzung von Salpetersäure, vollständig auf; aus der sauren Auflösung erhält man beim Erkalten bestimmbare Krystalle, welche man durch Abwaschen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten kann. Diese Krystalle haben dieselbe Krystallform, dieselbe Zusammensetzung, und liefern dieselben Producte, wenn sie erhitzt werden, wie die Cyanursäure. Diese neue Säure ist nur durch ihre größere Löslichkeit in Wasser von der Cyanursäure verschieden, und ist Cyanylsäure genannt worden; ob sie in der That von der Cyanursäure verschieden ist, müssen vergleichende Versuche zeigen.

Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

272. Von den zahlreichen Verbindungen, in welchen Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff vorkommen, darf ich hier nur diejenige Klasse erwähnen, welche mit dem Namen Amide bezeichnet worden ist, und die in mehrfacher Beziehung wichtig ist. In dieser

verhält sich nämlich das Ammoniak zu den Säuren, so wie das Benzin zu den Säuren in den Benzidverbindungen; eben so, wie bei den neutralen Verbindungen der Säure mit dem Benzin 1 M. Sauerstoffgas mit 2 M. Wasserstoffgas sich ausscheidet, so sind die Amide entweder neutrale Verbindungen von Ammoniak und der Säure, aus welchen sich 1 M. Sauerstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas, oder saure Verbindungen, aus welchen, bei derselben Menge Ammoniak, sich doppelt so viel Wasser ausgeschieden hat. Zwei den Amidem ähnliche Verbindungen werde ich bei dieser Gelegenheit anführen, das Sulphamid und Holzäthersulphamid.

Die Verbindungen, welche man durch die Zersetzung des schwefelcyanwasserstoffsäuren Ammoniaks erhält, und welche sowohl an die Cyansäure als an die Amide sich anschließen, werde ich nach den Metallen bei den Pflanzenbasen erwähnen, da sie für diese besonders wichtig sind.

1. Der Harnstoff.

Künstliche
Darstellung
des Harnstoffs.

273. Diese Substanz gehört durch die Art, wie sie sich bildet, durch ihr Vorkommen im Harn, dessen Hauptbestandtheil sie ausmacht, und durch die Zersetzungen, welche sie erleidet, zu den wichtigsten der Chemie. Uebergießt man cyansaures Silberoxyd mit einer Auflösung von chlorwasserstoffsäurem Ammoniak, so bildet sich Chlorsilber, das in Wasser unlöslich ist, und cyansaures Ammoniak mit Krystallwasser, welches sich auflöst. In diesem Salze, so wie in den Ammoniaksalzen im Allgemeinen, ist auf 2 M. Ammoniak 1 M. Wassergas enthalten. Untersucht man die Auflösung des Salzes, so entdeckt man sowohl durch Säure als Alkalien darin die Gegenwart des Ammoniaks und der Cyansäure; kocht man jedoch diese Auflösung, so kann man weder Ammoniak noch Cyansäure darin auffinden, und beim Abdampfen der Auflösung erhält man eine in prismatischen Krystallen an-

anschließende Substanz, welche also dadurch entstanden ist, daß die Bestandtheile des cyansauren Ammoniaks sich auf eine andere Weise zu einem neuen Körper verbunden haben.

Cyansäure	=	2 M. Khlstg., 2 M. Stickstg., 1 M. Sauerstoffgas.
Ammoniak	=	2 - - 6 - Wasserstoffgas.
Wasser	=	2 - VVrstg. 1 - Sauerstoffgas.

D. neuentst. Subst. = 2 M. Khlstg., 4 M. Stickstg., 8 M. VVasserstg., 2 M. Srstg.

Man erhält denselben Körper, wenn man cyansaures Bleioxyd mit Ammoniak übergießt, und wenn man Cyangas vom Wasser absorbiren, und diese Auflösung eine Zeit lang stehen läßt, in welchem Falle er durch Zersetzung des Wassers gebildet wird.

274. Derselbe Körper, den man auf diese Weise aus Substanzen darstellt, die man, wie ich später anführen werde, erhalten kann, ohne eine durch den organischen Proceß gebildete Verbindung anzuwenden, ist der Hauptbestandtheil des Harns und wird im thierischen Organismus gebildet. Aus dem Harn erhält man ihn leicht und in großer Menge. Man dampft den Harn vorsichtig so weit wie möglich ab, und zieht mit absolutem Alkohol alles, was sich darin auflösen will, aus. Diese Auflösung dampft man ab, löst den Rückstand in wenigem Wasser auf, entfärbt die Auflösung durch Kochen mit thierischer Kohle, und setzt zu der filtrirten Auflösung, unter fortdauerndem Umrühren, eine kochendheiße Auflösung von Oxalsäure hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht; dieser besteht aus einer Verbindung von Oxalsäure und Harnstoff. Steigt die Temperatur des Gemisches über 50°, so läßt man es etwas erkalten. Den Niederschlag filtrirt man und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Aus der durchfiltrirten Flüssigkeit erhält man beim Abdampfen noch mehr oxalsauren Harnstoff. Wenn man den Niederschlag in kochendem Wasser auflöst und mit etwas thierischer Kohle kocht, so erhält man beim Erkalten der filtrirten Auflösung den oxalsauren Harnstoff schneeweiß. Die Krystalle löst man in kochendem

Darstellung
des Harnstoffs
aus dem Harn.

Wasser auf, und setzt zu der Auflösung sehr fein pulverisirte Kreide (kohlen-saure Kalkerde) hinzu. Die Oxal-säure vereinigt sich mit der Kalkerde zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen, und der Harnstoff bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst zurück; man gewinnt ihn daraus durch vorsichtiges Abdampfen. Die salzartige Masse, welche man zuletzt erhält, löst man in absolutem Alkohol auf; alle fremde Beimengungen bleiben dann ungelöst zurück, und aus der geistigen Auflösung gewinnt man den Harnstoff in Krystallen durch langsames Verdampfen. — Unter den vielen Methoden, welche man zur Darstellung des Harnstoffs angegeben hat, verdient diese bei weitem den Vorzug.

Eigenschaften
des Harnstoffs.

275. Die Krystalle des Harnstoffs sind farb- und geruchlos; sie schmecken kühlend, ungefähr wie Salpeter, und verändern sich nicht in der Luft. In sehr feuchter Luft zerfließen sie, indem sie Wasser anziehen und sich darin auflösen; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,35. Bei der gewöhnlichen Temperatur lösen sie sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wassers auf, in heißem Wasser aber in jedem Verhältniß; die Auflösung verändert die Pflanzenfarben nicht. Bis 120° erhitzt, schmelzen die Krystalle; stärker erwärmt, entwickelt sich Ammoniak, und Cyanursäure bleibt zurück (s. 273.).

Zusammen-
setzung des
Harnstoffs.

276. Kocht man Schwefelsäure mit Harnstoff, so entwickelt sich Kohlensäure, und schwefelsaures Ammoniak bleibt zurück; erwärmt man ihn mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak, und kohlen-saures Kali bleibt zurück.

Khlns. Ammoniak	=	1 M. Khlnstg.,	2 M. Srstg.,	2 M. Stückstg.,	6 M. VVstg.
Harnstoff	=	1 - -	1 - -	2 - -	4 - -
VVasser	=		1 M. Srstg.,		2 M. VVstg.

Zerlegung
durch Schwe-
felsäure und
Kali.

Bei der Zerlegung des Harnstoffs, durch Schwefel-säure sowohl wie durch Kali, wurde also auch noch Was-ser zersetzt.

Dieselbe Zerlegung findet statt, wenn der Harnstoff in einer großen Menge Wassers, z. B. in 100 Theilen, aufgelöst und eine Zeit lang hingestellt wird; viel schneller erfolgt sie aber, wenn man ein Ferment, z. B. etwas Schleim, Leim oder andere indifferente Stoffe, zu seiner Auflösung hinzusetzt. Hierin ist also der Grund zu suchen, warum der Harn so schnell in Fäulniß übergeht.

Zersetzung
vermittelst
eines
Ferments.

277. Aus der Zerlegung und Bildung des Oxamids (s. 282.) ersieht man am besten, daß man den Harnstoff als eine neutrale Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak, aus welcher 2 M. Wasserstoff und 1 M. Sauerstoff sich ausgeschieden haben, anzusehen hat; beim Harnstoff ist es noch nicht gelungen, ihn aus Kohlensäure und Ammoniak direct darzustellen.

Er ist
neutrales koh-
lensaures Am-
moniak
— Wasser,

278. Vergleicht man die Zusammensetzung des Harnstoffs und der in Wasser unlöslichen Substanz (s. 266.), in welche sich die wasserhaltige Cyansäure umändert, mit der des Benzamids und Bibenzamids, welche ich gleich anführen werde, oder mit der des Nitronaphtalids und Binitronaphtalids (s. 226.), so wird man dadurch veranlaßt, jene unlösliche Substanz als saures kohlensaures Ammoniak anzusehen, woraus bei derselben Menge Ammoniak doppelt so viel Wasser, als bei der Bildung des Harnstoffs, sich ausgeschieden hat.

saures kohlen-
saures Ammo-
niak
— Wasser.

Saur. khlns. Ammon. = 2 M. Khlstg., 4 M. Srstg., 2 M. Stückstg., 6 M. VVstg.
— Wasser = 2 - - - 4 - -

Die indiffer. Verbind. = 2 M. Khlstg., 2 M. Srstg., 2 M. Stückstg., 2 M. VVstg.

Wollte man dieser Verbindung und dem Harnstoff ähnlich gebildete Namen geben, wie den übrigen Verbindungen dieser Klasse, so müßte man jene Bicarbonamid, und diesen Carbonamid nennen. Für den Harnstoff ist ein solcher Name auf jeden Fall unpassend.

279. Setzt man Salpetersäure oder Oxalsäure zu einer Auflösung des Harnstoffs, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag. Durch langsames Verdampfen kann man beide Verbindungen in größeren Krystallen

Verbindung
des Harnstoffs
mit Säuren.

erhalten; sie sind beide wasserfrei. Der Sauerstoff des Harnstoffs verhält sich in der salpetersauren Verbindung zu dem der Salpetersäure wie 2 : 5, und in der oxalsauren Verbindung zu dem der Oxalsäure wie 2 : 3; 100 Theile kaltes Wasser lösen nur 4,37 oxalsauren Harnstoff auf, und 100 Theile kalter Alkohol lösen nur 1,6 davon auf. Aus diesem Grunde eignet sich diese Verbindung so gut zur Ausscheidung des Harnstoffs. Auch mit Basen, besonders mit schwachen, verbindet sich der Harnstoff; setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Harnstoff, und dann eine Auflösung von Kalihydrat, so fällt Silberoxyd mit Harnstoff verbunden nieder.

Diese Verbindungen des Harnstoffs verdienen noch mehr berücksichtigt zu werden, als es bisher geschehen ist; es scheint nämlich der Harnstoff sich gegen viele Substanzen wie das Wasser zu verhalten, welches sich mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt. Zur Salpetersäure und Oxalsäure hat er nähere Verwandtschaft als das Wasser; doch ist auch diese so schwach, daß eine Auflösung der salpetersauren Verbindung sich fast eben so, wie reine Salpetersäure gegen oxydirbare Körper, z. B. gegen Kupfer, verhält, womit sie Stickstoffoxyd entwickelt. Dem Harnstoff und dem Wasser ähnlich verhalten sich sehr viele Verbindungen der organischen Natur, z. B. viele Farbstoffe. Da die Verbindungen dieser Stoffe mit anderen Substanzen, z. B. mit Säuren oder Basen, nur mittelst des Wassers hervorgebracht werden können, so kommt es darauf an, ob die Verwandtschaft des Wassers, oder die dieser Stoffe zu den Körpern, womit man die Verbindung hervorbringen will, überwiegend ist; ist die Verwandtschaft des Wassers überwiegend, so erhält man keine Verbindung. Zu der Thonerde haben insbesondere einige Farbstoffe größere Verwandtschaft als das Wasser, zu ändern schwächere; es kann daher häufig der Umstand eintreten, daß die stärkste Basis einer schwachen die mit ihr verbundenen Substanzen nicht zu entzie-

hen vermag, weil sie zum Wasser eine grössere Verwandtschaft als zum Farbestoffe hat. So wirkt Schwefelsäure nicht zersetzend auf den salpetersauren Harnstoff, weil die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, und die der Salpetersäure zum Harnstoff die überwiegenden sind.

Pigmente, z. B. Lackmus, verhalten sich dem Harnstoff ähnlich. Einige Substanzen haben stets, sowohl zu Basen als zu Säuren, eine grössere Verwandtschaft als das Wasser; dahin gehört z. B. der violette Farbestoff, den man erhält, wenn man die blaue Lackmusfarbe, welche eine Verbindung des violetten Farbestoffs mit Basen ist, genau mit einer Säure sättigt. Der violette Farbestoff verbindet sich mit Basen zu blauen, und mit Säuren zu rothen Verbindungen, die eine so intensive Farbe besitzen, daß man jede Spur von Basis oder Säure mit einem Papier, welches man mit dem violetten Farbestoffe gefärbt hat, in einer Auflösung entdecken kann.

2. Oxamid.

280. Löst man Oxaläther in Alkohol auf, und setzt zu der Auflösung Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so scheidet ein weißes Pulver, das Oxamid, aus. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr wenig löslich. Einem heißen Luftstrome ausgesetzt, verflüchtigt es sich; in einer Retorte destillirt, wird es zum Theil zersetzt, zum Theil unverändert sublimirt. Das Oxamid besteht aus 2 M. Kohlenstoffg., 2 M. Sauerstoffg., 2 M. Stickstoffg., 4 M. Wasserstoffg.

Darstellung
des
Oxamids.

Zusammen-
setzung.

Mit Schwefelsäure im Ueberschufs erhitzt, zerlegt es sich in Ammoniak, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, und in ein Gasgemenge, wovon die eine Hälfte aus Kohlenoxydgas (= 1 M. Kohlenstoffgas + 1 M. Sauerstoffgas), die andere Hälfte aus Kohlensäure (= 1 M. Kohlenstoffgas + 2 M. Sauerstoffgas) besteht. Mit einer concentrirten Auflösung von Kali behandelt, bildet sich

Oxalsäure (= 2 M. Kohlenstoffgas + 3 M. Sauerstoffgas), welche sich mit dem Kali verbindet, und Ammoniak entwickelt sich. Außer dem Ammoniak und der Oxalsäure, welche sich, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, stets in gleiche Maafse Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt, bildet sich kein anderer Körper.

Oxamid bildet sich außerdem noch, aber nur in geringer Menge, wenn man neutrales oxalsaures Ammoniak der Destillation unterwirft. Versetzt man andere Aetherarten, z. B. Essigäther, Benzoëäther u. s. w., auf ähnliche Weise mit Ammoniak, so erhält man keine dem Oxamid entsprechende Verbindung.

Da der Oxaläther (s. 157.) aus Oxalsäure (2 M. Kohlenstoffgas + 3 M. Sauerstoffgas) und Aether (4 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) besteht, so verbindet sich also das Ammoniak mit der Oxalsäure zu Oxamid und Wasser, welches letztere sich mit dem Aether zu Alkohol vereinigt. Sowohl durch Synthese als Analyse kann man daher beweisen, daß das Oxamid aus einer neutralen Verbindung von Oxalsäure und Ammoniak besteht, aus welcher 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas sich ausgeschieden haben.

3. Aetheroxamid.

Aetheroxamid.

281. Setzt man zu einer Auflösung von Oxaläther in Alkohol vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen hinzu, bis ein Niederschlag, welcher Oxamid ist, sich zu bilden anfängt, so ist in der Auflösung eine eigenthümliche Verbindung enthalten, wovon man einen Theil, wenn man sie stehen läßt, den andern Theil beim Verdampfen in großen und schönen Krystallen erhält. Mit verschiedenen Salzen, z. B. mit essigsaurem Bleioxyd, gekocht, welche bei der Siedhitze durch ätheroxalsaures Kali gefällt werden, indem die Aetheroxalsäure sich zerlegt und oxalsaures Blei gebildet wird, giebt sie keinen Niederschlag. Mit Kupferoxyd analysirt, ist sie zusammengesetzt aus

8 M. Kohlenstoff, 14 M. Wasserstoff, 2 M. Stickstoff, 6 M. Sauerstoff,

oder aus einer neutralen Verbindung von Aetheroxalsäure, welche aus Oxalsäure (2 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Sauerstoffgas) und Aether (4 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) besteht, und Ammoniak (2 M. Stickstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas) — Wasser (2 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas). Sie verhält sich also zur Aetheroxalsäure, wie das Oxamid zur Oxalsäure.

Wenn man sie mit Ammoniak im Ueberschufs übergießt, und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit das Gewicht des gebildeten Oxamids bestimmt, so findet man diese Zusammensetzung bestätigt. Diese Substanz verhält sich also zur Aetheroxalsäure, wie das Oxamid zur Oxalsäure.

4. Holzätheroxamid.

282. Läßt man zu oxalsaurem Holzäther (= 2 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas + 1 M. Sauerstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 2 M. Kohlenstoffgas), indem man ihn bis zum Schmelzen erhitzt, und dann bei derselben Temperatur erhält, so lange Ammoniakgas strömen, als noch davon absorbirt wird, so bildet sich eine feste Masse, welche man, wenn man sie in kochendem Alkohol auflöst und die Auflösung erkalten läßt, rein und in Krystallen erhält. Diese Krystalle bestehen aus 6 M. Kohlenstoffg., 10 M. Wasserstoffg., 2 M. Stickstoffg., 6 M. Sauerstoffg., oder aus einer neutralen Verbindung von Holzätheroxalsäure (= 4 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Sauerstoffgas, + 1 M. Sauerstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 2 M. Kohlenstoffgas) und aus Ammoniak (= 2 M. Stickstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas) — Wasser (= 2 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas); diese Verbindung verhält sich also zum Holzäther, wie das Aetheroxamid zum Aether. Die Holzätheroxalsäure ist noch nicht bekannt.

Holzäther-
oxamid.

5. Aethercarbonamid (Urethan).

283. Setzt man zum Chlorkohlenoxydalkoholid (s. 164.) wässriges Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so bil-

Aether-
carbonamid

Darstellung. det sich chlorwasserstoffsaurer Ammoniak und eine eigenthümliche Verbindung, welche man, wenn man die Flüchtigkeit im luftleeren Raum abdampft und dann in einer Retorte destillirt, als eine farblose Flüssigkeit erhält, die zu einer wallrathähnlichen Masse erstarrt; sie ist weiß, schmilzt unter 100° , destillirt, wenn sie trocken ist, bei ungefähr 108° unverändert über; mit Wasser destillirt, zersetzt sie sich; sie ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirt sehr leicht.

Zusammensetzung.

Das specifische Gewicht dieser Substanz in Gasform beträgt 3,1; es ist

$$\begin{aligned}
 1 \text{ M. d. Verb. (3,1)} &= 1\frac{1}{2} \text{ M. Khlstffg.}, 3\frac{1}{2} \text{ M. VVsrstffg.}, \frac{1}{2} \text{ M. Ststffg.}, 1 \text{ M. Srstffg.} \\
 &= \left(\begin{array}{l} 1 \text{ M. Kohlensäure} = \frac{3}{2} \text{ M. Kohlenstffg.}, 1 \text{ M. Sauerstffg.} \\ + 2 - \text{ Ammoniakg.} = \frac{1}{2} - \text{ Stückstffg.}, 1\frac{1}{2} - \text{ VVasserstffg.} \\ + \frac{1}{2} - \text{ Aetheringas} = 1 - \text{ Khlstffg.}, 2\frac{1}{2} \text{ M. VVsrstffg.}, \frac{1}{4} \text{ M. Sauerstffg.} \\ - 1 - \text{ VVassergas} = 1 - \quad - \quad - \quad \frac{1}{2} - \quad - \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

Man kann diese Verbindung daher ansehen als zusammengesetzt aus kohlen-saurem Aether, verbunden mit neutralem kohlen-sauren Ammoniak, aus welchem sich Wasser ausgeschieden hat; sie verhält sich ganz so zur Kohlensäure, wie das Aetheroxamid zur Oxalsäure, und zum Harnstoff, wie das Aetheroxamid zum Oxamid.

Diese Verbindung ist also entstanden, indem 1 M. Chlorkohlenoxydalkoholidgas sich mit 1 M. Ammoniakgas verbindet, und aus der Verbindung 1 M. Chlorwasserstoffgas ausscheidet.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ M. Chlorkohlen-} & \\
 \text{alkoholidg.} &= \frac{1}{2} \text{ M. Chlrg.}, 1\frac{1}{2} \text{ M. Khlstg.}, 2\frac{1}{2} \text{ M. VVstg.}, 1 \text{ M. Sstg.} \\
 + 1 - \text{ Ammoniakg.} &= \quad \quad \quad 1\frac{1}{2} - \quad - \quad - \quad \frac{1}{2} - \text{ Sstg.} \\
 - 1 - \text{ Chlorwasstg.} &= \frac{1}{2} - \text{ Chlrg.}, \quad \quad \quad \frac{1}{2} - \quad - \quad - \quad - \\
 \hline
 1 \text{ M. Aethrcarb.} &= 1\frac{1}{2} \text{ M. Khlstg.}, 3\frac{1}{2} \text{ M. VVstg.}, \frac{1}{2} \text{ M. Sstg.} \quad 1 \text{ M. Sstg.}
 \end{aligned}$$

Wenn man auf die Verbindung, welche man durch Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas aus Holzgeist erhält, Ammoniak einwirken läßt, so erhält man unter ähnlichen Erscheinungen eine in Nadeln krystallisirende zerfließende Verbindung, welche sich zum Holzäther wie die kurz vorher erwähnte Verbindung zum Aether verhält.

Um über die Art, wie diese Verbindungen zusammengesetzt sind, mit Bestimmtheit entscheiden zu können, ist es nothwendig, daß man den kohlen-sauren Aether und die Aetherkohlen-säure dargestellt habe. Die Aetherkohlen-säure, welche aus 5 M. Sauerstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas und 6 M. Kohlenstoffgas bestehen würde, ist wie der Rohrzucker, wenn er an Bleioxyd gebunden wird, zusammengesetzt. Unstreitig ist dieser Zucker nur eine isomere Verbindung, so daß der Aether sowohl als die Säure noch aufzusuchen sind.

6. Benzamid.

284. Leitet man trocknes Ammoniakgas über Chlorbenzoyl, so wird es rasch absorhirt, und es bildet sich ein fester Körper; weil dieser leicht Chlorbenzoyl so einhüllt, daß es nicht mit dem Ammoniakgase in Berührung kommt, so muß man ihn zu wiederholten Malen zerreiben, damit die Zersetzung vollständig erfolge. Uebergießt man die weiße Masse mit kaltem Wasser, so enthält dieses Salmiak; der Rückstand, welcher das Benzamid ist, löst sich in kochendem Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten aus der Auflösung heraus. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, und aus der Aetherauflösung erhält man es in schönen Krystallen. Bei 115° schmilzt es; stärker erhitzt, kocht es, und läßt sich, ohne zersetzt zu werden, verflüchtigen.

Benzamid.
Darstellung.

Das Benzamid besteht aus

14 M. Kohlenstoffg., 14 M. Wasserstoffg., 2 M. Stickstoffg., 2 M. Sauerstoffg.

Zusammensetzung.

Hieraus läßt sich leicht die Bildung des Benzamids erklären, denn es ist

Chlorbenzoyl	=	14 M. Khlstg.,	10 M. Wssrstg.,	2 M. Srstg.,	2 M. Chlrg.
+ Ammoniak	=			4 - Ststg.,	12 - VVstg.
Benzamid	=	14 M. Khlstg.,	14 M. Wssrstg.,	2 M. Ststg.,	2 M. Sstg.
+ Salmiak	=	2 - Chlor,	2 -	2 -	6 M. VVstg.

Bei der gewöhnlichen Temperatur entwickelt eine concentrirte Kaliauflösung aus dem Benzamid kein Am-

moniak; damit erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, und benzoësaures Kali bildet sich. Löst man das Benzamid in Schwefelsäure auf, so bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Benzoësäure. Das Benzamid verhält sich demnach zum benzoësauren Ammoniak, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak, und der Harnstoff zum kohlen-sauren Ammoniak.

Benzamid = 14 M. Khlstg., 14 M. VVstg., 2 M. Sstg., 2 M. Ststg.

+ VVasser = 2 - - 1 - -

Benzoë Am-
moniak = 14 M. Khlstg., 10 M. VVstg., 3 M. Sstg., 6 M. VVstg., 2 M. Ststg.

7. Bibenzamid (*Benzimid*).

Bibenzamid. 285. Sehr häufig steigt, wenn man Bittermandelöl
Darstellung. bei 180° destillirt, am Ende der Operation die Tempera-
tur; unterbricht man alsdann die Operation, und zieht
das Oel mit wenig Alkohol aus, so bleibt ein Rückstand,
welcher sich in kochendem Alkohol auflöst, und beim
Erkalten desselben sich daraus krystallinisch aussondert.
Diese Substanz sondert sich gleichfalls aus der zuletzt
übergegangenen Quantität bei der Darstellung des Bitter-
mandelöls aus den Bittermandeln aus.

Diese Substanz ist fest und geruchlos, unlöslich in
VVasser, nur wenig löslich in kochendem Alkohol und
Aether. Sie schmilzt bei 167°, zersetzt sich theilweise
bei der Destillation. Concentrirte Salpetersäure löst sie
auf; setzt man etwas Alkohol hinzu, so bildet sich Benzoë-
äther; kochende Salzsäure löst sie ebenfalls auf. Nordhäu-
ser Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit schöner blauer
Farbe auf; erhitzt man diese Auflösung, so sublimirt sich
Benzoësäure. Kochende Kaliallösung zersetzt sie nicht;
beträpfelt man aber Kalistücke mit Alkohol und erhitzt
sie damit, so erhält man Ammoniak und Benzoësäure.

Zusammen-
setzung. Sie besteht aus

28 M. Kohlenstg., 22 M. VVasserstg., 2 M. Stickstg., 4 M. Sauerstg.

{ Benzoësäure = 28 M. Kohlenstg., 20 M. VVasserstg., 6 M. Sauerstg.
= + Ammoniak. = 2 - Stickstg. 6 - -
- VVasser = 4 - - 2 - -

oder aus saurem benzoësauren Ammoniak, aus welchem sich 4 M. Wassergas ausgeschieden haben.

Die Benzoësäure ist in diesen beiden Verbindungen, so wie sie in den Salzen vorkömmt, in diesen Berechnungen angeführt worden. Die krystallinische Substanz, welche sich bildet und ausscheidet, wenn man Bittermandelöl in einem Ueberschuß von Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, auflöst, und die Auflösung der Luft aussetzt, und die man manchmal gelegentlich erhalten hat, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl durch Destillation mit Kali hat reinigen wollen, scheint Bibenzamid zu sein.

Das Benzamid und Bibenzamid verhalten sich in diesen Verbindungen zum Ammoniak, wie das Nitronaphthalid und Binitronaphthalid zum Naphthalin. Diese Verbindung werde ich späterhin als entscheidende Beweise für die Annahme des Austretens des Wassers anzuführen haben.

8. Bisuccinamid.

286. Läßt man Ammoniakgas auf wasserfreie Bern- Bisuccinamid.
steinsäure, welche man erhält, wenn man krystallisirte
Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt,
einwirken, so verbindet es sich damit unter Wärmeent-
wicklung. Diese Verbindung löst sich leicht in Was-
ser, weniger in Alkohol, und nur sehr wenig in Aether
auf. Erwärmt, schmilzt sie; stärker erhitzt, sublimirt sie
unverändert. Diese Verbindung besteht aus

8 M. Kohlenstg., 10 M. Wasserstg., 2 M. Stickstg., 4 M. Sauerstg.

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 \text{Bernsteinsäure} = 8 \text{ M. Kohlenstg., } 8 \text{ M. Wasserstg., } 6 \text{ M. Sauerstg.} \\
 + \text{ Ammoniak} = 2 \text{ - Stickstg., } 6 \text{ - } \\
 - \text{ Wasser} = 2 \text{ - Sauerstg., } 4 \text{ - }
 \end{array} \right\}
 \end{array}$$

Zusammen-
setzung.

Läßt man die wässerige Auflösung dieser Verbindung verdampfen, so erhält man große Krystalle, welche saures bernsteinsaures Ammoniak (= 8 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas, 6 M. Sauerstoffgas + 2 M. Stickstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas) ohne Wasser sind.

Die sublimirte Verbindung verhält sich zur Bernsteinsäure, wie das Bibenzamid zur Benzoësäure, und die aus der wässerigen Auflösung erhaltenen Krystalle sind eine Verbindung von Bisuccinamid mit Wasser.

Kali entwickelt nur bei erhöhter Temperatur aus dieser Verbindung Ammoniak.

9. Sulfamid.

Sulfamid.

287. Leitet man trocknes Ammoniakgas in einen Kolben, in welchen man, wie ich es späterhin bei der Schwefelsäure anführen werde, so viel wasserfreie Schwefelsäure überdestillirt hat, dafs die Wände damit etwas bedeckt sind, so verbindet sich das Ammoniak mit der Schwefelsäure. Setzt man zu der wässerigen Auflösung dieser Verbindung so lange Chlorcalcium hinzu, als noch ein Niederschlag gebildet wird, filtrirt dann die Auflösung, dampft sie sorgfältig ein, zieht aus dem Rückstand mit Alkohol das überschüssig zugesetzte Chlorcalcium aus, so löst sich, wenn man Wasser auf den ungelösten Rückstand giefst, indem noch etwas schwefelsaure Kalkerde zurückbleibt, eine Verbindung auf, welche in reinem Zustande die Barytsalze, so wie überhaupt die Salze, mit deren Basen die Schwefelsäure sich zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, nicht fällt. Wenn man die Auflösung der Verbindung erwärmt, oder stellt sie längere Zeit hin, insbesondere mit einem Barytsalze gemischt, so verändert sich ihre Zusammensetzung, und sie enthält die Schwefelsäure in gewöhnlichem Zustande. Erhitzt, zerlegt sie sich, und zwar wie das krystallisirte schwefelsaure Ammoniak, von welchem es sich durch den Wassergehalt unterscheidet. Diese Verbindung enthält nämlich nur Schwefelsäure und Ammoniak. Ich werde beim Ammoniak wieder darauf zurückkommen.

Ob eine Verbindung, welche man erhält, wenn man schwefelsauren Holzäther mit Ammoniakauflösung übergiefst, aus schwefelsaurem Holzäther und Sulfamid be-

stehe, muß durch genauere Untersuchungen noch entschieden werden.

10. Asparamid.

288. Diese Substanz kommt fertig gebildet in den jungen Spargelsprossen, in mehreren Kartoffelarten, in der Süßholzwurzel und in der Eibischwurzel vor; aus der Eibischwurzel erhält man am meisten, ungefähr 0,7 p. C. vom Gewicht der Wurzel. Man übergießt sie, zerschnitten und zerquetscht, mit der vierfachen Menge kalten Wassers, läßt sie damit 48 Stunden stehen, filtrirt, und zieht den Rückstand noch einmal aus; die Auflösungen dampft man bis zur Hälfte ein, filtrirt, was sich absetzt, und dampft sie alsdann im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab. Läßt man diese Flüssigkeit mehrere Tage stehen, so sondern sich große Krystalle ab, welche man durch Abwaschen, und durch Auflösen und Krystallisiren vollkommen weiß erhält.

Das Asparamid ist in 58 Theilen kalten Wassers löslich; wasserfreier Alkohol und Aether lösen es nicht auf, verdünnter Alkohol jedoch leichter als Wasser. Es verliert, bei 120° getrocknet, 12,13 p. C. Wasser, welches darin als Wasser enthalten ist. Das wasserfreie Asparamid hat man zusammengesetzt gefunden aus

8 M. Kohlenstoffg., 16 M. Wasserstoffg., 4 M. Stickstoffg., 6 M. Sauerstoffg.

Zusammensetzung.

Kocht man Asparamid mit der Auflösung einer starken Basis eine Zeit lang, so zersetzt sich das Asparamid vollständig, es entwickelt sich Ammoniak, und in der Auflösung ist ein Salz enthalten, welches aus einer Verbindung einer eigenthümlichen Säure, Asparamidsäure, mit der Basis besteht; außer dieser Säure und dem Ammoniak bildet sich keine andere Substanz. Das Barytsalz, welches in Wasser löslich ist, kann man durch Schwefelsäure zerlegen; die Baryterde wird dadurch ausgeschieden, und wenn man die Auflösung noch heiß filtrirt, so scheidet sich die Säure, welche in kaltem Wasser sehr

wenig löslich ist, in kleinen, seidenglänzenden Krystallen beim Erkalten aus. Durch Erwärmen kann man aus der Asparamidsäure kein Wasser ausscheiden; verbindet man sie mit Bleioxyd, so verliert sie 7,42 p. C. Wasser. Die wasserfreie Säure besteht aus

8 M. Kohlenstoffg., 10 M. Wasserstoffg., 2 M. Stickstoffg., 6 M. Sauerstoffg.

Sie verbindet sich mit den Basen und mit dem Wasser in einem solchen Verhältnifs, dafs der Sauerstoff derselben sich zum Sauerstoff der Säure wie 1:6 verhält.

Asparamid	=	8 M. Khlst.	16 M. VVssrst.	4 M. Steckst.	6 M. Sauerst.
— Asparamidsäure	=	8 - -	10 - -	2 - -	6 - -
Ammoniak	=	6 M. VVssrst., 2 M. Steckst.			

Das Asparamid besteht demnach aus Asparamidsäure und Ammoniak. Vergleicht man die Zusammensetzung des Asparamids und der Asparamidsäure mit der der Citronensäure oder Aepfelsäure, welche aus 4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas besteht, so könnte man veranlaßt werden, das Asparamid als ein Amid der Citronensäure anzusehen, und die Asparamidsäure als eine Verbindung der Citronensäure mit diesem Amid.

Neutrals. citrns. Ammoniak	=	{	8 M. Khlstg., 8 M. VVssrstg., 8 M. Srstg.,
		{	+ 4 M. Stickstg., 12 M. VVssrstg.,
— Wasser	=	2 - Srstg.,	4 - -
VWasserfr. Asparamid	=	8 M. Khlstg., 16 M. VVssrstg., 4 M. Ststg., 6 M. Srstg.	

Demnach würde sich das Asparamid zur Citronensäure wie der Oxaläther zur Oxalsäure, und die Asparamidsäure zum Asparamid wie die Aetheroxalsäure zum Oxamid verhalten. Es ist sehr zu vermuthen, dafs das Ammoniak mit Säuren ähnliche Verbindungen liefert, wie die Kohlenwasserstoffarten, der Aether u. s. w.; bisher ist es aber noch nicht gelungen, sie aufzufinden.

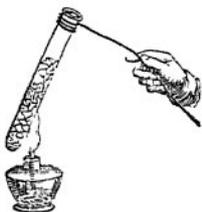
Kiesel.

Vorkommen
und

289. Unter den Substanzen, welche die feste Erdrinde bilden, kommt keine in solcher Menge vor, als die

Kieselsäure (Kieselerde). Der Quarz, der Sand, sowohl der lose, als der im Sandstein zusammengebackene, sind Kieselsäure, welcher wenig fremde Bestandtheile beigemengt sind; im Feldspath, im Glimmer und in anderen Mineralien kömmt sie mit Thonerde und Kali verbunden vor, und liefert auferdem noch, mit anderen Substanzen vereinigt, eine große Anzahl von Mineralien. Die Kieselsäure kann man durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium zerlegen, indem diese sich oxydiren und Kiesel ausgeschieden wird, welches zeigt, dafs die Kieselsäure aus Sauerstoff und Kiesel besteht. Größere Mengen von Kiesel erhält man leichter durch die Zersetzung einer Verbindung von Fluorkiesel und Fluorkalium, die man erhält, wenn man eine Auflösung einer Verbindung von Fluorkiesel und Fluorwasserstoff, welche gewöhnlich Kieselflußsäure genannt wird, mit Kali sättigt. Die gebildete Verbindung, die nur ein Wenig in Wasser löslich ist, trennt man durch's Filtrum, und trocknet sie nachher bei einer erhöhten Temperatur, welche jedoch nicht bis zur Rothglühhitze gehen darf. In einem gläsernen Rohre, welches an einem Ende zugeblasen ist, mengt man einen Theil dieser Verbindung mit $\frac{8}{10}$ bis $\frac{9}{10}$ Theile Natrium, indem man das Glasrohr gelinde erwärmt, bis das Natrium schmilzt, und das Gemenge mit einem eisernen Draht umrührt. Das Gemenge wird dann über

Darstellung
des Kiesels.



einer Spirituslampe erhitzt, und ehe das Glas noch roth glüht, fängt es im Innern des Rohres an stark zu glühen. Das Kalium verbindet sich mit dem Fluor des Kiesels, und der freigewordene Kiesel mit einem Antheil Kalium. Bringt man das Gemenge, welches aus Fluorkalium, Kieselkalium

und aus etwas unzersetztem Fluorkieselkalium besteht, in kaltes Wasser, so entwickelt sich Wasserstoff, denn das Kieselkalium wird zersetzt, Kiesel wird ausge-

schieden, und Kali durch Zersetzen des Wassers gebildet; das Wasser reagirt davon alkalisch. Bringt man das Unlösliche auf ein Filtrum, und wäscht es mit warmem Wasser aus, so bewirkt die Verwandtschaft des freien Kali's zur Kieselsäure eine Zersetzung des Wassers und eine Oxydation des Kiesels; man muß es daher mit kaltem Wasser auswaschen. Führt man damit eine Zeit lang fort, so reagirt die durchgehende Flüssigkeit sauer, weil sich das unzersetzte Kieselfluorkalium, welches sauer reagirt, auflöst. Das Auswaschen setzt man so lange fort, bis das Wasser nichts mehr auflöst.

Eigenschaften
des Kiesels.

290. Der Kiesel, den man auf diese Weise rein erhält, ist ein dunkelrothes Pulver, welches stark abfärbt; erhitzt man ihn beim Zutritt der Luft, so wird nur $\frac{1}{3}$, im Sauerstoff sogar nicht mehr als $\frac{3}{4}$ vom Kiesel verbrannt, weil die Kieselerde, die sich bildet, das übrige einhüllt, welches, einmal erhitzt, nicht mehr an der Luft brennt. Den Kiesel kann man ohne vielen Verlust in einem kleinen Platiniegel, welchen man bis über die Hälfte damit füllt und nachher mit dem Deckel verschließt, glühen; die auf der Oberfläche gebildete Kieselsäure trennt man leicht durch etwas Fluorwasserstoffsäure (Flussspathsäure), von der sie aufgelöst wird. Stark erhitzt, schrumpft der Kiesel zusammen, nimmt eine intensivere, chocoladenbraune Farbe an, und wird so dicht und schwer, daß er in Schwefelsäure untersinkt.

Verbindungen
des Kiesels

mit Sauerstoff,

291. Weder vor noch nach dem Glühen wird der Kiesel von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salpetersalzsäure oxydirt. Vor dem Glühen verbindet er sich, erhitzt, mit dem Sauerstoff; in der Kälte wird er von Fluorwasserstoffsäure, wobei Wasserstoffgas entweicht und Fluorkiesel gebildet wird, und von einer concentrirten Auflösung von Kali, wobei sich kieselsaures Kali bildet, aufgelöst. Nach dem Glühen, wenn er zusammengeschrumpft und dichter geworden ist, ist er im Sauerstoffgase nicht mehr entzündlich; vor der Löthrohrflamme

stark

stark erhitzt, wird er nicht verändert, und weder von schmelzendem Salpeter, noch von schmelzendem chlorsauren Kali oxydirt. Auflösungen von Fluorwasserstoffsäure und Alkalien, auch wenn sie damit gekocht werden, wirken nicht darauf. Beim Verbrennen der Körper in der atmosphärischen Luft kommen Beispiele von einem ähnlichen Verhalten anderer Körper vor, welche diese Erscheinungen beim Kiesel hinreichend erklären; z. B. daß poröse Kohle sich leichter oxydirt, als dichte; daß verschiedene Metalle, unter anderen das Eisen, im feinvertheilten Zustande sich leicht entzünden, wenn sie aber erhitzt werden und zusammenbacken (sintern), oder wenn sie eine zusammenhängende Masse bilden, dazu einer hohen Temperatur bedürfen. Vollständig oxydirt man Kiesel, wenn man ihn mit kohlen saurem Kali mengt und erhitzt; noch ehe man die Hitze bis zum Rothglühen verstärkt hat, entsteht ein lebhaftes Glühen, wenn man wenig kohlen saures Kali genommen hat, Kieselsäure bildet sich, und Kohle wird ausgeschieden. Nimmt man viel kohlen saures Kali, so wird auch Kohlenoxydgas gebildet. Mit den Alkalien (Kali und Natron), aus welchen durch Glühen die letzte Proportion chemisch gebundenen Wassers nicht abgeschieden werden kann, geschmolzen, oxydirt sich der Kiesel, indem er das Wasser zersetzt; wobei, wie bei der Zersetzung der kohlen sauren Alkalien, kieselsaure Verbindungen gebildet werden. 100 Theile Kiesel verbinden sich, wenn sie so oxydirt werden, mit 108 Theilen Sauerstoff. Außer der Kieselsäure kennt man keine andere Verbindung des Kiesels mit dem Sauerstoff.

Erhitzt man Kiesel im gasförmigen Schwefel, so ver- mit Schwefel, bindet er sich damit unter Feuererscheinungen, und bildet, wenn die Verbindung vollständig erfolgte, eine weißse Masse, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, sich ohne Rückstand darin auflöst; das Wasser wird zersetzt, der Wasserstoff des Wassers verbindet sich darauf mit

dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, welcher sich als Gas entwickelt, und an Sauerstoff wird dadurch gerade so viel frei, als nöthig ist, um mit dem Kiesel Kieselsäure zu bilden, welche, obgleich sie sonst im Wasser unlöslich ist, aufgelöst wird. Aus dieser Zersetzung kann man die Zusammensetzung des Schwefelkiesels, wie beim Schwefelwasserstoff angeführt werden wird, berechnen, welcher darnach 70 p. C. Schwefel enthält.

mit Chlor,

Läfst man Chlorgas über Kiesel in einer kleinen Kugel (ungefähr wie beim Chlorschwefel (s. 73.) angeführt ist) streichen, so entzündet sich der Kiesel und verbindet sich mit dem Chlor zu einem flüchtigen Körper, welchen man, wenn man mit der ersten Kugel eine zweite, die man sehr kalt erhalten muß, in Verbindung bringt, tropfbar-flüssig gewinnen kann. In größerer Menge kann man sich diesen Chlorkiesel bereiten, wenn man in einem Porcellanrohr Kieselsäure und Kohle, die man innig mit einander gemengt hat, stark erhitzt, Chlor darüber streichen läßt, und die entwickelten Gasarten durch ein Gefäß entweichen läßt, welches sehr kalt erhalten werden muß. Das Chlor vermag nicht aus der Kieselerde den Sauerstoff abzuscheiden; wenn man aber Kohle hinzusetzt, so wirkt die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff zugleich noch mit, und Kohlenoxydgas und Chlorkiesel werden gebildet. Für die Darstellung des Metalls der Thonerde ist diese Methode besonders wichtig; bei der Thonerde wird sie daher ausführlicher angeführt werden. Die gelbliche Farbe des Chlorkiesels rührt von etwas absorbirtem Chlorgase her; durch Schütteln mit Quecksilber, welches sich mit dem freien Chlor verbindet, erhält man ihn farblos. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt er es sogleich, und Chlorwasserstoff und Kieselsäure werden gebildet. Der Chlorkiesel enthält also (s. 82.) 82,7 p. C. Chlor, und die Kieselsäure sondert sich dabei als Gallerte ab. Das spec. Gewicht des gasförmigen Chlorkiesels beträgt 5,9; 1 Maafs des Gases enthält 2 Maafs Chlor.

Fluor und Kiesel kann man leicht verbunden erhalten: sie bilden einen gasförmigen Körper, welcher, da er die Eigenschaften einer Säure hat, bei den Säuren abgehandelt werden wird. Das specifische Gewicht des gasförmigen Fluorkiesels beträgt 3,6, und 1 Maafs Fluorkiesel enthält eben so viel Kiesel, als 1 Maafs Chlorkiesel.

Der Kiesel verbindet sich mit verschiedenen Metallen, insbesondere mit Platina und Eisen, aber nur in dem Augenblicke, wenn er aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird.

Bor.

292. Im Borax, einem Salze, welches im Handel vorkommt, ist das Natron mit Borsäure verbunden, die aus Sauerstoff und einem einfachen Körper besteht, welchen man, von dem Namen des Salzes, Bor genannt hat. Das Bor kommt in der Natur nur, mit Sauerstoff verbunden, als Borsäure vor, die ausführlicher bei den Säuren abgehandelt werden wird.

Aus der Borsäure selbst kann man zwar das Bor gewinnen, wenn man sie, um sie wasserfrei zu erhalten, schmilzt, pulvert, mit Kalium mengt und erhitzt; ein Theil der Borsäure wird zersetzt, Bor wird ausgeschieden, und der damit verbundene Sauerstoff vereinigt sich mit dem Kalium zu Kali, welches mit dem andern Theil Borsäure borsaures Kali bildet. Leichter und besser erhält man das Bor aber, wenn man es auf eine ähnliche Weise, wie den Kiesel, darstellt. Man wendet dazu eine Verbindung von Fluorbor und Fluorkalium an, welche sich bildet, wenn man Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure sättigt, und dazu tropfenweise Fluorkalium hinzusetzt. Man muß diese Verbindung, welche sehr wenig löslich in Wasser ist, um durch Kalium daraus Bor auszuscheiden, eben so behandeln, wie das Fluorkieselkalium, nur mit dem Unterschiede, dafs man gleiche Theile Fluorborka-

mit Fluor,

mit Metallen.

Vorkommen
und
Darstellung
des Bors.

lium und Kalium nimmt, und statt eines gläsernen Rohres einen eisernen Cylinder anwendet. Erhitzt, verbindet sich das Kalium mit dem Fluor, und man erhält ein Gemenge von Fluorkalium und Bor. Mit Wasser behandelt, wird das Fluorkalium aufgelöst, und Bor bleibt zurück. Zum weiteren Auswaschen muß man nicht reines Wasser nehmen, sondern eine Auflösung von Salmiak, denn das Bor löst sich in Wasser etwas auf, in Salmiakauflösung dagegen nicht; mit Alkohol wäscht man nachher den Salmiak weg.

Eigenschaften
des Bors.

293. Das Bor erhält man, so bereitet, als ein dunkelbraunes Pulver, mit einem Stich in's Grüne; im luftleeren Raum, oder in Gasen, die sich nicht damit verbinden, bis zum Rothglühen erhitzt, sintert (schrumpft) es zusammen und bekömmt eine intensivere Farbe, erleidet aber keine weitere Veränderung. In atmosphärischer Luft erhitzt, oder im Sauerstoffgase, brennt es unter starkem Funkensprühen mit intensivem Lichte und bildet Borsäure. Mit kohlen saurem Kali geschmolzen, zersetzt es die Kohlensäure, und borsaures Kali wird gebildet. Durch Salpetersäure und verschiedene andere Substanzen wird es leicht oxydirt; es bildet sich immer Borsäure. Eine andere Oxydationsstufe ist nicht bekannt.

Verbindungen
des Bors mit
Sauerstoff,

mit Schwefel,

Schwefel und Bor verbinden sich unter Lichtentwicklung, wenn man Bor in Schwefelgas erhitzt; löst man diese Verbindung in Wasser auf, so wird sie zersetzt, Borsäure wird gebildet, und der Wasserstoff des Wassers beträgt gerade so viel, um mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff zu bilden.

mit Chlor,

Kommt Chlorgas mit ungeglühtem Bor in Berührung, so entzündet es sich von selbst darin. Mit geglühtem Bor geschieht die Verbindung erst, wenn es erhitzt wird; es bildet sich ein farbloser, gasförmiger Körper, welcher das Wasser zersetzt, indem Borsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. Das spec. Gewicht des gasförmigen Chlorbors beträgt 4,035, und 1 Maafs desselben enthält $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlor.

Fluorcalcium (Flusspath), mit Borsäure geglüht, bildet borsauren Kalk und Fluorbor, welches eine Säure ist, und deswegen erst bei den Säuren abgehandelt werden wird. Das specifische Gewicht des Fluorbors beträgt 2,308, und 1 Maafs Fluorbor enthält eben so viel Bor, als 1 Maafs Chlorbor. mit Fluor.

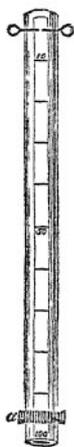
Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

294. In der atmosphärischen Luft findet man stets vier Bestandtheile, von denen zwei, Sauerstoff und Stickstoff, in großer Menge, die beiden anderen aber, nämlich gasförmiges Wasser und Kohlensäure, in geringerer Menge darin vorhanden sind.

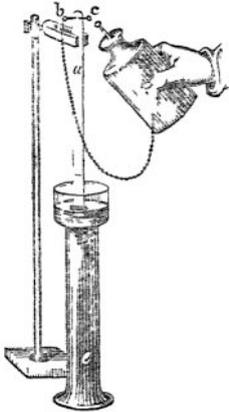
Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft.

295. Die Gegenwart des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft zeigen alle Verbrennungsversuche an; um die Menge desselben zu bestimmen, hat man mehrere Mittel, unter denen das Wasserstoffgas jedoch den Vorzug verdient. Man kann nämlich Phosphor in eine bestimmte Masse atmosphärischer Luft hineinbringen, und sehen, wie viel, indem der Phosphor sich oxydirt, davon verschwindet; was verschwindet, ist Sauerstoffgas, welches sich mit dem Phosphor verbindet. Da sich aber etwas Phosphor in dem zurückbleibenden Stickgase auflöst, auch noch einige andere Umstände eintreten können, so giebt diese Methode kein sehr genaues Resultat. Zur Untersuchung der Luft mit Wasserstoffgas wendet man ein, dem Inhalte nach in gleiche Theile getheiltes Rohr an, in welches oben einander gegenüber zwei Löcher gebohrt sind; zwei Platinadrähte, welche nur sehr eng in diese Löcher hineingehen, werden darin fest eingekittet. Unten ist das



Rohr mit einem so großen Loch quer durchbohrt, daß ein Kork die Oeffnung des Rohres verschließt. Das Rohr füllt man mit Quecksilber, stellt es in ein Gefäß mit Quecksilber, und läßt etwas atmosphärische Luft hineintreten. Man drückt das Rohr so tief in das Quecksilber hinein, bis der Stand desselben innerhalb und außerhalb des Rohres gleich ist, und bestimmt die atmosphärische

Luft dem Maafse nach; dann läßt man aus einem kleinen Entbindungsapparat ungefähr halb so viel Wasserstoff-



gas hineintreten, senkt das Rohr wiederum, bis das Quecksilber innerhalb und auferhalb gleich steht, und bestimmt, wie viel Wasserstoffgas man hinzugesetzt hat. Durch den elektrischen Funken — man wendet dazu eine geladene Leydener Flasche an — entzündet man am besten das Gemenge; man sieht sehr deutlich, wie die Verbrennung durch das Gemenge herunter geht. Nimmt man den Kork weg, so steigt das Quecksilber im Rohre in die Höhe, welches aber auch statt findet,

wenn der Kork nicht vollkommen dicht schließt. Man senkt das Rohr wieder so tief, bis auferhalb und innerhalb desselben das Quecksilber gleich steht, und findet nun, wie viel von dem Gasgemenge verschwunden ist: was verschwunden ist, ist tropfbar-flüssiges Wasser, welches aus 1 M. Sauerstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas besteht. Der dritte Theil des verschwundenen Gasgemenges ist also Sauerstoffgas, welches in der Luft enthalten war. Hat man z. B. 56 Theile atmosphärische Luft genommen, und betrug das hinzugesetzte Wasserstoffgas so viel, daß das Gemenge 89 Theile ausmachte, so würden nach dem Verbrennen noch $53\frac{1}{3}$ übrig geblieben, und $35\frac{1}{3}$ also verschwunden sein, wovon der Sauerstoffgehalt $\frac{35\frac{1}{3}}{3} = 11\frac{1}{3}$ beträgt; in 56 Theilen sind folglich $11\frac{1}{3}$ Theile

Sauerstoff, in 100 Theilen also ganz nahe 21 Theile Sauerstoffgas dem Maafse nach, und, da das spezifische Gewicht des Sauerstoffgases 1,1026 beträgt, 23,1 Theile dem Gewichte nach enthalten.

296. Den Gehalt der Luft an Kohlensäure bestimmt Bestimmung

der
Kohlensäure,

man, indem man Luft in einem Ballon, dessen Inhalt man kennt, mit Barytwasser schüttelt. Barytwasser ist eine Auflösung von Bariumoxyd, welches gewöhnlich Baryterde genannt wird, in Wasser. Die Baryterde ist eine starke Basis, und verbindet sich mit der Kohlensäure der Luft zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, deren Zusammensetzung man durch Versuche genau ausgemittelt hat. Man kann den Ballon mit einem krummen Rohr versehen, luftleer pumpen und neue Luft wiederum hineinlassen, und auf diese Weise einer großen Menge Luft die Kohlensäure entziehen. Die gebildete kohlen saure Baryterde filtrirt und wägt man: sie enthält dem Gewichte nach 22,34 p. C. Kohlensäure. Aus dem Gewichte berechnet man den Gehalt dem Maafse nach, und so hat man gefunden, daß z. B. in der Nähe von Genf, zu Chambeisy, der Kohlensäuregehalt in 100 Th. im Durchschnitt 0,0415 betrug. Die größte Menge, welche man darin fand, war 0,0574, und die geringste 0,0315. Es zeigt dieser Versuch, wie es sich auch voraussehen liefs, daß der Kohlensäuregehalt durch die chemischen Prozesse, welche zu verschiedenen Jahreszeiten auf verschiedene Weise statt finden, etwas verändert werde. Da verschiedene chemische Prozesse auf der Erdoberfläche, besonders aber die Zusammensetzung der Quellen, mit der Veränderung des Kohlensäuregehalts der Luft in Verbindung stehen, so werde ich darauf an mehreren Stellen wieder zurückkommen.

des Wassers.

Die Bestimmung des Wassergehalts der Luft werde ich beim Wassergas anführen. Der Gehalt an Stickstoff ergibt sich durch das indifferente Verhalten dieser Gasart; was nicht Sauerstoff, Wassergas oder Kohlensäure ist, ist Stickstoffgas, so daß, wenn man das Wassergas und die Kohlensäure nicht berücksichtigt, die Luft dem Maafse nach aus 21 Th. Sauerstoffgas und 79 Th. Stickstoffgas besteht.

Gleichmäßige
Zusammen-

297. Will man atmosphärische Luft von irgend einem Orte sich zur Untersuchung verschaffen, so füllt

man kleine Flaschen mit Quecksilber, läßt an dem Orte, dessen Luft man zu untersuchen wünscht, das Quecksilber herausfließen, und verschließt die Flasche alsdann sehr sorgfältig wieder. Man hat auf dieselbe Weise aus den entferntesten Gegenden der Erde, von der Nähe des Pols und vom Aequator, von hohen Bergen und aus Thälern, bei Luftschifffahrten aus einer Höhe, welche bedeutender war, als die des Chimborazo, und von der Oberfläche der Erde sich atmosphärische Luft verschafft und untersucht; aber allenthalben hat man darin, wenn nicht besondere Localverhältnisse statt fanden, sie nicht aus einem eingeschlossenen Raum, z. B. aus Kellern oder Gruben, worin organische Substanzen faulen, genommen war, denselben Gehalt an Sauerstoffgas, und denselben Gehalt an Stickstoffgas gefunden.

setzung
der Luft.

298. Dieses beständige Verhältniß, welches fast wie vier Maafs zu einem Maafs ist, hat die irrige Meinung veranlaßt, daß die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung und kein Gemenge sei. Wir finden jedoch nie, daß ein mechanisches Gemenge dieselben Eigenschaften hat, als eine chemische Verbindung; einer chemischen Verbindung z. B. wird der Sauerstoff schwieriger entzogen, als einem Gemenge. Ein künstliches Gemenge von 21 Th. Sauerstoffgas und 79 Th. Stickstoffgas verhält sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz wie atmosphärische Luft. Bei jeder chemischen Verbindung findet Entwicklung von Wärme statt; bei der Mengung von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, um künstliche atmosphärische Luft zu machen, findet durchaus keine Wärmeentwicklung statt. Einen andern Grund werde ich noch bei den Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs, beim Stickstoffoxyde, in der Abtheilung, welche die Säuren enthält, anführen.

Die atmosphärische Luft ist ein Gasgemenge.

299. Da die atmosphärische Luft also ein Gemenge aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas ist, so ist es allerdings sehr auffallend, daß, da das Sauerstoffgas schwerer ist, als Stickstoffgas (ihr specifisches Gewicht verhält sich

Mengung der Gasarten mit einander.

wie 1,1026 : 0,976), beide Gasarten in der Luft gleichförmig gemengt sind. Eine solche gleichförmige Mischung der Gasarten, sie mögen leicht oder schwer sein, ist jedoch eine allgemeine Thatsache, welche bei allen Gasarten sich wiederholt. Füllt man z. B. ein Gefäß *a* mit



Wasserstoffgas, und ein anderes *e* mit Kohlensäure, schraubt beide Gefäße durch ein Mittelstück *d* zusammen, und öffnet die Hähne *cb*, nachdem man den Apparat so gestellt hat, daß das Gefäß mit Wasserstoffgas, welches über 20 Mal leichter als Kohlensäure ist, oben ist; so findet dessen ungeachtet eine gleichförmige Mischung beider Gasarten statt, so daß nach einigen Stunden in jedem Gefäße dieselbe Quantität Wasserstoffgas, und dieselbe Quantität Kohlensäure enthalten ist. Die gleichförmige Mischung tritt um so viel schneller ein,

je mehr das specifische Gewicht der Gasarten verschieden ist.

Kreislauf
des
Sauerstoffs.

300. Da das Gewicht der atmosphärischen Luft dem Gewichte einer Wassersäule von ungefähr 32 Fuß gleich kommt, so kommen auf die 23,1 p. C. Sauerstoffgas der Luft nur 7,4 Fuß von dieser Wassersäule; dieses giebt ein gutes Bild, wie geringe die Sauerstoffmenge ist, welche unsere Erde umgiebt. Da bei den Verbrennungsprocessen, beim Athmungsproceß und bei der Verwesung organischer Substanzen Sauerstoff verzehrt wird, so hat man Berechnungen angestellt, wie viel Sauerstoff etwa in 100 Jahren dadurch verschwindet, und dieses zu $\frac{1}{7100}$ des Sauerstoffs der Luft angegeben. Solche Berechnungen lassen sich nicht mit Sicherheit durchführen; es läßt sich aber auf eine andere Weise zeigen, daß der Sauerstoff der Luft nur einen Kreislauf mache. Auf einem Boden, welcher wenig organische Substanzen enthält, wächst ein Baum, welcher eine große Masse Holz liefert. Das Holz besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; die beiden letzteren Bestandtheile sind gerade in

einem solchen Verhältnisse darin enthalten, wie im Wasser. Ich werde an einer anderen Stelle anführen, daß der Kohlenstoff in den Pflanzen hauptsächlich der Zersetzung der Kohlensäure der Luft zuzuschreiben ist; so daß der Sauerstoff also, welcher bei Verbrennungen oder beim Faulen organischer Substanzen mit dem Kohlenstoff sich verbindet, wiederum durch den organischen Proceß, der in den Pflanzen statt findet, ausgeschieden wird.

301. Durch locale Zersetzungen und Verbindungen finden sich in der Luft noch andere Substanzen, welche durch ihren Geruch sich auszeichnen, oder durch ihren Einfluß auf die Gesundheit von Wichtigkeit sind. Kleine Mengen flüchtiger Oele, welche beim Blühen der Pflanzen sich bilden, werden durch den Geruch in der Luft angezeigt; Stoffe, welche beim Trocknen von Stümpfen im heißen Sommer sich bilden, erzeugen in der Gegend, in welcher sie sich verbreiten, Krankheiten; eben so sind es chemische Verbindungen, welche von einem Kranken auf andere Personen, ohne daß directe Berührung statt findet, Krankheiten übertragen. Solche Substanzen sind nur in sehr geringer Menge in der Luft enthalten, so daß sie sich der Untersuchung entziehen; doch kann man von ihnen zeigen, daß es materielle Stoffe sind, welche in der Luft schwimmen, weil sie z. B. durch Chlor zersetzt werden (s. 72.). Vegetabilische Substanzen zersetzen sich unter Wasser, indem Kohlensäure und Grubengas sich bilden (s. 238.); es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß etwas Grubengas in der Luft enthalten ist. Eine wasserstoffhaltige Substanz hat man darin nachgewiesen, indem atmosphärische Luft zuerst durch ein Rohr, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten war, um ihr vollständig alles Wasser zu entziehen, geleitet wurde, und dann durch ein glühendes Rohr, welches, um mehr heiße Berührungspunkte zu geben, mit Kupferdrehspänen gefüllt wurde; aus diesem Rohr ging sie durch ein Rohr, welches gleichfalls mit Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt. In dem glühenden Rohre hatte sich mit dem

Beimengung
der Luft.

Sauerstoff der Luft etwas Wasserstoff verbunden, welcher als Wasser im letzteren Rohre sich absetzte; die Wasserstoffmenge, wodurch dieses Wasser gebildet wurde, betrug $\frac{4}{100000}$ bis $\frac{13}{100000}$ der angewandten Luft dem Maafse nach.

Andere Erscheinungen in der Luft, welche für den Chemiker von Wichtigkeit sind, z. B. die Meteorsteine, deren Zusammensetzung mit der der atmosphärischen Luft in keinem Zusammenhange steht, werde ich an einer andern Stelle anführen.

Untersuchung der Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen.

302. Die Methoden, nach welchen diese Untersuchungen angestellt worden, sind von sehr großer Wichtigkeit, weil wir durch sie nicht allein die Zusammensetzung derjenigen Substanzen, durch deren Verbrennung wir uns Licht und Wärme verschaffen können, sondern überhaupt die Zusammensetzung der wichtigsten Verbindungen, welche durch den Lebensproceß in Thieren und Pflanzen gebildet werden, kennen gelernt haben.

Untersuchung
der Verbindungen,
welche Wasserstoff,
Kohlenstoff und
Sauerstoff enthalten,

303. Verbrennt Holz oder Oel, oder irgend eine Substanz, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so sehen wir, daß entweder kein Rückstand bleibt, oder höchst unbedeutend wenig an Asche; wir haben also zu untersuchen, welche Verbindungen hierbei entstehen, die sich unseren Augen entziehen. Man hat die Substanzen in Glocken, oder in verschlossenen Gefäßen verbrannt, und gefunden, daß sich Wasser und Kohlensäure bilden; beide kennen wir ihrer Zusammensetzung nach genau. Kann man also genau bestimmen, wie viel Wasser und Kohlensäure man beim Verbrennen einer Substanz erhält, so berechnet man daraus, wie viel Wasserstoff und Kohlenstoff sie enthält; ihren Sauerstoffgehalt erhält man, wenn man vorher die Substanz wägt.

durch Verbrennen im
Sauerstoffgas.

Was sie mehr gewogen hat, als der gefundene Wasserstoff und Kohlenstoff, war Sauerstoff. Direct kann man den Sauerstoff auch dadurch finden, dafs man die Menge Sauerstoffgas, welche zum Verbrennen angewandt wird, dem Maafse nach bestimmt. Ein Maafs Sauerstoffgas giebt ein Maafs kohlen-saures Gas; was vom angewandten Gase also beim Verbrennen verschwunden ist, hat sich mit dem Wasserstoff der angewandten Substanz verbunden. Bestimmt man nun das beim Verbrennen gebildete Wasser, berechnet dessen Sauerstoffgehalt, und zieht von diesem die Menge Sauerstoff ab, welche von dem zum Verbrennen angewandten Gase verschwunden ist, so erhält man den Sauerstoffgehalt der Substanz. Die vollständige Verbrennung und die genaue Aufsammlung der gebildeten Substanzen haben bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas grofse Schwierigkeiten.

304. Man hat daher versucht, sauerstoffhaltige Substanzen mit den brennbaren Verbindungen, an welche sie bei einer erhöhten Temperatur ihren Sauerstoff abgeben, zu mengen, und das Wasser und die Kohlensäure, welche beim Erhitzen des Gemenges gebildet worden sind, zu bestimmen. Am besten wird ein solches Gemenge in einem Glasrohre langsam von einer Stelle zur andern erhitzt und zersetzt. Zuerst wandte man als sauerstoffhaltige Verbindung chlorsaures Kali an, statt dessen nimmt man jetzt Kupferoxyd, welches sich als das beste Mittel bewährt hat, um bequem zu einem genauen Resultate zu kommen. Wendet man chlorsaures Kali an, so entwickelt sich mit der Kohlensäure und dem Wasser zugleich Sauerstoffgas; aus dem Kupferoxyde kann man dagegen durch Glühen keinen Sauerstoff austreiben. Das Kupferoxyd giebt nur den Sauerstoff ab, welcher zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwandt wird. Enthält die Verbindung, welche man zur Untersuchung anwenden will, Stickstoff, so wird es als Stickstoffgas ausgeschieden, und als solches aufgefangen und bestimmt.

305. Das Kupferoxyd bereitet man am besten, wenn

durch den allmählichen Verbrennungs-procefs,

vermittelst des chlorsauren Kali's,

vermittelst des Kupferoxyds.

Bereitung

des
Kupferoxyds.

man reines Kupfer in Salpetersäure auflöst, die Auflösung in einer Porcellanschaale abdampft, und, so weit es die Hitze, welche man im Sandbade erreichen kann, gestattet, das trockene Salz noch in der Schaale zersetzt; man glüht es nachher eine halbe Stunde und länger in einem hessischen Tiegel, ohne jedoch das Oxyd, welches zurückbleibt, zu schmelzen. Wenn man die Verbindung rein anwendet, so kann man das gebrauchte Kupferoxyd wieder mit etwas Salpetersäure übergießen; das gebildete Metall oxydirt sich alsdann, und durch Ausglühen erhält man das Kupferoxyd wiederum rein, so daß man dasselbe Kupferoxyd zu vielen Verbrennungsversuchen verwenden kann.

Ich werde zwei Methoden, diese Untersuchungen anzustellen, anführen; die erstere ist von Interesse, weil darnach viele wichtige chemische Verbindungen so genau untersucht worden sind, daß man eine fernere Untersuchung derselben als unnöthig anzusehen hat; die andere unterscheidet sich von dieser nur dadurch, daß sie alle Hilfsmittel vereinigt, welche man bis jetzt erfunden hat, um auf die bequemste und einfachste Weise den größten Grad der Genauigkeit zu erhalten.

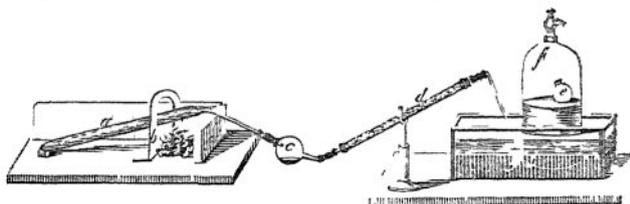
Die erste Methode.

Entfernung
des Wassers.

306. War die organische Substanz eine Säure, so verband man sie nach der ersten Methode mit einer Basis, und zwar mit Bleioxyd, dessen Menge man bestimmte. Der zu untersuchenden Substanz entzog man zuerst so viel als möglich alles Wasser. Dieses geschah dadurch, daß man eine Schaale mit Sand füllte, welche eine Temperatur von 110° , 120° oder darüber hatte, je nachdem man vorher ausgemittelt, welche Temperatur die Substanz verträgt, ohne zersetzt zu werden; in diesen Sand steckte man ein Rohr, in welches man die Substanz hineinlegte, stellte das Gefäß mit dem Sand auf den Teller der Luftpumpe und alsdann unter eine Glocke, unter welcher zugleich ein Gefäß mit Schwefelsäure stand. Die Glocke pumpte man schnell leer; alle Feuchtigkeit verflüchtigte

sich nun aus der zu untersuchenden Substanz, und ward von der Schwefelsäure, welche zum Wasser eine groiße Verwandtschaft hat, absorbirt. Die Substanz wurde dann gewogen und schnell in einer warmen Schaafe mit gepulvertem geschmolzenen chloresaueren Kali, wozu man, um es schwer schmelzbarer zu machen, Chlornatrium in gehöriger Menge zusetzte, zusammen gemengt. Dieses Gemenge schüttete man in ein Glasrohr *a*, welches an einem

Der Ver-
brennungsap-
parat.



Ende zugeschmolzen war; das andere Ende zog man vor einer Glasbläserlampe in eine Spitze aus. An dieser Spitze brachte man mit einem Kautschuckrohr eine kleine Kugel *c* an, mit welcher man ein Rohr mit Chlorcalcium *d* verband; an diesem war wieder ein gebogenes Rohr *g* angebracht, welches unter eine Glocke *f* mit Quecksilber ging. Das Glasrohr ward allmählig von oben nach unten, indem man rund herum glühende Kohlen legte, erhitzt; der Schirm *b* von Eisenblech diente dazu, daß die Erwärmung nicht zu schnell sich verbreitete. Um zu verhüten, daß das Glasrohr erweicht oder ausgeblasen wurde, umwickelte man es mit dünnem Eisenblech.

Beim Erhitzen verbinden sich Kohlenstoff und Wasserstoff der zu untersuchenden Substanz mit dem Sauerstoffe des chloresaueren Kali's, und bilden Kohlensäure und Wasser. Das Wasser fing man in der Kugel *c* auf, und was etwa noch als gasförmiges Wasser fortging, wurde vom Chlorcalcium absorbirt. Man wog daher diesen Theil des Apparates vor und nach der Operation; was er an Gewicht zugenommen hatte, war gebildetes Wasser. Die Kohlensäure entwich als Gas unter die Glocke.

Bestimmung
des
Wasserstoff-
gehalts,
des Kohlen-

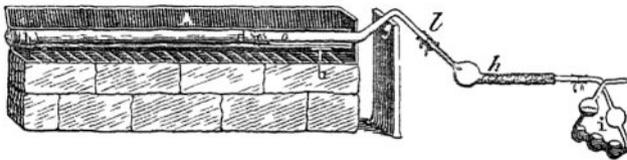
stoffgehalts. Brachte man nun unter diese eine kleine Glaskugel mit angefeuchtetem Kali, deren etwas weite Oeffnung man mit Handschuhleder, welches das Eindringen des Quecksilbers, aber nicht das der Gasarten verhindert, zugebunden hatte, so verband sich das Kali mit der entwickelten Kohlensäure; was daher die Kugel, welche man vor und nach dem Hineinbringen wog, an Gewicht zugenommen hatte, war die gebildete Kohlensäure.

Die zweite Methode.

307. Die zweite Methode beruht auf demselben Princip, und unterscheidet sich von der angeführten nur durch einige Vervollkommnungen, wodurch diese Untersuchung sehr erleichtert wird, so dafs sie durch die Sicherheit und Eleganz, womit man sie anstellen kann, und durch die Wichtigkeit der Resultate, welche sie giebt, von allen chemischen Untersuchungen ähnlicher Art am meisten Vergnügen gewährt. Ich werde zuerst anführen, wie man eine flüssige oder feste, flüchtige Verbindung, dann, wie man Verbindungen, welche sich beim Erhitzen zersetzen, untersucht, und zuletzt die Bestimmung des Stickstoffs angeben.

Der Verbrennungsapparat.

308. Zum Erhitzen wendet man einen kleinen Ofen *A* aus Eisenblech an, von 21 Zoll Länge und 3 Zoll Höhe; oben ist er $4\frac{1}{2}$ Zoll, und unten 3 Zoll breit; hinten ist er offen, und in der vorderen Wand



ist ein rundes Loch. Der Boden hat enge Einschnitte für den Luftzutritt. Er wird auf Backsteine gestellt, und je nachdem man den Zug vermehren will, kann man eiserne Drähte von verschiedener Dicke zwischen den Ofen und die Backsteine stecken. Nahe an den beiden

den Enden des Ofens sind auf zwei kurzen, eisernen Stangen zwei Klammern *bb* befestigt; auf diesen ruht ein dicker Flintenlauf, welcher der Länge nach so aufgefleilt ist, daß man ein Glasrohr hineinlegen kann. Den Flintenlauf *c* umgiebt man noch mit einem Eisenbleche *d*, dessen Ränder über die des Flintenlaufes etwas herüberragen. Durch den starken Flintenlauf vertheilt sich die Hitze gleichmäfsig, und auf die überstehenden Ränder kann man allenthalben Kohlen legen, ohne daß man sich der Gefahr aussetzt, das Glasrohr zu schmelzen.

309. Man nimmt zur Verbrennung ein dickes Rohr *o* von weißem Glase, welches eine Länge von 24 Zoll bis zur ersten Biegung und einen Durchmesser von $\frac{1}{2}$ Zoll hat. Das eine Ende des Rohres ist ausgezogen und endigt sich zuletzt in eine feine Spitze; es ist zwei Mal gebogen, so daß dieses Ende einen Schwanenhals bildet. Ehe man das Kupferoxyd hineinschüttet, schiebt man mehrere Stückchen vom feinsten Kupferblech in das Rohr hinein, so daß das Kupferoxyd, welches man durch die Oeffnung *m* in das Rohr hineinschüttet, nicht in den ge-

Das Verbrennungsrohr.



bogenen Hals des Rohres hineinkommen kann. Das Rohr legt man nun in den Flintenlauf, und legt so viel Kohlen in den Ofen, daß es gleichmäfsig roth glüht. In das Ende *m* steckt man einen Kork mit einem Glasrohre *n*, und dieses bringt man mit einer Handpumpe, die ich schon früher beschrieben habe, und auf deren speciellen Gebrauch ich gleich nachher zurückkommen werde, in Verbindung, und pumpt so lange Luft durch das Kupferoxyd, bis sich in den Zwischenröhren kein Beschlag mehr bildet. Das Rohr nimmt man alsdann aus dem Ofen heraus, verschließt die Oeffnung *m* mit einem trocknen Kork und läßt es erkalten.

Abwägen
einer flüssigen
Verbindung.

310. Um eine gewogene Menge einer flüssigen, flüchtigen Substanz zu verbrennen, nimmt man ein Thermometerrohr von dickem Glase, und zieht davon das eine Ende in eine feine Spitze aus; das andere Ende zieht man gleichfalls aus, aber so, daß noch ein Stückchen vom Rohre daran bleibt, womit man es an der Luftpumpe befestigt. Die Mitte des Rohres bläst man zu einer

Kugel aus, so daß die Wände derselben sehr dünn



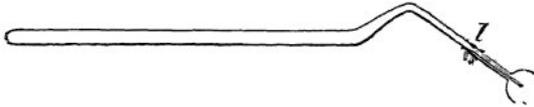
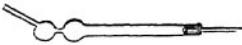
sind. Zuerst zieht man durch die Kugel, indem man sie erwärmt, mit der Luftpumpe Luft hindurch, um jede Spur von Feuchtigkeit, welche beim Ausblasen hineingekommen sein kann, hinweg zu schaffen; dann bestimmt man das Gewicht des Glasrohres, befestigt es darauf wieder an die Luftpumpe, und taucht die feine Spitze in die Flüssigkeit, welche man untersuchen will. Von dieser zieht man sorgfältig, vermittelt der Pumpe, so viel in die Höhe, daß die Kugel und die Hälfte des oberen engen Rohres damit gefüllt ist; mit einem Löthrohre schmilzt man es dann ab, stellt diese Spitze mit der Kugel in kaltes Wasser, und schmilzt nahe an der Oberfläche des Wassers die andere Spitze gleichfalls ab. Auf diese Weise kann man die Kugel mit so viel Flüssigkeit füllen, daß, da die Ausdehnung derselben größer ist, als die des Glases, die Kugel dadurch schon bei einer Temperatur von 30—40°, und zwar in der Mitte, wo das Glas am schwächsten ist, zersprengt wird. Das Gewicht der Kugel mit der Flüssigkeit und den beiden abgeschmolzenen Enden wird bestimmt; was diese mehr wiegen, als das vorher abgewogene Glasrohr, ist das Gewicht der in der Kugel enthaltenen Flüssigkeit. Wenn das Rohr mit Kupferoxyd erkaltet ist, so schiebt man die Kugel in das Kupferoxyd so tief hinein, daß sie etwas weiter als 4 Zoll vom Ende entfernt ist, und schmilzt das Rohr vor der Glasbläserlampe zu, und zwar ungefähr 1½ Zoll vom Ende

Einbringen
der mit
der Flüssigkeit
gefüllten
Kugel in das
Rohr.

entfernt, um das Hineinschlagen der Flamme der Lampe vollständig zu verhüten, wodurch jedes Mal Wasser in das Rohr hineinkommt. Beim Zuschmelzen zieht man das Ende in eine kurze Spitze aus. Dieses Rohr steckt man nun in den Flintenlauf hinein.

311. Um das gebildete Wasser zu bestimmen, verbindet man mit dem Rohr ein gewogenes Rohr mit Chlorcalcium. An dem einen Ende dieses Rohres ist eine Kugel (oder sind zwei Kugeln) angeblasen, und an diese Kugel ist ein Rohr angelöthet, welches denselben äußern Umkreis wie das Ende *l* des Verbrennungsrohres hat; man giebt ihm eine solche Länge, was man leicht durch Abbrechen kleiner Stücke erreicht, daß die dünne ausgezogene Spitze des Rohres *l* mitten in die Kugel

Bestimmung
des bei der
Verbrennung
gebildeten
Wassers,



hineingeht. Mit einem Kautschuckrohre kann man auf diese Weise leicht eine vollkommen luftdichte Verbindung bewerkstelligen. Das andere Ende des Chlorcalciumrohres verschließt man mit einem Kork, worin ein Glasrohr steckt, und den Kork übergießt man mit Siegelack, damit auch dieses Ende vollkommen luftdicht schließt.

312. An das Chlorcalciumrohr befestigt man mit einem Kautschuckrohre das Gefäß mit Kaliallösung. Man bläst sich dieses aus einem starken Glasrohre, woran man in der Mitte drei, und in einiger Entfernung davon noch zwei Kugeln ausbläst, biegt diesen Apparat alsdann, und stellt ihn *i* (s. 215.) so, daß, wenn man eine Flüssigkeit in gehöriger Menge hineingießt und Luft hindurchbläst, die

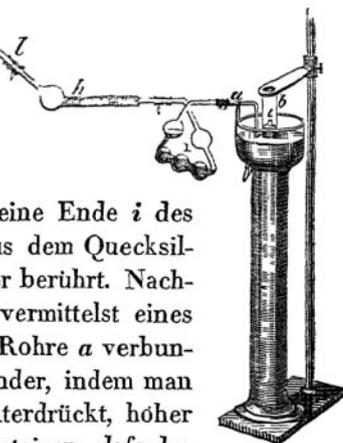
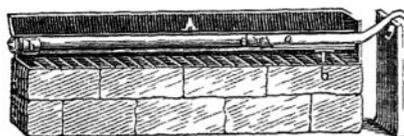
der
Kohlensäure.



Flüssigkeit in der hintersten Kugel etwas in die Höhe steigt, worauf die Gasblasen aus einer Kugel in die andere treten und in vielfache Berührung mit der Flüssigkeit kommen. Die Kalialösung, welche man, um die Kohlensäure damit zu verbinden, anwendet, bereitet man sich, indem man 1 Theil geschmolzenes Kalihydrat in 2 Theilen Wassers auflöst; sie hat alsdann ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1,3.

An den Kaliapparat befestigt man mit einem Kautschuckrohre ein Rohr *a*, welches in den Cylinder *b* hineingeht, der nach einem bestimmten Maafse getheilt ist und in Quecksilber steht.

313. Ehe man das Rohr *a* mit dem Kaliapparate verbindet, drückt man den Cylinder so tief in's Queck-



brennungs-
rohre.

silber herunter, dafs das eine Ende *i* des Rohres, welches $1\frac{1}{2}$ Zoll aus dem Quecksilber herausragt, den Cylinder berührt. Nachdem man den Kaliapparat, vermittelt eines Kautschuckrohres, mit dem Rohre *a* verbunden hat, läfst man den Cylinder, indem man das Holz, welches ihn herunterdrückt, höher stellt, so hoch in die Höhe steigen, dafs das Quecksilber innerhalb desselben $1\frac{1}{2}$ Zoll höher als auferhalb steht, also im gleichen Niveau mit dem Ende *i* des Rohres; dadurch entsteht im ganzen Apparat eine Verdünnung der Luft, so dafs, wenn er irgend wo nicht dicht sein sollte, dieses sich sogleich durch das Sinken des Quecksilbers im Cylinder *b* zeigt. Steigen bei diesem Fallen fortdauernd Luftblasen durch die Kalialösung, so ist zwischen dem Kaliapparat und dem Chlor-

calciumrohr, oder zwischen diesem und dem Verbindungsrohre, die Verbindung nicht luftdicht; steigen keine Blasen durch den Kaliapparat, so ist der Fehler zwischen dem Rohre *a* und dem Kaliapparate.

314. Die vordere Hälfte des Verbrennungsrohres umlegt man mit glühenden Kohlen, und wenn das Kupferoxyd vollkommen roth glüht, nähert man dem Orte, wo die Kugel liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle, so daß dadurch das Glas ganz allmählig etwas erwärmt wird; die Kugel zerspringt alsdann in der Mitte, und die Flüssigkeit wird vom Kupferoxyd eingesogen. Die Flüssigkeit wird, so wie die Hitze sich allmählig nach hinten verbreitet, nach und nach gasförmig; ein Theil geht durch das glühende Kupferoxyd, der größte Theil verdichtet sich jedoch hinten in dem kälteren Theile des Rohres. Das Kupferoxyd, welches so dicht im Rohre liegen muß, daß es nur den Gasarten den Durchgang noch gestattet, giebt seinen Sauerstoff ab, und Wassergas und Kohlensäure werden gebildet. Das Wassergas verdichtet sich im Rohre *l*, und wird von dort in die Kugel geführt, wo es sogleich vom Chlorcalcium aufgesogen wird. Damit das Kautschuckrohr bei *l* nicht durch die Hitze verändert wird, stellt man einen Schirm *g* vor den Ofen; sollte sich etwas Feuchtigkeit im Rohre vor dem Schirm ansetzen, so kann man sie leicht durch eine darunter gelegte glühende Kohle weiter treiben. Es giebt nur sehr wenige flüchtige Körper, welche man nicht auf diese Weise in das Verbrennungsrohr hineinbringen kann; nur einige feste Körper wägt man in einem kleinen Glasrohre, welches man offen läßt, ab, und schiebt alsdann das Glasrohr in das Kupferoxyd hinein, ohne es zu schmelzen.

315. Die Kohlensäure steigt zuerst, mit Luft gemengt, durch die Kalialösung; nachher ist die Kohlensäure so rein, daß sich erst nach langer Zeit eine Blase in der letzten Kugel bildet, welche nicht absorbirt wird. In dem Verhältnisse, wie Luft in den Cylinder *b* hinein-

Die
Verbrennung.

tritt und das Quecksilber fällt, hebt man den Cylinder, so daß auf die inneren Wände des Apparates kein Druck durch die entwickelten Gasarten ausgeübt werden kann. Durch diese Vorrichtung gewinnt man den Vortheil, daß man das Glasrohr stärker als sonst erhitzen kann, weil man ein Ausblasen des Glases nicht zu fürchten hat, und das runde Glasrohr dem schwachen Druck der äußeren Luft wie ein Gewölbe widersteht. Hat die Operation eine Zeit lang gedauert, so verändert sich natürlich der Stand des Quecksilbers nur noch höchst unbedeutend. Sollte während der Operation ein Theil des Apparates nicht mehr dicht sein, so bemerkt man es sogleich, und kann oft, da nichts verloren geht, weil in diesem Falle nur äußere Luft einströmt, den Apparat noch wieder dicht machen und die Operation fortsetzen.

Regulirung
der
Verbrennung.

316. Nach der Geschwindigkeit, womit die Blasen von kohlenurem Gase sich entwickeln, leitet man die Operation. Um die zu schnelle Verbreitung der Wärme zu verhüten, wendet man einen Schirm an, welchen man, je nachdem man die Verbrennung fortschreiten lassen will, mehr nach hinten rückt; geht sie aber zu rasch vor sich, so kann man durch nasse Tücher den Flintenlauf, und durch Blasen mit dem Munde das Ende



des Verbrennungsrohres erkalten. Wenn man das ganze Rohr erwärmt hat und sich nur wenig Blasen mehr entwickeln, umgibt man das Rohr mit glühenden Kohlen, so daß es seiner ganzen Länge nach roth glüht.

Wie man das
Wasser und
die
Kohlensäure
vollständig
gewinnt.

317. Hört die Entwicklung ganz auf, so nimmt man die Kohle an dem hinteren Theile des Ofens weg, so daß die kurze Spitze des Verbrennungsrohres ganz frei liegt, und bricht diese ab, sobald die Flüssigkeit in der vordern Kugel des Kaliapparates anfängt in die Höhe zu steigen. Der ganze Apparat nämlich ist, wenn die Substanz verbrannt ist, mit Kohlensäure und Wassergas gefüllt; diese treten, indem man atmosphärische Luft ein-

strömen läßt, in die vorderen Apparate. Das regelmäßige Einströmen bewirkt man, indem man den Cylinder ganz langsam, im Verhältniß wie die Blasen durch den Kaliapparat hindurchstreichen, aus dem Quecksilber heraussteigen läßt, und zwar setzt man dieses so lange fort, bis ungefähr doppelt so viel Luft hineingetreten ist, als in den Apparat hineingeht.

318. Man bricht nun zuerst die Verbindung zwischen dem Cylinder und dem Kaliapparat ab, indem man das eine Ende *i* des Rohres *a* bis unter die Oberfläche des Quecksilbers herunterdrückt. Hierauf bestimmt man die Temperatur des Cylinders, den Barometerstand und den Raum, welchen die Luft einnimmt, bringt ein Stückchen angefeuchtetes Kalihydrat hinein, womit man es eine Zeit lang stehen läßt, und sieht nachher nach, ob das Kali etwas von der Gasart absorbiert hat, indem man dabei auf die Veränderung der Temperatur und des Barometerdrucks Rücksicht nehmen muß. Man überzeugt sich auf diese Weise, daß in der Regel alle Kohlensäure von der Kaliallösung absorbiert wird; war etwas übergegangen, so muß man es in Rechnung bringen.

Beweis, daß die Kohlensäure vollständig absorbiert ist.

319. Was der Kaliapparat an Gewicht zugenommen hat, ist Kohlensäure, die 27,675 p. C. Kohlenstoff (s. 110.) enthält.

Abwägung der Kohlensäure,

Um das Wasser genau zu bestimmen, sprengt man das Rohr *l* gleich oberhalb des Kautschuckrohres mit einer Sprengkohle ab, und zieht alsdann das Kautschuckrohr herunter, ohne daß die Spitze aus der Kugel herauskommt. Man wiegt hierauf den Apparat mit der Spitze, spült die Spitze nachher ab, trocknet sie, wiegt sie und zieht ihr Gewicht von dem erhaltenen ab; was das Chlorcalciumrohr nun mehr wiegt, ist Wasser, welches 11,09 p. C. Wasserstoff (s. 30.) enthält.

des Wassers.

Was Wasserstoff und Kohlenstoff zusammen weniger wiegen, als die angewandte Menge, ist Sauerstoff.

320. Als Beispiel will ich die Untersuchung des Die Analyse

des Benzins
als Beispiel
einer
Verbrennung.

Benzins (s. 117.) anführen, welche durch das specifische Gewicht des Benzingases, durch die Zusammensetzung der Benzoësäure (s. 123.), woraus das Benzin gebildet wird, und durch die Untersuchung der Verbindungen, welche es eingeht, bestätigt wird und von allgemeinem Interesse ist.

Die leere Glaskugel wog = 1,3965 Gr.

Die Glaskugel mit Benzin gefüllt = 1,702 -

Das Benzin wog also = 0,3055 Gr.

Der Kaliapparat wog = 37,3455 -

Der Kaliapparat mit der absorbirten Koh-
lensäure = 38,368 -

Die Kohlensäure wog also = 1,0225 Gr.

100 : 27,675 :: 1,0225 : 0,28297 Kohlenstoff.

Das Chlorcalciumrohr mit der Spitze und
dem Wasser wog = 23,188 Gr.

Die Spitze = 0,654 -

Das Chlorcalciumrohr m. d. Wasser also = 22,534 Gr.

Das Chlorcalcium wog vor dem Versuch = 22,320 -

Das Wasser betrug folglich = 0,214 Gr.

100 : 11,09 :: 0,214 : 0,0237 Wasserstoff.

0,3055 : 0,28297 :: 100 : 92,62.

0,3055 : 0,0237 :: 100 : 7,76.

Ein Stückchen Kali bewirkte in dem Cylinder *b* keine Gasverminderung. Die Untersuchung ergab einen Ueberschufs von ungefähr $\frac{2}{300}$, woraus folgt, dafs die Substanz keinen Sauerstoff enthält; das Resultat der Analyse ist so genau, wie man es nur erwarten darf. Besteht das Benzin aus gleichen Maafen Kohlenstoffgas und Wasserstoffgas, so enthält es in 100 Theilen

92,46 Kohlenstoff,

7,54 Wasserstoff.

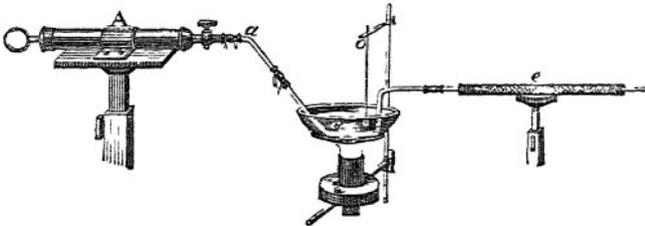
Untersuchung
einer nicht
flüchtigen
Verbindung.

321. Die Untersuchung einer Substanz, welche nicht flüchtig ist, unterscheidet sich von einer flüchtigen nur dadurch, dafs man sie sich erst trocken verschaffen, und dann mit dem Kupferoxyd innig mengen mufs. Ist sie

eine Säure, so verbindet man sie mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt durch einen besonderen Versuch den Gehalt der Verbindung an Basis.

322. Um den Wassergehalt der Substanz oder den ihrer Verbindung zu bestimmen, wägt man einen Apparat *c*, welcher aus einer Kugel mit zwei gebogenen Röhren besteht. In die Kugel schüttet man die Substanz und wiegt das Ganze, wodurch man das Gewicht der angewandten Substanz erhält. Die Kugel stellt man in eine Schale, welche man, wenn man die Substanz bis 100° erwärmen will, mit Wasser, wenn man sie bis 108° erwärmen will, mit einer gesättigten Auflösung von Kochsalz, und wenn man sie von 108 bis 400° erwärmen will, mit einer Auflösung von Chlorzink füllt. Die Auflösung von Chlorzink hat für diese Art von Versuchen die wichtige Eigenschaft, daß sie sich bis zur Verflüchtigung des Chlorzinks erhitzen läßt, ohne bei der steigenden Temperatur fest zu werden. Man kann auf diese Weise sich eine Auflösung machen, die bei jeder beliebigen Temperatur über 100° kocht, und deren Temperatur sehr langsam steigt, weil zum Steigen der Temperatur eine bestimmte Wassermenge entfernt werden muß. In die Flüssigkeit hängt man ein Thermometer *o* hinein.

Bestimmung
des
Wassergehalts
der
Verbindung.



Das eine Glasrohr verbindet man mit einem Chlorcalciumrohr, das andere Ende mit der Handpumpe, welche ich schon früher beschrieben habe. Die Handpumpe befestigt man in horizontaler Lage auf ein Stativ, welches man hoch und niedrig stellen kann. Indem man

langsam fortdauernd trockne Luft durch das Rohr zieht, erhält man in kurzer Zeit die Substanz völlig trocken; man nimmt hierauf die Lampe und die Schaale weg, spült das Rohr ab, trocknet es, und knüpft es dann erst los. Nun bestimmt man das Gewicht des Rohres, und findet so das fortgegangene Wasser.

Abwägen
der
Verbindung.

323. In das mit Kupferoxyd gefüllte Glasrohr schüttet man, nachdem man es, wie ich kurz vorher angeführt habe, erhitzt hat und erkalten lassen, aus der Kugel *c* 0,200—0,400 Gramm hinein und wägt den Apparat gleich nachher wieder. Wenn man dieses Gewicht von dem abzieht, welches man nach dem Austrocknen erhielt, so erhält man genau das Gewicht der hineingeschütteten Menge. Diese Mengung mit dem Kupferoxyde macht man im Glasrohre selbst. Man nimmt einen Kupferdraht, welchen man an dem einen Ende wie einen Korkzieher biegt, schraubt diesen Draht bis zur Hälfte des eingefüllten Kupferoxydes in das Rohr hinein, und zieht ihn langsam, unter fortdauernden kleinen Stofsen, aus dem Kupferoxyde heraus; dieses wiederholt man viele Male, und bewirkt dadurch sehr bald eine innige Mengung. Man schmilzt alsdann das Rohr hinten zu, und verfährt beim Heitzen gerade so, wie ich vorher erwähnt habe, nur mit dem Unterschiede, dafs, nachdem man den vorderen Theil des Rohres in's Glühen gebracht hat, man den Schirm nur ganz allmählig vorrückt.

Anwendung
von
chlorsaurem
Kali.

324. Wird die Substanz, wie es z. B. bei dem vegetabilischen Faserstoff, bei Holz, bei Leinwand, der Fall ist, nur sehr schwierig durch Kupferoxyd verbrannt, so schmilzt man an das Ende *m* des Verbrennungsrohres ein drei Zoll langes Glasrohr von dünnem Glase und einem etwas weiteren Durchmesser als das Verbrennungsrohr an, steckt, nachdem man das Mengen beendigt hat, ein Stückchen chlorsaures Kali von drei bis vier Gramm hinein, welches man vorher in einem Rohre von fast demselben Durchmesser, damit es, wenn man durch Schütteln

den Inhalt des Rohres gleichmäfsig zu vertheilen sucht, nicht in das Kupferoxyd hineinfällt, geschmolzen hat, und schmilzt das Rohr zu. Ist der Verbrennungsprocefs vollendet, so erhitzt man das chlorsaure Kali; der Sauerstoff desselben oxydirt alsdann das reducirte Kupfer, und jede Spur von Kohle verbrennt, welches dadurch besonders noch befördert wird, dafs durch das Oxydiren des Kupfers im Innern des Rohres eine sehr hohe Temperatur entsteht. Man entwickelt so viel Sauerstoffgas, bis alle Kohlensäure und alles Wasser aus dem Rohre herausgetreten ist, etwa 100 C. Centim. In sehr wenigen Fällen ist die Anwendung des chlorsauren Kali's jedoch nothwendig; vergleichende Versuche, die mit und ohne chlorsaures Kali angestellt wurden, z. B. bei der Analyse des benzinschwefelsauren Kupferoxyds, haben genau dasselbe Resultat gegeben. Reductionen finden nämlich nicht allein an den Berührungsf lächen, sondern auch noch auf kleine Abstände statt. Die Art, wie eine Substanz, ehe sie verbrennt, sich zersetzt, ist gleichfalls dabei von Einflufs, in so fern sie, wenn sie z. B. schmilzt, sich in das Kupferoxyd hineinzieht u. s. w. Die Anwendung des chlorsauren Kali's hat jedoch so wenig Schwierigkeit, dafs sie bei allen nur etwas schwer verbrennenden Substanzen nicht versäumt werden darf.

325. Enthält die Substanz Stickstoff, so bestimmt man durch einen besonderen Versuch den Gehalt der Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff nach der angeführten Weise, und durch einen anderen den Stickstoffgehalt. Dafs eine Verbindung Stickstoff enthält, ermittelt man bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts; werden nämlich in der Mitte der Operation die sich entwickelnden Blasen nicht vollständig von der Kaliauflösung im Absorptionsapparate *i* absorbirt, und nimmt im Cylinder *b* die Gasmenge fortdauernd zu, so ist in der Substanz Stickstoff enthalten.

Bestimmung
des
Stickstoff-
gehalts einer
Verbindung.

326. Bei früheren Versuchen bestimmte man, in

Ältere

Methode. welchem Verhältnifs Stickstoff und Kohlenstoff in der Verbindung enthalten sind; eine Methode, welche auch noch jetzt angewandt wird, wenn die Verbindung viel Stickstoff enthält. Mit dem Chlorcalciumrohre verbindet man ein gebogenes Rohr, welches etwas mehr als 28 Zoll gerade heruntergeht, und unter eine, nach einem bestimmten Maafse getheilte Glocke fuhr. Oben an das Rohr ist ein anderes Glasrohr angelothet, welches man mit der Handpumpe verbindet, um den Apparat luftleer zu pumpen, damit die darin enthaltene Luft entfernt werde; ist dieses geschehen, so schmilzt man, um ungehinderter arbeiten zu können, das Glasrohr ab. Unter der Glocke erhält man nun das durch Verbrennung der Substanz entwickelte Kohlensäure- und Stickstoffgas. Durch ein Stückchen angefeuchtetes Kalihydrat, welches die Kohlensäure absorbirt, findet man das Verhältnifs der Kohlensäure und des Stickstoffs dem Maafse nach, woraus man das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff, und den Stickstoffgehalt der Substanz berechnet.

Unsicherheit
dieser
Methode.

327. Bei allen Substanzen, welche sich zersetzen, ehe sie auf das Kupferoxyd wirken, was in der Regel der Fall ist, verdichtet sich bei der allmählig fortschreitenden Erhitzung des Apparates ein großer Theil der verflüchtigten Verbindungen im hinteren Ende des Glasrohres, die erst am Ende der Operation wieder fortgetrieben werden. Bei den Verbindungen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist dieses gleichgültig; bei den Stickstoffverbindungen kann aber dadurch, daß sich kohlen-saures Ammoniak bildet, je nachdem man die Operation leitet, das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure verschieden ausfallen. Bei der allmählichen Erwärmung von vorn nach hinten wird in den Gefäßen wahrscheinlich ein an Stickstoff reicheres Gemenge, als in der Glocke enthalten ist, zurückbleiben; würde man aber die ganze Länge des Rohres, worin die Substanz befindlich ist, ganz allmählig erwärmen, so daß die flüchtigen Bestandtheile ausgetrie-

ben sind, ehe die zurückbleibende Kohle auf das Kupferoxyd einwirkt, dann wird umgekehrt das Gemenge in dem Rohre weniger Stickstoff als das in der Glocke enthalten. Dieses ist einer der Gründe, weswegen die Angaben über den Stickstoffgehalt, welchen man nach dieser Methode bestimmt hat, nicht so zuverlässig sind, wie die der anderen Bestandtheile.

328. Den Stickstoffgehalt einer Substanz erhält man sehr genau, wenn man auf den Boden des Verbrennungsrohres etwa 4 bis 5 Gramm reines kohlen saures Bleioxyd, welches aus essigsaurem Bleioxyd bereitet worden ist, darauf Kupferoxyd, dann das innige Gemenge der stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd, und darüber wieder Kupferoxyd, gemengt mit Kupferspähen, schüttet, und das Rohr alsdann mit einem Entbindungsrohre verbindet, welches unter ein mit Quecksilber gefülltes Rohr führt. Kohlen saures Bleioxyd wird so lange erhitzt, bis die Hälfte davon zersetzt ist; wenn man es länger erhitzt, die Kohlensäure auffängt und durch Kali absorbiren läßt, so bleibt eine kaum bestimmbare Spur von atmosphärischer Luft zurück, so dafs also die Kohlensäure die Luft aus dem Apparate so vollständig als nöthig ausgetrieben hat. Hat man daher die Hälfte des kohlen sauren Bleioxyds zersetzt, welches man aus der entwickelten Gasquantität bestimmt, so erhitzt man das vordere Kupferoxyd, läßt darüber noch etwas Kohlensäure streichen, und stellt über das Entbindungsrohr ein nach einem bestimmten Maafse getheiltes Glasrohr. Nachdem man in das Glasrohr, welches mit Quecksilber gefüllt ist, eine Kalialösung hat steigen lassen, erhitzt man das Verbrennungsrohr allmählig bis an's Ende, und der Stickstoff, welcher im Rohre zurückbleibt, wird durch die Kohlensäure, welche durch Zersetzung der zweiten Hälfte des kohlen sauren Bleioxyds sich entwickelt hat, aus dem Apparate in das Glasrohr getrieben. Die Kohlensäure ist nach einiger Zeit vom Kali vollständig absorbirt, und das

Genauere
Bestimmung
des Stickstoffs.

Stickstoffgas wird dem Maafse nach bestimmt. Da es mit einer Kalialösung in Berührung ist, so ist es nicht ganz vollständig mit Wassergas gesättigt; die Menge Wassergas, welche weniger darin enthalten ist, ist jedoch so unbedeutend, dafs sie vernachlässigt werden kann.

Untersuchung
gasförmiger
Verbindun-
gen.

329. Will man diesen Apparat zur Untersuchung einer gasförmigen Verbindung, z. B. des ölbildenden Gases oder Cyangases, anwenden, so schmilzt man das hintere Ende nicht zu, sondern glüht blofs das Kupferoxyd aus, und verbindet mit dem Rohre *h* (s. 213.) eine Glocke, aus der man das Gas über das Kupferoxyd leitet.

Zusammen-
setzung von
verschiedenen
Brenn-
materialien.

Die Zusammensetzung einiger Substanzen, welche man gewöhnlich, um Wärme oder Licht sich zu verschaffen, anwendet, und die man nach der angeführten Methode untersucht hat, will ich anführen. Es besteht:

Alkohol . . .	aus	52,650 Kst.	12,896 Wst.	34,454 Sst.	
Baumöl . . .	-	77,21	- 13,36	- 9,43	-
Eichenholz . .	-	52,53	- 5,69	- 41,78	-
Wachs . . .	-	81,79	- 12,67	- 5,54	-
Buchenholz . .	-	51,45	- 5,82	- 42,73	-
Kennelkhl. a. Eng- land . . .	-	74,83	- 5,45	- 19,72	-
Steinkohle v. New- castle . . .	-	84,99	- 3,23	- 11,78	-
Steinkohle von der Königsgrube .	-	78,89	- 3,22	- 17,89	-
Steinkohle von der Leopoldine .	-	76,08	- 2,85	- 21,07	-

Entwicklung von Wärme und Licht bei der Verbrennung.

330. Aus der Zusammensetzung der Substanzen, welche wir zum Verbrennen anwenden, ergibt sich, dafs bei ihrer Verbrennung Kohlensäure und Wasser gebildet werden, die mit dem Stickstoff der Luft, deren Sauerstoff zur Verbrennung verwandt wird, sich mengen. Zwei Er-

scheinungen begleiten diesen chemischen Proceß, nämlich die von Wärme und von Licht. Wärme entsteht bei jeder chemischen Verbindung, Licht nur, wenn die Substanzen durch die entwickelte Wärme bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden. Die Wärme, welche bei einer chemischen Verbindung gebildet wird, bestimmt man am einfachsten, wenn man angiebt, um wie viel Grade eine bestimmte Menge Wasser, oder wie viel Wasser um eine bestimmte Menge Grade dadurch erwärmt wird; um wie viel Grade eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers dadurch erwärmt wird, kann man alsdann leicht aus der Wärmecapacität desselben berechnen. So hat man durch Versuche gefunden, welche jedoch nur ein der Wahrheit annäherndes Resultat geben können, daß von 0 bis 100° erwärmt wird, durch Verbrennung von

1 Pfd. reiner Kohle	78 Pfd. Wasser.
1 - Holzkohle	75 - -
1 - trocknes Holz	36 - -
1 - Holz, welch. 20 p. C. Feucht. enth.	27 - -
1 - fette Steinkohle	60 - -
1 - Torf	25—30 - -
1 - Alkohol	67½ - -
1 - Baumöl, Rüböl, Wachs	90—95 - -
1 - Aether	80 - -
1 - Wasserstoffgas	236,4 - -

Diese Substanzen bedürfen natürlich verschiedener Mengen Sauerstoff zum Verbrennen; geht man vom Sauerstoff aus, so wird nach den angeführten Angaben an Wasser von 0 bis 100° erwärmt, wenn

1 Pfd. Sauerstoff mit Wasserstoff sich verbindet,	29½ Pfd.
1 - - - Kohle	29¼ -
1 - - - Alkohol	28 -
1 - - - Aether	28½ -

331. Verbrennt eine Substanz, so ist es zuerst die entstandene Verbindung, welche die ganze gebildete Temperatur
der Wasser-

stofflamme
im
Sauerstoffgase,

Wärme erhält, und von dieser wird die Wärme den Substanzen, womit sie gemengt ist, oder denen, welche ihr zunächst liegen, mitgetheilt; wie hoch die Temperatur der gebildeten Verbindung ist, kann man annähernd berechnen, wenn man die Wärmecapacität derselben kennt. Wenn sich dem Gewichte nach 1 Theil Sauerstoffgas mit Wasserstoffgas verbindet, so entsteht daraus 1,125 Wasserdampf. Hätte der Wasserdampf dieselbe Capacität für Wärme, wie das Wasser, so würde, da 1 Pfund Sauerstoff bei der Verbindung mit Wasserstoff $29\frac{1}{2}$ Pfund Wasser von $0-100^{\circ}$ zu erwärmen vermag, die Temperatur des gebildeten Wasserdampfes $\frac{29\frac{1}{2} \cdot 100^{\circ}}{1,125}$

$=2622^{\circ}$ sein. Die Capacität des Wasserdampfes ist aber 0,8407, also geringer als die des Wassers, d. h. wenn zum Wasser und zum Wasserdampfe dieselbe Menge Wärme hinzukömmt, so wird die Temperatur des Wasserdampfes um 1,19 $\left(=\frac{10000}{8407}\right)$ höher sein, als die des

in der atmos-
pharischen
Luft.

Wassers. Die Temperatur des gebildeten Wasserdampfes beträgt demnach $2622^{\circ} \cdot 1,19 = 3120^{\circ}$. Hat man aber, statt Sauerstoffgas, zum Verbrennen atmosphärische Luft angewandt, so sind mit 23,1 Th. Sauerstoff, wenn man die übrigen Substanzen darin nicht berücksichtigt, 76,9 Th. Stickstoff gemengt, mit welchen der gebildete Wasserdampf seinen Wärmestoff theilt. Die Capacität des Stickstoffes für die Wärme beträgt 0,2734 $\left(=\frac{0,2669}{0,976}\right)$; sie ist also ungefähr drei Mal kleiner, als die des Wasserdampfes. 23,1 Th. Sauerstoff geben 25,95 Th. Wasserdampf; damit mengen sich aber 76,9 Th. Stickstoffgas, also nahe drei Mal so viel dem Gewichte nach. Wenn dem Stickstoffe die Wärme, welche der gebildete Wasserdampf erhalten hat, mitgetheilt wird, so reicht davon die Hälfte hin, damit Wasserdampf und Stickstoffgas dieselbe Temperatur haben; denn obgleich drei Mal mehr

mehr Stickstoff vorhanden ist, als Wassergas, so ist die Wärmecapacität des Stickstoffs dafür drei Mal geringer. Wird demnach Wasserstoffgas in der atmosphärischen Luft bei 0° verbrannt, so hat das Gemenge, welches die Wasserstoffflamme bildet, nur eine Temperatur von 1560° , also nur eine halb so hohe Temperatur, als wenn der Wasserstoff in Sauerstoffgas brennt. Solche Berechnungen über die entwickelte Wärme bei Verbrennungsprocessen, selbst wenn gute Beobachtungen über alle die Thatsachen, von denen man bei diesen Berechnungen ausgeht, vorhanden wären, erreichen zwar nur einen geringen Grad von Genauigkeit, da viele zufällige Umstände beim Verbrennen eintreten, welche nicht mit in die Rechnung aufgenommen werden können; man gewinnt aber dadurch einen guten Standpunkt, um die Erscheinungen bei der Verbrennung richtig auffassen zu können. Was ich angeführt habe, zeigt z. B. recht deutlich, warum beim Verbrennen der Substanzen im Sauerstoffgase eine viel höhere Temperatur erzeugt wird, als beim Verbrennen in der atmosphärischen Luft.

332. Die Temperatur der Wasserstoffflamme giebt einen Anhaltspunkt, um die Temperatur, wobei verschiedene Erscheinungen eintreten, ungefähr zu bestimmen. In der Wasserstoffflamme beim Verbrennen des Wasserstoffs in der Luft kann man einen sehr dünnen Platindraht schmelzen. Die dazu nöthige Temperatur ist weit höher, als die zum Schmelzen des Eisens, des Granits, und überhaupt als die, welche wir in unseren Gebläseöfen zu erzeugen im Stande sind; die Temperatur, wobei die Erdenrinde tropfbar-flüssig war, und die Temperatur, welche wir in unseren Hohöfen und in unseren Porcellanöfen erreichen, ist daher niedriger als 1560° . Die Temperatur, wobei der Basalt flüssig war, und die Temperatur der Vulkane, auf ähnliche Weise geschätzt, übersteigt gewifs nicht 1000° .

Temperatur
des schmelzen-
den Platina's,

der Hohöfen.

333. Die Gasarten, welche bei der Verbrennung

entstehen, bilden, da sie durch die Wärme stark ausgedehnt werden, also viel leichter als die umgebende Luft sind, in derselben einen aufsteigenden Strom. Hält man einen Körper hinein, so theilen sie mit ihm ihre Wärme; auf diese Weise benutzt man sie, um Substanzen bis zu einer hohen Temperatur zu erhitzen. Lässt man sie durch Kanäle (Oefen) gehen, so geben sie ihre Wärme an die Wände der Kanäle ab und dienen zum Heitzen; zwei Anwendungen, welche für das gewöhnliche Leben und für den Chemiker von so großer Wichtigkeit sind, dass ich darauf ausführlicher zurückkommen werde.

Von wem ist das
Licht einer
Flamme
abhängig?

334. Erhitzt man einen gasförmigen Körper bis 1000° , ja bis 2000° , so leuchtet er nur sehr schwach; erhitzt man einen festen oder flüssigen nur bis zu einer Temperatur von $500-600^{\circ}$, so fängt er schon an rothglühend zu werden; bis 1000° erhitzt, ist er weifsglühend und verbreitet ein starkes Licht. Verbindet sich Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas, so wird Wassergas gebildet, welches eine sehr hohe Temperatur hat, aber, da es ein gasförmiger Körper ist, nur wenig leuchtet. Verbrennt man Eisen, so verbreitet sich ein intensives Licht, weil das oxydirte Eisen nie gasförmig, sondern nur tropfbar-flüssig oder fest ist. Phosphor bringt beim Verbrennen ein starkes Licht hervor, weil Phosphorsäure erst bei der Temperatur der Weifsglühhitze gasförmig ist. Hält man Platinadraht oder ein Stückchen Kreide in eine Wasserstoffflamme, welche schwach leuchtet, so verbreitet sich, besonders wenn man durch die Flamme, um eine höhere Temperatur zu erhalten, Sauerstoffgas (s. 18.) blasen lässt, ein so intensives Licht, dass es dem Sonnenlichte gleichkommt, obgleich das Wassergas seinen erhaltenen Wärmestoff noch mit dem Platina oder der Kreide getheilt hat, also beide eine niedrigere Temperatur haben, als das Wassergas allein. Dass in den Flammen, durch welche wir uns Licht verschaffen, z. B. in der Flamme des Oels oder des Talglichtes, gleichfalls ein

fester Körper in der Flamme selbst sich ausscheidet, welcher bis zum Weißglühen erhitzt wird, werde ich gleich nachher anführen.

Das Anzünden und Auslöschen.

335. Einige Körper brennen bei der gewöhnlichen Temperatur, andere bedürfen nur ein Wenig erhitzt zu werden, andere bedürfen einer sehr hohen Temperatur. Phosphor leuchtet in der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur; indem er sich mit dem Sauerstoff derselben verbindet; Kalium braucht nur ein Wenig erhitzt zu werden. Kohle bedarf einer hohen Temperatur; Stickstoffoxydgas dagegen verbindet sich mit dem Sauerstoffgase der Luft, ohne erwärmt zu sein. Die Temperatur, welcher die Körper bedürfen, um sich mit dem Sauerstoffgase verbinden zu können, hängt also nach diesen Beispielen nicht von der Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff ab. Den wahren Grund kennen wir noch nicht; wir wissen nur aus Erfahrung, welcher Temperatur die Substanzen bedürfen, um sich mit dem Sauerstoffgase verbinden zu können, welche jedoch bei einem und demselben Körper, je nachdem er eine feste Masse, oder ein fein vertheiltes Pulver bildet, verschieden ist.

Entzündlichkeit brennbarer Substanzen.

336. Brennt ein angezündeter Körper fort, so beruht dieses darauf, dafs die durch das Verbrennen eines Theils der Substanz erzeugte Temperatur die nächstliegenden Theile so stark erhitzt, dafs sie sich mit dem Sauerstoff verbinden können. Eisen z. B. brennt angezündet im Sauerstoffgase fort; der Theil des Eisens, welcher brennt, theilt dem nächstliegenden von der Wärme, welche sich bei seiner Verbrennung erzeugt, so viel mit, dafs er die zur Verbindung mit dem Sauerstoff erforderliche Temperatur erhält. Bringt man das brennende Eisen in atmosphärische Luft, so wird dem Stickstoff derselben gleichfalls Wärme mitgetheilt, so dafs das dem brennenden Eisen zunächstliegende Stück nicht so viel

Fortbrennen der entzündeten Substanzen.

Wärme erhalten kann, als zu seiner Verbindung mit dem Sauerstoff nöthig ist; das brennende Eisen verlöscht daher in atmosphärischer Luft sehr schnell. Legt man brennende Kohle auf einen kalten Körper, z. B. auf Eisen, so entzieht dieses der Kohle einen Theil der durch die Verbrennung gebildeten Wärme, und die Kohle, welche sonst fortbrennen würde, verlöscht. Derselbe Fall tritt auch mit Gasarten ein; ist nur wenig Sauerstoffgas in der Luft enthalten, z. B. in Gruben und Kellern, so erlöscht ein Licht schon darin, wenn der Mensch noch darin athmen kann, weil eine zu große Menge Wärme an das Stickstoffgas abgegeben wird, im Verhältniß zu der Menge Sauerstoffgas, welche sich mit dem brennbaren Körper verbindet. Wasserstoffgas bedarf einer Temperatur von ungefähr 300° , um sich mit Sauerstoffgas zu verbinden; werden beide Gasarten mit einander gemengt und entzündet, so theilen die entzündeten Theile den nächstliegenden die zu ihrer Verbindung nothwendige Temperatur mit. Wenn die Verbrennung des Wasserstoffgases in der atmosphärischen Luft geschieht, so ist die Temperatur, welche sich erzeugt, noch groß genug, um auch den der Luft beigemengten Stickstoff noch bis über 300° zu erwärmen. Setzt man aber mehr Stickstoffgas zu einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas hinzu, z. B. 7 Mal mehr als es enthält, so nimmt dieses so viel Wärme weg, daß das Fortbrennen des Sauerstoffs und Wasserstoffs nicht mehr stattfinden kann. Dasselbe geschieht auch, wenn man zu 1 M. eines Gemenges, welches aus 1 M. Sauerstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas besteht, 8 M. Sauerstoffgas oder 9 M. Wasserstoffgas hinzusetzt. Von Kohlensäure braucht man nicht einmal so viel zuzusetzen; Phosphor dagegen, welcher bei der gewöhnlichen Temperatur sich mit dem Sauerstoffgase verbindet, entzieht einem Gasgemenge die letzte Spur davon. Diamant und Graphit bedürfen einer sehr hohen Temperatur, um zu brennen; Holzkohle brennt

schon viel leichter. Im Allgemeinen ist die Kohle um so entzündlicher, je leichter sie ist, wie es z. B. mit der Kohle der Fall ist, welche man durch ein unterdrücktes Verbrennen von Leinwand erhält.

337. Selbst Eisen und andere Körper, welche sonst nur bei einer hohen Temperatur brennen, kann man so darstellen, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur sich entzünden; in diesem Zustande nennt man sie Pyrophore. Wenn Eisenoxyd, Kobaltoxyd oder Nickeloxyd durch Wasserstoffgas (s. 32.) bei einer niedrigen Temperatur reducirt wird, welches schon bei 360° C. statt findet, so entnimmt man den einzelnen kleinsten Theilen des Oxyds ihren Sauerstoff, ohne daß das Metall, welches sehr schwer schmelzbar ist, zusammenbacken (zusammensintern) kann; man erhält also das Metall in dem möglichst fein vertheilten Zustande. Schüttet man es in die Luft, so entzündet es sich von selbst. Mengt man mit den Metalloxyden noch einen unschmelzbaren Körper, z. B. Thonerde, so daß dadurch die einzelnen Theile des reducirten Metalles von einander getrennt sind und noch weniger zusammensintern können, so kann man bei der Reduction selbst eine höhere Temperatur anwenden, ohne daß das reducirte Metall die Eigenschaft verliert, sich von selbst an der Luft zu entzünden. Reducirt man leicht schmelzbare Metalle, z. B. Blei, so sintern sie zusammen und entzünden sich nicht an der Luft. Der Kiesel, welcher, wenn man Fluorkieselkalium mit Kalium reducirt und die geglühte Masse in Wasser schüttet, im fein vertheilten Zustande ausgeschieden wird, ist getrocknet sehr leicht entzündlich; wird er aber in einem verschlossenen Gefäße geglüht, wodurch die einzelnen Theile zusammensintern, so ist er in der Luft und im Sauerstoffgase vollkommen unentzündlich. Kohle, welche im dichten Zustande als Graphit und Diamant so schwer brennt, kann man sehr leicht entzündlich machen, wenn man die zu verkohlende Substanz, z. B. Korkspäne, mit Platina-

salmiak mengt und bis zur Verkohlung erhitzt; die Kohle befindet sich durch das dazwischen liegende Platina in einem fein zertheilten Zustande. Sehr fein gepulverte Kohle, welche in Pulverfabriken aufgehäuft lag, hat sich von selbst entzündet. Zwei Theile schwefelsaures Kali mit einem Theil Kohle so stark erhitzt, dafs sich Schwefelkalium bildet, giebt gleichfalls eine von selbst sich entzündende Masse. Der seit langer Zeit bekannte Pyrophor, welchen man erhält, wenn man Alaun (schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde) mit Kienrufs mengt und erhitzt, entsteht durch das gebildete Schwefelkalium, welches sich darin gleichfalls im fein vertheilten Zustande befindet.

Fortbrennen
der
Pyrophore.

338. Bei den Pyrophoren sind zwei Umstände zu erklären, die Entzündung und das Fortbrennen. Die Entzündung kann erfolgen, wenn an einer einzigen Stelle der brennbaren Masse eine chemische Verbindung statt findet; von dieser Stelle kann auf die nächstliegenden Theile durch die Wärme, welche an der ersten Stelle entsteht, die Verbrennung sich verbreiten, und von dieser weiter durch die ganze Masse. Hängen die einzelnen Theile der brennbaren Substanz zusammen, und hat man eine feste oder zusammengebackene Masse, so wird durch die naheliegenden Theile, welche den erwärmten Punkt vielfach berühren, diesem so viel Wärme entzogen, dafs entweder gar keine Verbrennung statt findet, oder sie sogleich aufhört, eben so, als wenn man eine glühende Kohle auf kaltes Eisen legt; hat man aber eine fein vertheilte Masse, bei welcher wenig Berührungspunkte sind, also auch eine geringe Wärmeableitung statt findet, so wird die Wärme nicht so schnell abgegeben, und die Verbrennung kann sich durch die ganze Masse verbreiten.

Entzündung
der
Pyrophore.

339. Welches die nöthigen Bedingungen sind, damit ohne Temperaturerhöhung, oder durch eine Temperaturerhöhung, wie sie durch eine Verdichtung einer Gasart an der Oberfläche einer festen Substanz gebildet wer-

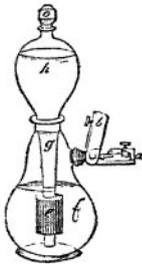
den kann, eine chemische Verbindung erfolgt, werde ich späterhin bei der Lehre von chemischen Verbindungen durch Contact weitläufiger anführen. Brennbare Körper verbinden sich im porösen Zustande nicht allein mit Sauerstoff, sondern viele poröse Metalle bewirken auch, ohne sich zu verändern, chemische Verbindungen von Gasarten, mit denen sie in unmittelbare Berührung kommen.

Sehr wichtig ist das Platina in dieser Hinsicht geworden, weil man es sehr leicht im fein vertheilten Zustande erhalten kann; denn die Platinverbindungen werden schon bei einer niedrigen Temperatur durch Erhitzen zersetzt, und das Platina schmilzt noch schwerer als das Eisen. Die Entzündung des Wasserstoffs wird im Sauerstoffgas und sogar in atmosphärischer Luft sehr leicht dadurch bewirkt (s. 23.). So wie der Phosphor, weil er bei der gewöhnlichen Temperatur brennt, dem Gasgemenge jede Spur von Sauerstoff entzieht, so entzieht der Platinaschwamm (fein vertheiltes metallisches Platina), welcher bei der gewöhnlichen Temperatur die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorbringt, den Gasgemengen, zu denen man hinreichend Sauerstoff hinzugesetzt hat, jede Spur von Wasserstoffgas, so daß man dadurch am leichtesten beweisen kann, daß die atmosphärische Luft kein Wasserstoffgas enthält.

Entzündung
von Knallgas
durch poröses
Platina.

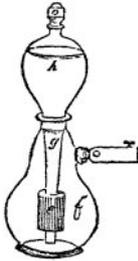
340. Die Eigenschaft des Platinaschwamms, in der atmosphärischen Luft das Wasserstoffgas zu entzünden, hat man zu einem Feuerzeuge benutzt. Es besteht aus

Das Platina-
feuerzeug.



zwei Glasgefäßen *h* und *f*; an dem unteren ist ein Tubulus angeblasen, welcher mit einem Hahn versehen ist. Etwas von der Oeffnung des Hahnes entfernt hängt vor demselben ein Stückchen Platinaschwamm *a*, welches man dadurch sich verschafft, daß man das Ende eines feinen Platinadrahtes zu einem Ringe dreht, und diesen in Platinasalmiak (Chlorpla-

tina und chlorwasserstoffsäures Ammoniak), welches man mit Wasser zu einem Brei angerührt hat, eintaucht und glüht; der Platinaschwamm bleibt alsdann im Ringe sitzen. Oben hat das Gefäß *f* eine Oeffnung, in diese paßt der untere Theil des zweiten Gefäßes *h*, welcher ein offenes Rohr ist, luftdicht hinein; ganz unten ist daran ein Stückchen Zink *e* aufgesteckt. Man gießt in das untere Gefäß so viel verdünnte Schwefelsäure, daß sie nicht ganz bis an den Tubulus geht. Setzt man dann das andere Gefäß hinein und verschließt den Hahn, so entwickelt sich vom Zink aus das Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit in das Gefäß *h* durch das Rohr *g* in die Höhe



treibt, bis das Zink frei steht; öffnet man nun den Hahn, so strömt das Wasserstoffgas auf das Platina heraus und wird dadurch entzündet. Verschließt man den Hahn wieder, so sammelt sich von Neuem Wasserstoffgas an, und man kann auf diese Weise, bis alle Schwefelsäure mit Zinkoxyd gesättigt oder alles Zink aufgelöst ist, dieses Feuerzeug benutzen; man

erneuert dann die Schwefelsäure oder das Zink, welches sehr leicht geschieht. Man muß das Feuerzeug häufig gebrauchen, weil sonst der Platinaschwamm Feuchtigkeit anzieht und nicht mehr zündet; durch Erhitzen des Platinaschwamms, indem man das herausströmende Wasserstoffgas mit einem brennenden Lichte anzündet, kann man ihm die verlorene Eigenschaft wieder ertheilen.

Verbindung
von Knallgas
durch
Platinablech,
durch
Platinadraht.

341. Platina zeigt die Eigenschaft, die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs bei der gewöhnlichen Temperatur zu bewirken, nicht allein im pulverförmigen Zustande, sondern auch als Draht. Da durch den Platinaschwamm nur die Verbindung eingeleitet wird, so ist die kleinste Quantität hiervon dazu hinreichend; ein Glas, welches man mit einer dünnen Schicht Platina dadurch überzieht, daß man es mit einer Auflösung von Chlor-

platina in Alkohol überpinselt und bis zur vollständigen Zersetzung des Chlorplatina's erhitzt, zeigt diese Eigenschaft schon. Platinadraht und Platinblech zeigen sie gleichfalls, wenn ihre Oberfläche vollkommen rein ist, so daß Platina in jeder Form, welches man durch Scheuern, Erhitzen, vermittelt Säuren oder Alkalien, vollkommen gereinigt hat, die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas hervorbringt; und wenn dieses nicht statt findet, so liegt die Ursache in einem, manchmal unmerklichen, fremden Ueberzuge. Auch andere schwer schmelzbare Metalle, welche man im fein vertheilten Zustande erhalten kann, verhalten sich wie Platina; dahin gehören Palladium, Rhodium, Iridium. Auch Gold bewirkt die Verbindung, aber erst bei 120° . Selbst poröse Kohle, z. B. Buxbaumkohle, verhält sich eben so, wenn man sie in ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches durch einen brennenden Körper sich entzünden läßt, hineinbringt; es entsteht eine heftige Detonation, indem Wasser gebildet wird und Schwefel sich absetzt.

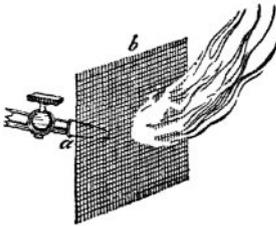
342. Da die Verbrennung in der Luft in einer Verbindung der brennenden Substanz mit dem Sauerstoff besteht, so versteht es sich von selbst, daß, wenn man den Zutritt des Sauerstoffs abhält, der brennende Körper verlöscht; ein brennender Körper, worüber man eine Kappe oder eine Glocke deckt, und glühende Kohle, welche man mit Sand oder Asche überschüttet, verlöschen. Zusammengesetzter sind die Erscheinungen, welche statt finden, wenn brennende Substanzen durch die Entziehung der Temperatur, die zu ihrem Verbrennen nothwendig ist, verlöschen. Bläst man ein Licht aus, oder löscht man ein brennendes Feuer mit Wasser aus, so ist es der kalte Luftstrom, oder das kalte Wasser, welche die Temperatur der brennenden Substanz so erniedrigen, daß sie nicht mehr fortbrennen kann; so erlöscht brennendes Eisen, wie ich angeführt habe, in der Luft, weil ihm

Auslöcher
durch
Entziehung
von
Sauerstoff,

durch
Erkalten,

durch den Stickstoff zu viel Wärme entzogen wird; so verlöscht eine brennende Kohle, wenn man sie auf ein kaltes Eisen legt. Auch Gasgemenge, welche angezündet heftig abbrennen, können nicht zum Fortbrennen gebracht werden, wenn sie mit anderen Gasarten gemengt worden sind, durch welche sie unter die zu ihrer Verbindung nothwendige Temperatur erkaltet werden. So kann man gleichfalls durch ein Metallnetz die Fortsetzung der Verbrennung eines Gasgemenges unterbrechen. Wenn man z. B. ein Metallnetz über eine Flamme hält, so geht die Flamme nicht durch das Netz, wenn es 400 Maschen (Löcher) auf den Quadrat-Zoll hat und der Draht — am besten nimmt man dazu Kupferdraht — $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ Zoll dick ist. Läßt man Grubengas (s. 238.) aus einem Gasbehälter herausströmen und hält etwas vom Hahn *a* entfernt ein solches Netz *b*, so dafs der Strom des Gases hindurchgeht, so brennt das Gas, wenn es vor dem Netze entzündet wird, vor, aber nicht hinter demselben. — Man sieht

der Flamme
durch ein
Metallnetz.

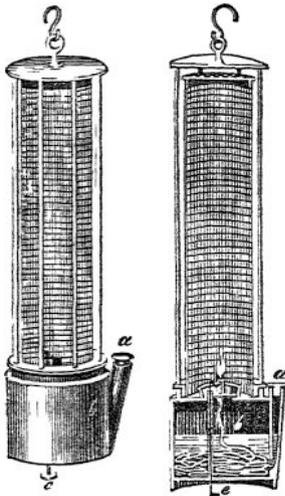


aus diesem Versuch, dafs das Gas, welches vor dem Netze brennt, da, wo es damit in Berührung kommt, so stark erkaltet wird, dafs es dem hinter dem Netze befindlichen Gasgemenge nicht die zu seiner Verbrennung nothwendige Temperatur mittheilen kann.

343. Dieser Umstand hat die Erfindung einer sehr wichtigen Lampe, der Sicherheitslampe, veranlaßt, welche darauf beruht, dafs man die Flamme einer Oellampe von allen Seiten mit einem Netze von Kupferdraht umgiebt, so dafs die Luft nur durch das Netz zur Flamme kommen kann. Durch den Oelbehälter *b* kann man von aufsen durch die Oeffnung *a* Oel eingiefsen, und mit dem Drahte *e*, welcher durch den engen Kanal *o* geht, putzt man den Docht. Läßt man Grubengas aus einem

Die
Sicherheits-
lampe.

Gasbehälter auf die Flamme der Lampe strömen, so



brennt es nur innerhalb des Drahtnetzes; sobald man aber die Lampe wegnimmt, hört die Verbrennung auf. — Bei den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff habe ich schon angeführt, daß das Grubengas sich in großer Menge aus den Steinkohlen in einigen Steinkohlengruben entwickelt, so daß die Luft zuletzt damit ein detonirendes Gemenge bildet; wird dieses durch eine Lampe der Arbeiter entzündet, so ist die Ausdehnung der Luft so heftig, daß die

Arbeiter zu Boden geworfen und zerschmettert werden. In solchen Gruben bedient man sich jetzt nun der Sicherheitslampe, von deren Einrichtung die hier beigelegte Ansicht und der Durchschnitt ein Bild geben. Kömmt man mit einer solchen Lampe in eine Luft, welche aus einem solchen detonirenden Gemenge besteht, so findet die Explosion nur innerhalb der Lampe statt, die Entzündung geht nicht durch das Netz zur Luft außerhalb der Flamme, und der Grubenarbeiter kann sich retten; die Grube wird dann durch einen künstlichen Luftzug, welchen man leicht hervorbringen kann, von dem explo-direnden Gemenge gereinigt.

Die Flamme.

344. Verbrennt Eisen, so bilden sich nur einzelne leuchtende Punkte, weil weder das Eisen selbst, noch auch das gebildete oxydirte Eisen, obgleich nahe am Verbrennungspunkte eine starke Weißglühhitze erzeugt wird, gasförmig werden. Brennendes Wasserstoffgas dagegen,

Verbindung
mit und ohne
Flamme.

Die Wasserstoffflamme.

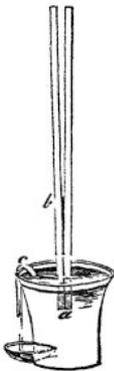


wenn es z. B. aus einer Röhre *a* herausströmt, bildet eine Flamme, welche aus zwei Theilen besteht; der innere *b* wird durch herausströmendes Wasserstoffgas gebildet; der äußere *c*, welcher rund herum wie ein Mantel den inneren umgiebt, und in welchem sich der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoffgase verbindet, besteht aus erhitztem Wassergase und Stickstoffgase. Der Luftzug, welcher durch das Aufsteigen der erhitzten Gasarten entsteht, bedingt die Form der Flamme. Brennt ein

Stückchen Phosphor, so wird an dem Punkte, wo es angezündet wird, so viel Wärme entwickelt, daß der Phosphor, welcher diesem Punkte nahe liegt, gasförmig wird und eine Flamme sich bildet, deren innerer Theil gasförmiger Phosphor, und deren leuchtende Hülle Phosphorsäure ist. Wie beim Phosphor der Verbrennungsproceß vor sich geht, so findet er auch bei anderen gewöhnlichen Lampen statt, bei denen wir uns der Dochte bedienen.

Der Docht.

Der Docht dient dazu, um fortdauernd neue Quantitäten der brennbaren Flüssigkeit der Flamme zuzuführen. Hält man zwei Glasstäbe so neben einander, daß sie unten dicht zusammenstoßen, oben aber ein Wenig von einander entfernt stehen, und stellt sie in eine Flüssigkeit, so sieht man, wie die Flüssigkeit zwischen beiden Stäben etwa bis *b* in die Höhe steigt. Auf dieses Verhalten tropfbar-flüssiger Körper gegen feste werde ich späterhin ausführlicher zurückkommen. Ein Docht ist nichts Anderes als ein Bündel wollener Fasern, welche dicht neben einander liegen, und zwischen welchen, auf ähnliche Weise, wie zwischen den Glasstäben, die Flüssigkeit sich in die Höhe zieht. Legt man einen solchen Docht *c* mit dem einen Ende in ein Gefäß, in welchem sich eine Flüssigkeit, z. B. Alkohol, Oel oder Wasser, befindet, und läßt man das andere Ende



tiefer als die Flüssigkeit an der Seite herunterhängen, dann steigt die Flüssigkeit in das eine Ende hinauf, und fließt durch das andere wieder herunter, so daß nach einiger Zeit das Gefäß entleert wird. Von den gewöhnlichen Verbrennungsprocessen ist die Verbrennung des Alkohols die einfachste, welche in den einfachen Spirituslampen, deren man sich zu vielen Versuchen bedient, auf folgende Weise statt findet: Der Docht, welcher durch eine Tülle *c* hindurchgeht, die in die Oeffnung der Lampe gut hineinpaßt, zieht die Flüssigkeit in die Höhe bis in seine Spitze; angezündeter Alkohol entwickelt so viel Wärme, daß der obere Theil des Dochtes rund herum mit gasförmigem Alkohol umgeben ist, welcher sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und Kohlensäure und Wassergas bildet. Legt man einen sehr dünnen Eisendraht durch die Flamme, so sieht man recht deutlich, wie er in der Mitte, wo der gasförmige Alkohol sich befindet, ganz dunkel bleibt, in der heißen Hülle

Die Spiritus-
lampe.



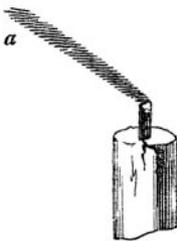
aber, in welcher der Verbrennungsprocess statt findet, weißglühend wird. Da der Alkohol leicht verfliegt, so löscht man die Flamme aus, indem man die Kappe *a*, welche luftdicht auf die Lampe aufgeschliffen ist, darauf stellt.

345. Viel zusammengesetzter sind die Flammen, in welchen die brennbaren Substanzen, ehe sie verbrennen, eine Zersetzung erleiden, und in denen eine Substanz früher verbrennt, als die andere; der letztere Fall tritt bei allen unseren gewöhnlichen leuchtenden Flammen ein. Im Gaslichte z. B. verbinden sich die beiden Bestandtheile des Kohlenwasserstoffs nicht zu gleicher Zeit mit dem Sauerstoff der Luft, sondern der Wasserstoff verbindet sich damit früher als der Kohlenstoff; Kohle wird ausgeschieden, welche durch

Die Flamme
der Lichte.

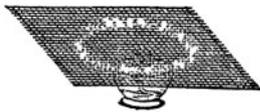


die Temperatur, die durch die Verbrennung des Wasserstoffs entsteht, bis zum Weißglühen erhitzt, und erst, wenn mehr Luft zutreten kann, verbrannt wird. Eine ähnliche Zersetzung findet in allen Flammen unserer Lichte statt. In der Mitte der Flamme ist entweder das aus einer Oeffnung herausströmende Gas, oder die, durch die bei der Verbrennung entstandene Wärme gasförmig gewordene Substanz *b*, welche der Docht in die Höhe zieht; diese wird von dem leuchtenden Theil *c* wie von einem Mantel umgeben, und der leuchtende Theil wiederum auf ähnliche Weise von einer dünnen, wenig leuchtenden Hülle *e*, worin die in dem leuchtenden Theil ausgeschiedene Kohle sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbindet. Unten an der Flamme bei *i* wird die Temperatur durch die fortdauernd zuströmende kalte Luft etwas erniedrigt, wodurch die blaue Farbe derselben, wie ich nachher beim Kohlenoxydgase anführen werde, entsteht.



Bläst man eine Flamme aus, z. B. ein Wachlicht, so steigen die brennbaren Gasarten vom Dochte gleich nach dem Ausblasen noch in die Höhe, und man kann sie in einiger Entfernung vom Dochte, bei *a* z. B., wieder anzünden. Halt man über die Flamme ein Metallnetz, durch welches die Flamme

nicht durchgeht, so kann man den innern Raum und die aufsteigenden brennbaren Gasarten noch besser beobachten. Legt man einen dünnen Eisendraht durch die Flamme, so



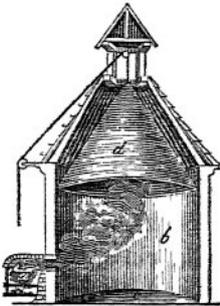
glüht er in der Mitte der Flamme gar nicht, in dem leuchtenden Theil nur schwach, dagegen in der äußern Hülle *e*, in welcher durch die Verbrennung der Kohle eine hohe Temperatur erzeugt wird, sehr intensiv. Hält man eine Messerklinge, oder irgend einen andern kalten Körper

in den leuchtenden Theil *c* der Flamme, so beschlägt er mit Kohle, weil er der Kohle, welche in dem leuchtenden Theil ausgeschieden wird, die zu ihrer Verbrennung nothwendige Temperatur entzieht. Hält man denselben kalten Körper in eine nicht leuchtende Flamme, in eine Spiritusflamme z. B., so beschlägt er nicht. Das leuchtende Vermögen der Flamme beruht also darauf, daß sich in der Flamme selbst Kohle ausscheidet, welche weißglühend wird und erst nachher verbrennt.

Der Kienrufs.

346. Leitet man die Verbrennung so, daß man zu einem mit leuchtender Flamme brennenden Körper nur so viel Sauerstoff zutreten läßt, daß bloß der Wasserstoff, oder der Wasserstoff und nur ein Theil der Kohle verbrennen, so gewinnt man eine größere Menge von ausgeschiedener Kohle. Diese Operation macht man im Großen; die Kohle, welche man so gewinnt und als schwarze Farbe benutzt, nennt man Kienrufs. Man wählt zum Verbrennen harzreiche Substanzen; nimmt man z. B. Harz oder Theer, so erhitzt man sie in einem Topf *a*,

Die Kienrufs-
darstellung.



zündet sie an und läßt nur wenig Luft hinzutreten. Von dem Topf geht eine Oeffnung in ein rundes Häuschen, dessen Wände *b* mit Fellen beschlagen sind, und welches oben mit einer schirmartigen Vorrichtung *d* aus grober Leinwand versehen ist; durch diese Leinwand findet der Zug vom Kessel aus statt. Die ausgeschiedene Kohle wird von dem Luftstrom in das Häuschen mit fortgerissen, und setzt sich theils auf den Boden, theils an die rauhen Felle, theils an die Leinwand ab. Die schirmartige Einrichtung kann man herunterlassen, und dadurch zugleich von den Fellen den Kienrufs abschüteln. Aufser dieser Einrichtung hat man noch viele an-

dere, sich Kienrufs oder fein vertheilte Kohle zu verschaffen, welche nach derselben Theorie eingerichtet sind. Eben so kann man sich Lampenrufs verschaffen, wenn man eine Lampe so stellt, daß dazu nur wenig Luft zutreten kann, und die Flamme oben gegen einen Deckel schlägt, woran sich der Rufs absetzt, den man von Zeit zu Zeit abschabt. Dem Kienrufs, so wie überhaupt der fein vertheilten Kohle, sind noch einige fremde Substanzen beigemischt, welche bei der unvollkommenen Verbrennung sich bilden; ich werde diese bei einer andern Gelegenheit anführen.

Destillation und Verkohlung des Holzes.

347. Aufser der Ausscheidung der Kohle findet bei unseren leuchtenden Flammen noch eine andere Erscheinung statt; ehe der brennbare Körper nämlich verbrennt, erleidet er eine Destillation, durch welche er zersetzt wird. Wenn man z. B. Holz anzündet, so wird durch die Hitze, welche durch die Verbrennung entsteht, das dem brennenden Theil zunächst liegende Holz so stark erhitzt, daß die flüchtigen Theile daraus ausgetrieben werden und eine leuchtende Hülle rund herum um die nicht flüchtige Kohle bilden, zu welcher erst, wenn die flüchtigen Bestandtheile verbrannt sind, der Sauerstoff der Luft zutreten kann, wodurch sie alsdann gleichfalls verbrennt.

Man kann diese Erscheinung am besten verfolgen, wenn man die brennbaren Substanzen in einer Retorte der Destillation unterwirft. Alkohol und Aether destilliren unverändert über; bei diesen findet vor dem wirklichen Verbrennen keine weitere Zersetzung statt. Holz, Steinkohle, Oel und andere Substanzen dieser Art werden in ihrer Mischung verändert, und liefern sogar verschiedene Producte nach der Temperatur, bei welcher sie de-

Verbrennung
des Holzes.



destillirt werden, indem nämlich die drei Bestandtheile, woraus diese Körper bestehen, sich zu neuen eigenthümlichen Verbindungen vereinigen, welche vorher in ihnen nicht enthalten waren. Da die Veränderungen, welche sie erleiden, für das praktische Leben höchst wichtig sind, so will ich das kurz davon anführen, was eine theoretische Erklärung zuläfst.

348. Wird Holz in einer Retorte der Destillation unterworfen, so dafs man die sich dabei bildenden gasförmigen oder tropfbar-flüssigen Substanzen auffangen, und wozu man einen ähnlichen Apparat wie zur Destillation des Quecksilberoxyds anwenden kann (s. 2.), dann verdichtet sich zuerst in der Vorlage Wasser, ein weißer Rauch füllt die Gefäße, und Gase entwickeln sich, denen etwas von diesem Rauche beigemischt ist. In der Vorlage verdichtet sich dabei ein gelblich gefärbtes Oel. Das Wasser und das Oel werden nach und nach braun, und letzteres hierauf schwarz, indem es zugleich dabei dickflüssiger wird und in Wasser untersinkt, so dafs es zuletzt wie Pech in dem Retortenhalse erstarrt. Glüht die Retorte roth, so ist die Zersetzung vollendet. Im Beginn der Operation besteht das Gas aus Kohlensäure, nachher aus Kohlenoxydgas; damit entwickelt sich zugleich etwas ölbildendes Gas und hauptsächlich Grubengas. In der Vorlage sind zwei Flüssigkeiten: eine wässrige, welche Wasser ist, worin hauptsächlich Essigsäure und Brandöl aufgelöst sind, und eine öartige, welche aus einem flüchtigen Oel (Brandöl) und aus Harz (Brandharz) besteht. Auf diese Flüssigkeiten werde ick bei anderen Gelegenheiten zurückkommen. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Bei einer großen Anzahl von Holzarten und Strohsorten, die jedoch nur lufttrocken angewandt wurden, in welchem Zustande sie noch ungefähr 25 p. C. Wasser enthalten, welches nicht chemisch gebunden ist, betrug bei einer raschen Destillation, wobei eine hohe Temperatur angewandt wurde, der Kohlenge-

Destillation
des Holzes.

Warum ist die Quantität der Kohle verschieden?

halt nicht unter 12 und nicht über 17 p. C., bei einer langsamen Destillation aber, wobei eine niedrige Temperatur angewandt wurde, nicht unter 24 und nicht über 28 p. C. Diese Verschiedenheit in der Quantität der zurückgebliebenen Kohle rührt daher, daß Wasserdampf, wenn er über glühende Kohle streicht, zersetzt wird, wodurch Kohlenoxydgas und Wasserstoff gebildet werden. Wenn daher das Holz, welches den Wänden der Gefäße zunächst liegt, verkohlt ist, und diese Kohle schon glühet, dann ist das in der Mitte liegende Holz erst so stark erhitzt, daß es noch Wasser entwickelt, welches, wenn es mit der glühenden Kohle in Berührung kommt, zersetzt wird und dadurch Kohle fortnimmt. In der ersten Hälfte der Operation bilden sich die Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und in der zweiten die Verbindungen (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas), welche nur aus zwei einfachen Stoffen bestehen. In der Holzflamme, worin ganz derselbe Proceß statt findet, welchen ich so eben beschrieben habe, sind es das Brandöl und das Harz, bei deren Verbrennung die Kohle ausgeschieden wird, wodurch die Flamme leuchtet.

Asche.

Wird die Kohle verbrannt, so hinterläßt sie einen Rückstand, welcher nach den verschiedenen Holzarten, sowohl was die Quantität als die chemische Natur der Bestandtheile anbetrifft, verschieden ist. Eichenholz z. B. hinterläßt $\frac{2}{3}$ p. C., Buchenholz $\frac{1}{2}$ p. C. Asche; obgleich diese der Quantität nach sehr unbedeutend ist, so ist sie doch wegen ihrer Bestandtheile sehr wichtig. Beim Kali, welches man vorzugsweise aus dieser Asche gewinnt, werde ich darauf zurückkommen.

Verkohlung des Holzes

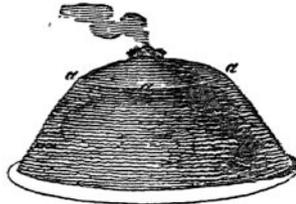
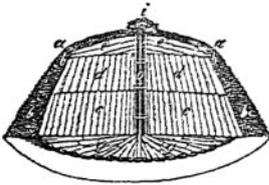
349. Zündet man einen langen Holzspahn an, und taucht ihn, je nachdem die Flamme fortschreitet, in ein Rohr, welches unten zugeblasen ist, so wird die Kohle, von der die Luft abgehalten wird, nicht verbrennen; man kann so Holz im Kleinen verkohlen. Hält man den

Holzspahn mit dem brennenden Theile nach oben, und senkt darüber, je nachdem die Flamme sich weiter nach unten verbreitet, ein an dem oberen Ende zugeblasenes Glasrohr, so verbrennt die Kohle gleichfalls nicht; nur gelingt dieser Versuch nicht im Kleinen, weil das Holz zu bald verlöscht. Es ist dieses gerade die Methode, Holz im Grofsen zu verkohlen, welches am besten in stehenden Meilern (Holzstößen, worin die Scheite senkrecht stehen) geschieht. Der kreisförmige Boden, worauf



man den Meiler aufbauen will, muß von der Mitte, wo er am höchsten ist, nach dem Rande zu schwach abschüssig sein; der Durchmesser des Kreises kann bis zu 45 Fufs betragen. In der Mitte gräbt man 3 Pfähle, 1 Fufs weit von einander entfernt, fest in den Boden ein, welche man durch Zweige so mit einander zusammenbindet, dafs sie dieselbe Lage gegen einander behalten. Auf den Boden legt man horizontal lange Scheite Holz g,

in stehenden
Meilern



und stellt auf diese zuerst eine Reihe Holzscheite c, welche nahe an den Pfählen senkrecht stehen, aber, je mehr sie sich dem Rande nähern, geneigt gestellt werden; auf diese stellt man eine zweite Reihe Holzscheite d, und manchmal auf diese noch eine dritte Reihe. Ueber diese Reihen legt man alsdann eine Anzahl Holzscheite e, welche so geneigt gegen die Pfähle liegen, dafs der obere Theil des Meilers dadurch eine abgerundete Form erhält. Den ganzen Meiler bedeckt man mit Rasen oder nasser

Kohlenlöschsche *b* (kleine Kohlen); nur unten am Fuße macht man eine Anzahl Löcher, damit Luft hineintreten kann. Oben in den Kanal *o*, welcher durch die 3 Pfähle gebildet wird, wirft man brennende Substanzen und Kohlen hinein; diese bleiben aber durch eine Vorrichtung, nämlich durch eine Art Rost von Holzscheiten, in einer geringen Entfernung von der oberen Oeffnung des Kanals liegen. Wenn die Kohlen angefangen haben gut zu brennen, dann schüttet man durch die Oeffnung mehr Kohlen hinein, um dadurch ein Entzünden des oberen Theils des Meilers zu bewirken. Ist der Rost durchbrannt, so fallen die brennenden Kohlen bis auf den Boden des Kanals, welcher schnell mit neuen Kohlen ganz vollgefüllt wird, so daß oberhalb der Oeffnung die Kohlen *i* hoch aufgehäuft liegen. Die Kohlen werden oben auch mit Lösche bedeckt, und der Meiler wird auf diese Weise unten und oben zugleich entzündet. Das Feuer verbreitet sich schnell, da man besonders die trockensten Scheite nahe an die Pfähle stellt, und leichtentzündliche Substanzen zwischen die Scheite steckt. Die Kohlen in dem Kanale *o*, welche mehrere Male verzehrt werden, müssen jedes Mal schnell durch neue ersetzt werden. Das Feuer verbreitet sich rund herum um den Kanal *o*, und insbesondere nach dem oberen Theile des Meilers hin; am oberen Theile, nämlich von *a* bis *a*, liegt die Lösche nicht so dicht, wie an den Seiten. Durch diese Lösche findet also der Zug der heißen Gasarten statt. Ist das Holz oben im Meiler in einiger Entfernung rund um den Kanal *a* als verkohlt anzusehen, so bedeckt man diese Stelle mit dichter Lösche, damit durch diese der Zug nicht mehr stattfinden kann und sich mehr nach *a* hinzieht, wo man rund herum die Decke von Lösche etwas vermindert. Wird der Rauch, welcher durch diese dünne Schicht entweicht, lichter, oder zeigt sich sogar eine blaue Flamme, so wird die ganze obere Decke des Meilers zwischen *aa* mit dicker Lösche belegt, welche

fest getreten wird, und gleich unterhalb *a* werden rund um den Meiler herum Löcher gestochen. Der Zug geht nun unten durch die Scheite *g* nach dem Kanale *o* hin, und von dort zur Seite nach diesen Löchern, die man so lange, als ein dicker weißer Rauch herausströmt, offen läßt; erscheint aber eine helle Flamme, wird sie besonders blau, so verstopft man diese Löcher und macht etwas tiefer andere, und so fährt man fort, bis man nach und nach an den Fufs des Meilers gelangt, wo zuletzt aus den untersten Löchern der Rauch ausschlägt. Wenn so die Verkohlung beendigt ist, so deckt man den Meiler dicht zu, damit keine Luft zutreten kann, und läßt ihn mehrere Tage erkalten; dann zieht man nach und nach, indem man den Meiler immer bedeckt hält, die Kohlen unter der Lösche hervor, und begießt die noch glimmenden mit Wasser. Wo man keine Lösche hat und Rasen anwenden muß, zieht man den Rasen von dem verkohlten Meiler ab und bedeckt ihn mit Sand; auch löscht man die brennenden Kohlen, wenn man kein Wasser hat, mit Sand aus. Man sieht recht deutlich, wie man durch die Löcher unten am Fufse des Meilers, durch welche die Luft in den Meiler hineintritt, und durch die Löschdecke *b* den Zug und die ganze Operation leiten kann; indem man dadurch, dafs man die Löschdecke dicker oder dünner legt, und dadurch, dafs man Löcher verstopft oder öffnet, den Zug und die Verkohlung willkührlich leiten kann. Ein Maafs Holz giebt nahe an $\frac{7}{10}$ Maafs Kohlen bei guter Leitung des Meilers; gewöhnlich rechnet man von 100 Th. Holz dem Maafse nach 61 bis 65 Th. Kohle, oder dem Gewichte nach 24 Th. in stehenden Meilern. In verschlossenen Gefäfsen dagegen destillirt, erhält man zwar von 100 Th. Holz 82 Th. Kohle dem Maafse nach, welches jedoch, weil diese Kohle sehr leicht ist, nur 23 Th. dem Gewichte nach beträgt. Bei der Essigsäure will ich ausführlicher die Versuche anführen, welche man angestellt hat, um sowohl bei den

gewöhnlichen Meilern, als auch in besonders dazu erbauten Oefen die Flüssigkeiten, welche sich bei der Verkohlung des Holzes bilden, zu benutzen.

Destillation der Steinkohle.

Die Gasbeleuchtung.

Destillation
der
Steinkohle, 350. Unterwirft man die Steinkohle, auf ähnliche Weise wie das Holz, der Destillation, so erhält man gleichfalls Kohle als Rückstand, zwei Flüssigkeiten und ein Gemenge von brennbaren Gasen. Die Kohle, welche als Rückstand bleibt, und die man im gewöhnlichen Leben Coaks nennt, ist nach der verschiedenen Zusammensetzung der Steinkohlen verschieden; es finden bei ihr alle Mittelstufen, von einer dichten, festen Masse an, bis zu einer höchst porösen und schwammigen, statt. Man kann in dieser Hinsicht die Steinkohlen leicht untersuchen, wenn man sie gepulvert in einem gut zugedeckten Tiegel erhitzt. Die Steinkohle von der Leopoldine z. B. (s. 329.) hinterläßt 61,5 p. C. Kohle, worin Sandkohle, 2,88 Asche enthalten ist, und bleibt pulverförmig, so wie sie angewandt wurde; solche Kohlen nennt man Sinterkohle, Bei der Steinkohle von der Königgrube, welche 69,3 p. C. Kohle hinterläßt, worin 0,63 Asche enthalten ist, sintert das Pulver zu einer festen Masse zusammen; eine solche Kohle nennt man Sinterkohle. Bei der Steinkohle von Newcastle dagegen, welche 70,0 p. C. Kohle giebt, worin 0,863 Asche enthalten ist, schmilzt das Pulver zusammen, bläht sich auf, und beim Herausnehmen hat die poröse Masse ganz die Form des Tiegels angenommen; eine solche Kohle nennt man Backkohle. Es ist, wie aus der Zusammensetzung hervorgeht, nicht das verschiedene Verhältniß der Kohle zu den beiden anderen Bestandtheilen, von welchen dieses ungleiche Verhalten der Steinkohlen abhängt, sondern es rührt dieses von dem Verhältniß des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu einander her. Dieses ist:

In der Sandkohle von der Leopoldine wie 2,85 : 21,07.
 In der Sinterkohle von der Königsgrube - 3,22 : 17,89.
 In der Backkohle von Newcastle . . - 3,23 : 11,78.
 In der Kennelkohle, welche eine Backk. ist, - 5,45 : 19,72.

Je mehr also der Wasserstoff überwiegend ist, um so leichter schmilzt die Kohle; die bei der Destillation gebildeten tropfbar-flüssigen und gasförmigen Producte fallen natürlich darnach auch verschieden aus. Bei überwiegendem Sauerstoff ist es der Sauerstoff, bei überwiegendem Wasserstoff der Wasserstoff, welcher die Kohle mit sich nimmt. In der Kohle von der Leopoldine, welche 76,08 Kohle enthält und 57,62 Kohle bei der Destillation hinterläßt, ist es hauptsächlich der Sauerstoff, bei der Kennelkohle dagegen, welche 74,83 Kohle enthält und 51,32 Kohle bei der Destillation zurückläßt, hauptsächlich der Wasserstoff, welcher sich mit dem Antheil der Kohle, den man bei der Destillation weniger erhält, verbindet.

351. Das tropfbar-flüssige Produkt bei der Destillation besteht aus zwei Flüssigkeiten, wovon die eine Wasser, welches etwas kohlen-saures und schwefelicht-saures Ammoniak aufgelöst enthält, und die andere Theer ist. Der Theer enthält ein Harz (Brandharz), ein flüchtiges Oel (Brandöl) und etwas Naphthalin (s. 224.). Das Oel kann man durch Destillation mit Wasser daraus gewinnen und zur Auflösung von Kautschuck benutzen. Bei der Destillation des Holzes waren die Gasarten von geringer Wichtigkeit, bei der Steinkohle sind sie von großem Interesse geworden. Das Gas, welches man aus den Steinkohlen, die am meisten Wasserstoff enthalten, gewinnt, enthält viel Aetheringas und brennt mit einem so schönen Lichte, daß es in dieser Hinsicht alle gewöhnliche Erleuchtungsmittel übertrifft. Da man in vielen europäischen Hauptstädten dieses Gas zur Erleuchtung im Großen darstellt, so halte ich es für passend, die Methode der Darstellung hier kurz anzuführen.

Gasarten
bei der
Destillation.

352. Das Gasgemenge, welches man bei der Destillation der Steinkohlen erhält, besteht hauptsächlich aus Grubengas, Aetheringas und Wasserstoffgas; es ist verschieden zusammengesetzt nach der Natur der Steinkohle und der Temperatur, bei welcher man destillirt. Dafs die Temperatur einen grofsen Einflufs hat, ersieht man schon daraus, dafs Grubengas und Aetheringas, durch sehr stark erhitze Röhren geleitet, in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt werden. Das meiste und beste Gas kann man von der Kennelkohle erhalten, wie es sich auch ihrer Zusammensetzung nach erwarten läfst; 1 Pfund giebt ungefähr $4\frac{1}{2}$ Cubik-Fufs Gas. Bei einer Destillation, welche im Grofsen angestellt wurde und mehrere Stunden dauerte, bestand das erhaltene Gasgemenge, im Anfange der Destillation, aus 13 Aetheringas, 82,5 Grubengas, 3,2 Kohlenoxydgas, 0 Wasserstoffgas, 1,3 Stickstoffgas, und hatte ein spezifisches Gewicht von 0,650. Das Gas, welches nach 5 Stunden erhalten wurde, enthielt 7 Aetheringas, 56 Grubengas, 11 Kohlenoxydgas, 21,3 Wasserstoffgas, 4,7 Stickstoffgas, und hatte ein spezifisches Gewicht von 0,500; nach 10 Stunden enthielt es 0 Aetheringas, 20 Grubengas, 10 Kohlenoxydgas, 60 Wasserstoffgas, 10 Stickstoffgas, und hatte ein spezifisches Gewicht von 0,345. Zu dem Aetheringase ist das Brandöl, wovon 1 Antheil, welcher nicht condensirt worden ist und zur Schönheit der Flamme viel beiträgt, im Gase aufgelöst bleibt, mit zugerechnet worden. Aufserdem bildet sich durch den Schwefelkies, welcher den Steinkohlen beigemengt ist, Schwefelwasserstoffgas, wovon das Gas, welches zum Erleuchten angewandt werden soll, sorgfältig gereinigt werden mufs.

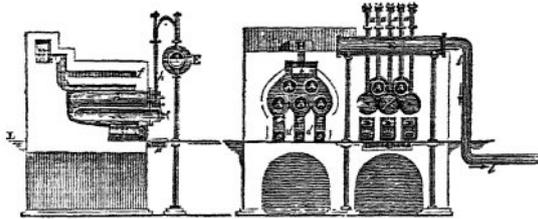
Leuchtgas aus
Steinkohlen.

353. Nach dem Verbrauch an Gas, baut man mehrere Oefen neben einander. In jedem Ofen *) werden

*) Der erste Theil der Zeichnung ist der Durchschnitt eines Ofens, der zweite die vordere Ansicht zweier Oefen.

fünf eiserne Cylinder *A*, welche man gewöhnlich Retorten nennt, so neben einander gestellt, daß sie von dem auf dem Rost *c* brennenden Feuer stark erhitzt werden; *o* ist der Aschenfall, und *feH* sind die Züge für das Feuer, welches auf dem Rost *c* brennt. Sie müssen so eingerichtet sein, daß bei dem geringsten Aufwand von Brennmaterial die Retorten die nöthige Hitze erhalten; diese sind hinten zu und vorne offen. Durch einen eisernen Deckel, welchen man leicht wegnehmen und leicht wieder anlegen kann, können sie, indem die Fugen mit Lehm verstrichen werden und der Deckel noch durch eine Schraube fest angeschoben wird, luftdicht verschlossen werden. In diese Cylinder wirft man die Steinkohlen, welche, wenn das Gas ausgetrieben worden

Oefen und
Cylinder zur
Destillation.



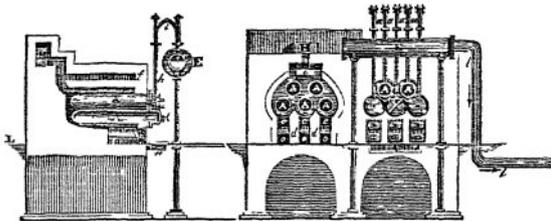
ist, in poröse Coaks verwandelt sind. Der Cylinder wird hierauf geöffnet, und die glühenden Coaks werden herausgeharkt, wobei man die Platte *n* öffnet; sie fallen alsdann in das unter dem Ofen befindliche Gewölbe und werden so dem Arbeiter durch ihre Hitze nicht beschwerlich.

354. Das Gas, welches sich entwickelt, entweicht durch das eiserne Rohr *hi* in den gemeinschaftlichen Kanal *E*, welcher halb mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Das Rohr geht bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit, so daß durch dieselbe jeder Cylinder abgesperrt ist, und man ihn öffnen kann, ohne daß das Gas aus dem Apparate durch den geöffneten Cylinder heraustreten kann. In dieses Rohr treten nun die entwickelten gasförmigen

Fortleitung
der
Destillations-
produkte.

Substanzen, von denen diejenigen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig sind, sich größtentheils darin verdichten. Aus der oberen Hälfte des Kanals geht ein Rohr *l* zuerst senkrecht bis unter den Boden herunter, und dann horizontal weiter fort. An diesem Rohr ist an der unteren Fläche ein zweites angebracht, welches unten offen ist; dieses geht in ein cylindrisches Gefäß hinein, welches in einem größeren Behälter steht. Während der Destillation fließen nun fort-dauernd die tropfbar-flüssigen Substanzen, welche sich in dem Kanal *E* angesammelt haben, in das Rohr *S* herunter, daraus in das cylindrische Gefäß, und aus diesem in den großen Behälter, woraus sie alsdann von Zeit zu Zeit herausgenommen werden.

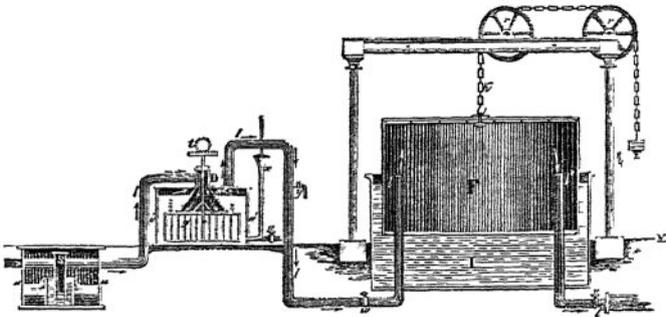
Absonderung
der
verdichteten
Flüssigkeiten.



Reinigung
des
Gases.

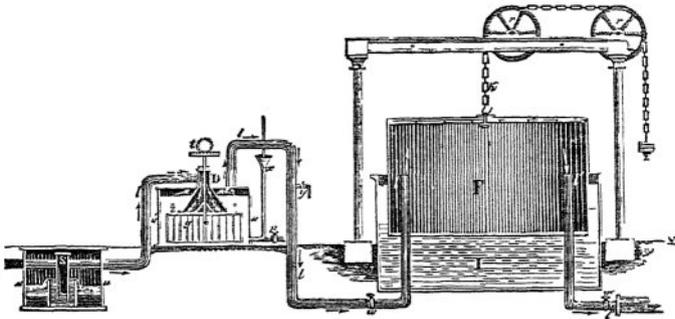
355. Das Gas geht, da es durch diese Einrichtung vollkommen von der Luft ausgeschlossen ist, in dem horizontalen Rohre weiter fort in den Reinigungsapparat *D*; dieser besteht aus einem großen cylindrischen Gefäße, welches vollkommen luftdicht verschlossen werden kann, und an dessen Deckel eine trichterförmige Vorrichtung angebracht ist. Durch die Spitze des Trichters geht eine Stange *v*, welche mittelst eines Rades *t* und einer Kurbel bewegt werden kann; an dieser Stange befindet sich unten ein Rahmen *g* mit Querstäben. Dieses Gefäß wird durch das Rohr *V* mit Kalk, welchen man mit Wasser angerührt hat, bis über die Hälfte gefüllt. Dreht man die Kurbel, so bewegen sich Stange und Rahmen um ihre Achse, und der Kalk, welcher etwa zu Boden ge-

sunken war, wird aufgeführt und schwimmt in der Flüssigkeit. Das Gas strömt durch das Rohr *l* in den Hals des Trichters, drückt die Flüssigkeit darin herunter, und entweicht von allen Stellen des Trichterrandes in kleinen Blasen, welche durch die Flüssigkeit in die Höhe steigen und mit dem Kalk in vielfache Berührung kommen, welches auch der Zweck dieser Operation ist; der Kalk verbindet sich nämlich mit dem Schwefelwasserstoff des Gases, und nimmt dadurch den höchst unangenehmen Geruch desselben fort. Mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd kann man leicht untersuchen, ob das Gas noch Schwefelwasserstoffgas enthält. An dem Rohre *l*,



wodurch das Gas weiter geleitet wird, bringt man ein Rohr mit einem Hahn *y* an, und taucht dies Rohr in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd; öffnet man ein Wenig den Hahn, so strömt das Gas durch die Auflösung. Die geringste Spur Schwefelwasserstoff, welche dem Gase beigemischt war, bringt, indem sie Schwefelblei bildet, eine intensive Färbung der Flüssigkeit hervor. Man erneuert dann den Kalkbrei, indem man den Hahn *p* öffnet, den unbrauchbar gewordenen Kalkbrei abfließen, und, nachdem man wieder den Hahn verschlossen hat, durch das Rohr *v* ein neues Gemenge hineintreten läßt. Um das Gas recht rein zu erhalten, kann man es durch zwei solche Apparate gehen lassen. Da

das Gas die Flüssigkeit in dem Trichter herunterdrückt, so ist es in den Röhren, welche es zu diesem Apparate leiten, in zusammengedrücktem Zustande, und zwar entspricht der Druck dem einer Wassersäule, deren Höhe so viel beträgt, als die Flüssigkeit innerhalb des Trichters tiefer steht, als auferhalb. Daher steht die Flüssigkeit im Rohre *S* tiefer als auferhalb, und man hat deshalb das Rohr *i* von dem Kanal *E* an bis *i* hinauf verlängern müssen, weil, wenn man eine Retorte öffnet, die Flüssigkeit aus dem Kanal *E* im Verhältniß zum Druck innerhalb des Rohres *l* in die Höhe steigt. Um diesen Druck zu vermeiden, wendet man in einigen Gasfabriken



zum Reinigen des Gases ein ähnliches großes Gefäß wie *D* an, welches aber mit Heu, das man mit Kalkbrei benetzt hat, angefüllt wird; unten läßt man das Gas hinein, und oben geht es durch ein anderes Rohr wieder heraus. Wenn das Gas durch zwei solche Gefäße geleitet wird, so wird ihm das Schwefelwasserstoffgas vollständig entzogen.

Der
Gasbehälter.

356. Von dem Reinigungsgefäße geht das Gas nun weiter in den Gasbehälter *F*; dieser wird aus Eisenblechstücken, die mit einander verniethet sind, verfertigt, und steht in einem großen cylindrischen Gefäße, welches fast bis an den Rand mit Wasser gefüllt ist. Der Gasbehälter hängt an einer Kette *k*, welche über zwei Räder

der rr' geht, und an deren anderes Ende Z man Gewichte hängt. Wenn die Operation beginnt, so verschließt man den Hahn m' und öffnet den Hahn w ; der Gasbehälter steht alsdann ganz tief auf dem Boden von I . Je mehr Gas sich entwickelt, desto höher steigt er, und die Kette wickelt sich auf der andern Seite ab, und verhindert, da diese Seite dadurch schwerer wird, daß durch das Gewicht des Gasbehälters das Gas darin zusammengedrückt wird, indem sie dem Gewichte, um welches er beim Heraussteigen aus der Flüssigkeit schwerer wird, ungefähr das Gleichgewicht hält. Außerdem kann man durch Gewichte, welche man bei Z an die Kette hängt, den Druck im Innern des Gasbehälters noch genauer reguliren.

357. Hat man so viel Gas erhalten, als man bedarf, so verschließt man den Hahn w , und nimmt, wenn man das Gas zur Beleuchtung anwenden will, von den Gewichten bei Z so viel herunter, daß das Gas im Gasbehälter durch dessen Schwere selbst sich im zusammengedrückten Zustande befindet. Den Druck, welchen man anwenden will, regulirt man dadurch, daß das Wasser um ein Bestimmtes außerhalb des Gasbehälters höher steht, als innerhalb. Oeffnet man alsdann den Hahn m' , so strömt durch das Rohr l' das Gas zu den Orten hin, wo man es benutzen will *).

Fortleitung
des Gases zum
Gebrauch.

358. Werden fette Oele (Baumöl, Mohnöl u. a.) in einer Retorte, bei der Temperatur, bei welcher sie kochen, destillirt, so bleibt wenig Kohle zurück. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus fetten Säuren und anderen Verbindungen, welche ich an einem anderen Orte anführen werde; von Gas wird wenig entwickelt.

Leuchtgas
aus Oel.

*) Der innere Durchmesser der Retorten beträgt 1 Fufs, alle übrigen Theile des Apparates sind nach demselben Maafsstabe gezeichnet; der Gasbehälter ausgenommen, wobei der Maafsstab nur halb so groß ist, so daß der Durchmesser des Gasbehälters gewöhnlich 33 bis 40 Fufs beträgt.

Wenn man aber die Oele in ein rothglühendes Gefäß tröpfeln läßt, so erhält man aus 1 M. Oel 750 M. Gas, welches ungefähr 30 p. C. Aetheringas enthält; selten enthält es 40, manchmal aber auch nur 18 bis 25 p. C. Das specifische Gewicht dieses Gases ist natürlich nach diesem Gehalte verschieden, gewöhnlich von 0,8 bis 0,9; doch kann man es von 0,674 bis 1,110 erhalten. Man benutzt dieses Gas gleichfalls zur Erleuchtung, indem man zur Darstellung alsdann wohlfeilere und schlechte Oelarten anwendet; der große Gehalt desselben an ölbildendem Gase ist der Grund, warum es mit weit schönerer Flamme brennt, als das Steinkohlengas, und $2\frac{1}{2}$ Mal mehr Licht, als dieses giebt. Zur Darstellung des Gases wendet man eine eiserne Retorte an, wovon man den dritten Theil mit Coaks oder Ziegelsteinen füllt, um dem Oele viele Berührungspunkte zu geben. Die Retorte, welche in einem Ofen bis zum Rothglühen erhitzt wird, steht mit einem Oelbehälter durch ein Rohr, das mit einem Hahne versehen ist, in Verbindung; durch diesen, je nachdem man ihn mehr oder weniger öffnet, kann man einen stärkeren oder schwächeren Strahl von Oel in die Retorte hinunterfließen lassen. Aus der Retorte geht auf eine ähnliche Weise, wie das Rohr *ih* in das Rohr *E* bei der Steinkohlengasbereitung, ein Rohr in den Oelbehälter bis unter die Oberfläche des Oels, damit sich dasjenige Oel, welches nicht zu einem gasförmigen Körper zersetzt worden ist, darin verdichtet und noch einmal wieder in den glühenden Cylinder zurückgeführt wird. Das gebildete Gas geht durch ein Rohr, welches an dem oberen Theile des Oelbehälters angebracht ist, zum Gasbehälter, ohne daß es einer weiteren Reinigung bedarf. Es ist dieses das Gas, welches man in starke Gefäße hineingepumpt und comprimirt hat, um es als tragbares Gaslicht zu benutzen, und von dem schon früher angeführt worden ist, daß es verschiedene Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalte (s. 219.).

Der künstliche Luftzug.

359. Bei einem brennenden Lichte stört ein Zutritt Der Luftzug. von zu viel kalter Luft, oder von zu wenig Luft, die regelmässige und vollkommene Verbrennung, Kohle wird unverbrannt ausgesondert, das Licht brennt dunkel und leuchtet ungleich. Um dieses zu verhindern, muß man den Luftzug so leiten, daß für eine bestimmte Quantität der brennenden Substanz eine bestimmte Menge Luft zuströmt; man erreicht dieses dadurch, daß man um den brennenden Körper einen Kanal (Schornstein) von einer bestimmten Weite und Höhe anbringt. Solcher Vorrichtungen bedarf man gleichfalls, um durch den raschen Zutritt der Luft zu den brennbaren Körpern eine hohe Temperatur sich zu verschaffen; denn dazu muß man in dem kleinsten, vor Abkühlung geschützten Raume die größte Menge brennbarer Substanzen, welche die meiste Wärme geben, in der kürzesten Zeit verbrennen. Ich darf mich nicht darauf einlassen, das Gesetz zu entwickeln, welches beim Einströmen von kalter Luft in einen senkrechten Kanal statt findet, in welchem die Gasarten, die darin hinaufsteigen, erwärmt und leichter gemacht werden; ich muß mich begnügen, dieses Gesetz, wie es gewöhnlich angegeben wird, nur anzuführen.

360. Es strömt nämlich die äufere Luft mit einer Die
Geschwindigkeit
der
warmen Luft
in einem
Schornstein. Geschwindigkeit in den Schornstein hinein, mit der ein Körper fällt, nachdem er einen Weg zurückgelegt hat, welcher so viel beträgt, als die Länge der durch die erhöhte Temperatur ausgedehnten Luftsäule in dem Schornsteine, wenn sie auf die Temperatur der äufseren Luft reducirt wird, verschieden von der Länge des Schornsteines ist, oder was dasselbe ist, verschieden von der Länge einer Luftsäule von der Temperatur der äufseren Luft, welche den Schornstein füllt. Der Schornstein habe z. B. eine Höhe von $27\frac{1}{2}$ Fufs, die Luft darin eine Temperatur von 100° , und die äufere Luft 0° , so wird diese Luftsäule von $27\frac{1}{2}$ Fufs, wenn sie bis 0° erkaltet wird,

nur eine Höhe von $\frac{27,5}{1+0,00375 \cdot 100} = \frac{27,5}{1,375} = 20$ Fufs

haben; folglich würde die Luft mit einer Geschwindigkeit in den Schornstein hineinströmen, mit welcher ein Körper fällt, nachdem er 27,5—20 Fufs, also 7,5 Fufs gefallen ist, oder mit einer Geschwindigkeit von $\sqrt{15\frac{2}{3} \cdot 4 \cdot 7,5} = 21,65$ Fufs in der Secunde. (Die Geschwindigkeit fallender Körper wird in dem physikalischen Theile dieses Lehrbuches abgehandelt.) Man kann leicht, wenn man die Weite des Schornsteines kennt, berechnen, wie viel Luft in einer Secunde hineinströmt; wenn diese z. B. 2 Quadrat-Fufs beträgt, so strömt in jeder Secunde 42,3 Cubik-Fufs Luft hinein. Aus dieser Berechnung, welche ich nur angeführt habe, um eine allgemeine Idee von dem Luftzuge und dessen Regulirung zu geben, sieht man, dafs, um eine grofse Hitze in einem Zugofen zu erzeugen, es auf die Gröfse des Rostes, die Länge und Weite des Schornsteines, und auf die Temperatur der darin befindlichen Luft ankömmt; eben dasselbe tritt bei unseren Lampen mit regulirtem Luftzuge ein. Dazu kommen aber noch viele andere Umstände, z. B. das specifische Gewicht der Gasarten, welche beim Verbrennen sich bilden, so dafs es unmöglich ist, durch Berechnung die zu erreichende Wirkung genau zu bestimmen. Durch viele Versuche hat man jedes Brennmaterial, und für die verschiedenen Schmelzungsprocesse die vortheilhaftesten Verhältnisse gefunden, welche man bei der Anlage von Oefen, oder der Verfertigung von Lampen zu befolgen hat, wobei man sich jedoch so einrichtet, dafs, wenn die Localität oder besondere Umstände eine genaue Nachahmung nicht erlauben, man sehr leicht in diesen Verhältnissen Veränderungen machen kann. Die Verbrennung in den Spiritus- und Oellampen mit doppeltem Luftzuge, in den Zug-, Flammen- und Gebläseöfen, ist so wichtig, und kommt bei vielen chemischen Versuchen so häufig vor, dafs ich gezwungen bin, hier bei der atmos-

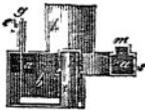
phä-

phärischen Luft eine kurze Beschreibung derselben einzuschalten.

Spiritus- und Oellampen mit doppeltem Luftzuge.

361. Die Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gehört zu den unentbehrlichsten Instrumenten des Chemikers, so daß sehr viele genaue Versuche nur mit derselben angestellt werden können. Der Docht *c* kann zwischen zwei Cylindern, welche unten durch eine horizontale Platte verbunden sind, mittelst des gezahnten Rades *e* und der gezahnten Stange *g*, hoch und niedrig gestellt werden. An der Stange *g* ist nämlich unten eine Querstange *o*, und an dieser ein Ring befestigt, auf welchen der Docht *cc* gesteckt wird; damit die Querstange auf und nieder gehen kann, ist der Behälter *b* angebracht. Dieser steht mit dem Spiritusbehälter *aa* nur durch das Rohr *k* in Verbindung, indem nämlich zwischen *a* und *a* ein kleiner Zwischenraum sich befindet, oder indem man *aa* an *b* zwar anlöthet, aber so, daß keine andere Verbindung, als durch das Rohr *k*, zwischen ihnen statt findet. Bringt man diese Vorrichtung nicht an, so findet beim Anzünden der Lampe häufig eine Explosion statt, indem nämlich, wenn ein Theil des Spiritus verbrannt ist, die atmosphärische Luft, welche sich alsdann in dem Behälter *a* befindet, mit Alkoholdampf sich mengt. Bei *m* ist eine Oeffnung, in die man den Spiritus eingießt, und welche man nachher mit einem Kork verschließt. In die vordere Wand ist ein Stückchen Glas *s* eingekittet, damit man sehen kann, wie viel Spiritus in dem Behälter *a* ist; *l* ist der Schornstein. Dadurch, daß man den Docht höher

Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge.

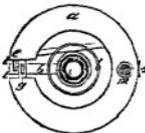


ist nämlich unten eine Querstange *o*, und an dieser ein Ring befestigt, auf welchen der Docht *cc* gesteckt wird; damit die Querstange auf und nieder gehen kann, ist der Behälter *b* angebracht. Dieser steht mit dem Spiritusbehälter *aa* nur durch das Rohr *k* in



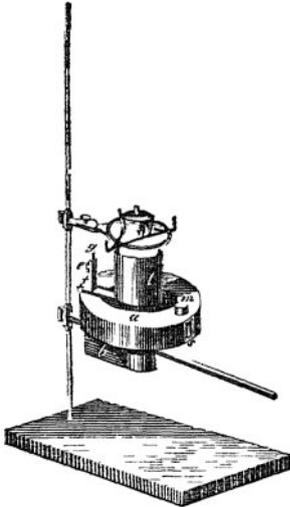
Verbindung, indem nämlich zwischen *a* und *a* ein kleiner Zwischenraum sich befindet, oder indem man *aa* an *b* zwar anlöthet, aber so, daß keine andere Verbindung, als durch das Rohr *k*, zwischen ihnen statt findet.

Bringt man diese Vorrichtung nicht an, so findet beim Anzünden der Lampe häufig eine Explosion statt, indem nämlich, wenn ein Theil des Spiritus verbrannt ist, die atmosphärische Luft, welche sich alsdann in dem Behälter *a* befindet, mit Alkoholdampf sich mengt. Bei *m* ist eine Oeffnung, in die man den Spiritus eingießt, und welche man nachher mit einem Kork verschließt. In die vordere Wand ist ein Stückchen Glas *s* eingekittet, damit man sehen kann, wie viel Spiritus in dem Behälter *a* ist; *l* ist der Schornstein. Dadurch, daß man den Docht höher



sehen kann, wie viel Spiritus in dem Behälter *a* ist; *l* ist der Schornstein. Dadurch, daß man den Docht höher

Probe dieser
Lampe.



oder niedriger stellt, wird der zuströmenden Luft mehr oder weniger Spiritus zugeführt; der Luftzug zum Docht findet auferhalb an der Seite, und innerhalb durch den Kanal *i* statt. Der Docht muß vollkommen gerade geschnitten werden und nie einen verkohlten Rand haben. Wenn die Lampe genau nach diesem

1 Fufs Rheintl.

Maafse ausgeführt wird, so schmilzt man darüber in einem kleinen Platinatiegel, in welchen 20 bis 25 Gramm Wasser hineingehen, und welcher ungefähr eben so viel wiegt, 25 Gramm kohlen-saures Natron in ungefähr 15 Minuten; eine Lampe, mit welcher man nicht wenigstens 12 Gramm schmel-

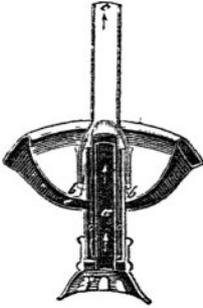
zen kann, muß man verwerfen. Bei der Analyse kieselhaltiger Verbindungen werde ich auf diese Probe weitläufiger zurückkommen. Man muß für chemische Versuche zwei solche Lampen besitzen, eine zum Schmelzen, und die zweite zu anderen Versuchen; an der letzteren können die Stangen, welche die Lampe tragen, stärker, an der andern hingegen müssen alle Theile so dünn als möglich sein, um nur sehr wenig Wärme wegzunehmen.

Oellampe mit
doppeltem
Luftzuge

362. Ganz ähnlich, wie die Verbrennung in dieser Lampe, ist die des Oels in den gewöhnlichen Sinumbra-Lampen. Durch den Kanal *e* tritt das Oel aus dem Oelbehälter *l*, der so hoch als möglich angebracht ist, zum Docht *o*, welcher durch eine Vorrichtung, unterhalb der brennenden Flamme, damit sie keinen Schatten giebt, höher und tiefer gestellt werden kann. Die Luft strömt durch die Löcher *i* in den innern Kanal *a*, und durch *bb* zu der äußern Seite des Dochtes; durch die Länge

und den Durchmesser des cylindrischen Glases, welches über die Flamme gestellt wird, und durch welches die heißen Gasarten in die Höhe steigen, wird der Zug bedingt. Wie diese Vorrichtungen das Verbrennen befördern, kann man sogleich sehen, wenn man den Cylinder wegnimmt, oder einige von den Löchern *i* verstopft. Dadurch, daß das Oel bei der Destillation etwas Kohle zurückläßt, setzt sich

Sinumbra-
Lampe.



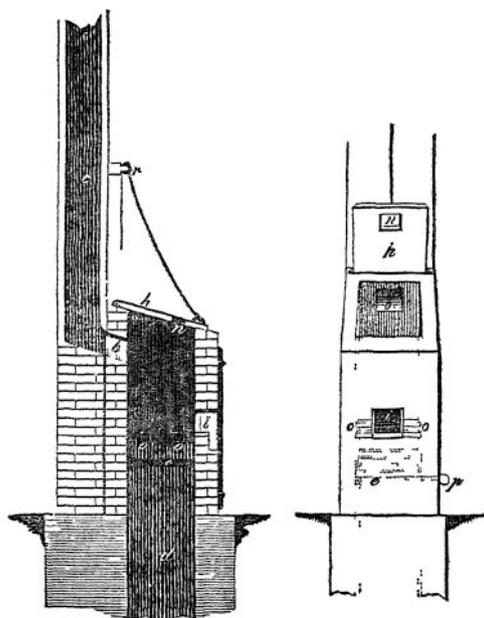
nach und nach am Dochte Kohle ab, so daß er von Zeit zu Zeit gereinigt werden muß. Da das Oel, so wie es beim Verbrennen verzehrt wird, weniger hoch am Dochte hinaufgeht, so geschieht die Verbrennung, je mehr das Oel abnimmt, desto schlechter. Diesem hat man durch ein Uhrwerk, welches man unten im Fuß angebracht hat, und das eine Pumpenstange hin und her bewegt, und so fortdauernd Oel bis oben an den Docht hinaufpumpt, abzuhelpen gesucht; auch noch durch andere Vorrichtungen hat man dasselbe erreicht. Die hohen Preise solcher Lampen indessen, und die schwierigen Reparaturen, welche bei denselben häufig vorkommen, haben es verhindert, sie mehr zu verbreiten, als es bisher geschehen ist.

Tiegelöfen.

363. Gewöhnliche Öfen zu kleinen Schmelzversuchen, zum Kochen und zum Digeriren, werden bei den verschiedenen Operationen, bei denen man sie anwendet, beschrieben werden; sehr oft reicht eine gute Zeichnung schon hin, ein deutliches Bild davon zu geben. Von einem Zugofen, welchen man gebraucht, wenn man zum Schmelzen, zum Destilliren, oder zum Rösten (Erhitzen beim freien Zutritt der Luft) einer hohen Temperatur bedarf, will ich die Einrichtung jedoch gleich anführen.

Tiegelöfen.

Da wo man den Ofen anlegen will, durchbricht man, wenn es angeht, den Fußboden, so daß der Aschenfall im Keller ist, und der Zug aus dem Keller kommt. Der Schmelzraum des Ofens selbst besteht aus einem runden oder viereckigen Raum. Beim Schmelzen im Tiegel verliert man durch die vierkantige Form an Brennmaterial, beim Rosten und Destilliren ist dagegen diese Form vorzuziehen; in der Zeichnung ist daher die vierkantige angenommen. Der Durchschnitt dieses Raumes ist ein Quadrat, wovon eine jede Seite die Länge von $1\frac{1}{2}$ Fufs hat; unten an diesem Raum befindet sich der Rost *e*, welcher



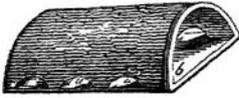
aus mehreren mit einander verbundenen Stäben von Gußeisen besteht und sich um eine Angel dreht. Auf der der Angel entgegengesetzten Seite ruht der Rost auf der Stange *p*; wenn diese weggezogen wird, so fällt der Rost herunter und hängt perpendicular an der Angel. Unter-

halb des Rostes geht ein Kanal d von derselben Dimension noch ein Paar Fufs weiter fort und endigt sich im Keller. Gerade nach oben zu ist der Ofen mit einer Platte aus Eisenblech h , welche inwendig mit Chamotte (feuerfestem Thon) ausgefüttert ist, bedeckt; vermittelst einer Kette und einer Rolle r kann man sie leicht in die Höhe ziehen, wenn man Kohlen aufwerfen, oder das Feuer anschüren will. In dieser Platte ist ein kleines Loch n , welches man mit einem Eisenblech bedeckt, und das dazu dient, von Zeit zu Zeit das Feuer zu beobachten. Aus dem Schmelzraum werden die heissen Gasarten durch den Kanal b , welchen man den Fuchs nennt, in den Schornstein c geführt, dessen Durchmesser ebenfalls ein Quadrat ist. Die Verhältnisse derjenigen Zeichnung, welche den Durchschnitt des Ofens darstellt, sind genau nach einem Ofen genommen, in welchem bei der Darstellung des Kaliums aus einem Gemenge von kohlen-saurem Kali mit Kohle, in den gewöhnlichen eisernen Flaschen, in 20 bis 30 Minuten das Kalium überdestillirt; bei dem Kalium werde ich auf diese Probe weitläufiger zurückkommen. Der Schornstein dieses Ofens hat eine Höhe von mehr als 50 Fufs. Den Fuchs b macht man gewöhnlich etwas zu gros, damit man ihn nach Verschiedenheit des Brennmaterials und der Operationen, welche man vornimmt, wie es nothwendig wird, durch eingelegte Platten oder Steine willkürlich verengern kann. Den Schornstein kann man noch mit einem Schieber versehen, um damit gleichfalls den Zug zu reguliren. Will man den Ofen zum Schmelzen anwenden, so verschleift man die Oeffnung i mit einem Stein, und legt auf den Rost gleichfalls einen Stein, worauf man den Tiegel stellt.

364. Will man eine Substanz beim Zutritt der Luft erwärmen, so stellt man eine Muffel, ein Gefäß aus feuerfestem Thon, welches die Form eines Backofens hat, auf die Stangen o , so daß die Oeffnung der Muffel in i sich befindet. Die Substanzen, welche man beim Zutritt der

Muffelöfen

Luft erhitzen will, setzt man in einem Schälchen in die Muffel; die atmosphärische Luft strömt durch *i* in die offene glühende Muffel hinein, und durch die Löcher *a*, deren drei an jeder Seite der Muffel befindlich



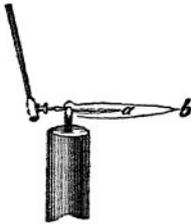
sind, wieder heraus. Durch fortdauerndes Umrühren der Substanzen befördert man die Einwirkung der Luft.

365. Will man den Ofen zu Destillationsversuchen anwenden, z. B. zur Darstellung von Kalium oder Zink, so legt man die Retorte oder Flasche auf die Stäbe *o* und verschließt die Oeffnung *i* mit einem Steine, worin ein Loch für den Hals der Retorte befindlich ist. Bei diesen Versuchen ist es besonders gut, daß der Aschenfall im Keller ist, weil dadurch die Hitze sich weniger in dem Raume, worin man arbeitet, verbreitet, und weder beschwerlich noch hinderlich wird. Sollte der Gang irgend einer Operation erfordern, daß die Hitze schnell vermindert wird oder aufhört, so zieht man die Stange *p* heraus; der Rost fällt dann nieder, und die brennenden Kohlen fallen in den Keller hinunter, so daß die Operation sogleich beendet werden kann. Diese Einrichtung gewährt bei vielen Versuchen, besonders da dieser Ofen nur dazu bestimmt ist, mit größeren Mengen zu arbeiten, eine große Sicherheit.

Das Löthrohr und der Flammenofen.

Das Löthrohr. 366. Für viele Untersuchungen ist es sehr wichtig, schnell kleine Quantitäten bis zu einer etwas hohen Temperatur erhitzen zu können; dazu bedient man sich des Löthrohrs, mit welchem man einen Strom Luft in eine Flamme hineinbläst. Man kann damit die verschiedenen Versuche leicht anstellen, welche zum Erkennen der chemischen Natur der verschiedenen Substanzen dienen; die Temperatur, welche man dazu bedarf, kann man bis zur starken Weißglühhitze steigern. Man untersucht auf diese

Weise, ob die Substanzen flüchtig sind oder nicht, ob sie zersetzt werden oder nicht, welches die Produkte der Zersetzung sind, ob sie schmelzbar sind, und welche Erscheinungen sie zeigen, wenn sie mit andern Substanzen zusammen geschmolzen werden; man kann sie mit dem Löthrohre oxydiren und desoxydiren. Das Desoxydiren



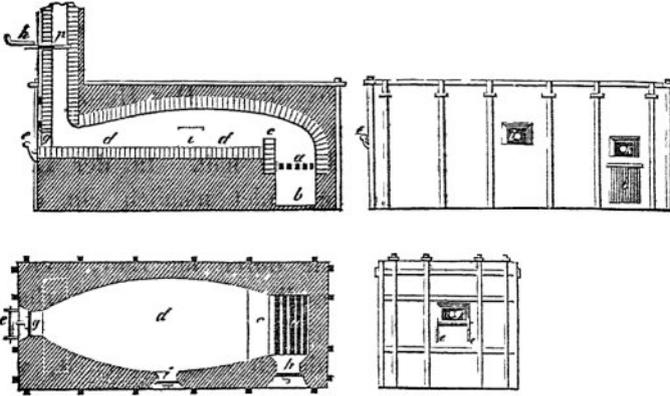
hängt von der Stelle ab, wo man sie in die Flamme hält. In der Löthrohrflamme findet nämlich ein doppeltes Verbrennen statt, im Innern der Flamme durch die Luft, welche man in dieselbe bläst, und auferhalb durch die äußere atmosphärische Luft. Zwischen diesen beiden Stellen, wo die Verbrennung geschieht, befinden sich die brennbaren Gasarten, welche eine sehr hohe Temperatur haben. Hält man in diese, also zwischen *a* und *b*, ein Oxyd, z. B. Bleioxyd oder Kupferoxyd, hinein, so verbindet sich der Sauerstoff der Oxyde mit den brennbaren Substanzen, das Metall schmilzt und erscheint mit seinen bekannten Eigenschaften; werden die Substanzen auferhalb *b* gehalten, so werden sie stark erhitzt, und verbinden sich, wenn sie oxydirt werden können, mit dem Sauerstoff der Luft, welcher mit ihnen in Berührung kommt.

367. Was in der Löthrohrflamme im Kleinen geschieht, geschieht im Grofsen im Flammenofen. Je nach-

Der
Flammenofen.

dem die Flamme des Brennmaterials, welche durch den Flammenofen streicht, noch brennbare Substanzen, oder schon Ueberschufs an Sauerstoffgas enthält, wirkt sie desoxydierend oder oxydierend. Da man im Flammenofen grofse Massen behandeln kann, so ist er für viele chemische Operationen, welche im Grofsen angestellt werden, unentbehrlich. Auf den Rost *a* legt man durch die Oeffnung *k* das Brennmaterial, wozu durch die Oeffnung *b* die Luft hinzutreten kann. Die Gasarten, welche

bei der Verbrennung fortgehen, können nur durch den Schornstein *p* entweichen; sie sind daher gezwungen, über



den Heerd des Flammenofens *dd* zu streichen. Der Feuerraum ist durch eine Reihe Steine *c*, welche man die Brücke nennt, von dem Schmelzraume *dd* getrennt. Durch den Schieber *h* kann man den Schornstein mehr oder weniger verschließen, und so den Zug reguliren. Auf den Heerd *dd* trägt man die Substanzen, welche man dem Feuer aussetzen will, durch die Oeffnung *i* ein. Bei *g* ist eine Oeffnung, durch die man eine Stange in den Ofen hineinschieben kann, welche mittelst einer Rolle *e*, worauf dieselbe ruht, sich leicht bewegen läßt, um die Masse im Ofen herumzurühren und nach beendeter Operation herauszuholen. Hat man die Masse eingetragen, so verschließt man die Oeffnung *ikg* dicht, und öffnet sie nur, wenn man neues Brennmaterial aufzuschütten oder herumzurühren hat; um dieses schnell vornehmen zu können, verschließt man die Löcher mit Einsätzen von Eisenblech, welche inwendig mit Charmotte  ausgefüttert sind, und woran auferhalb, fast in der Mitte, ein hohler Kegel von Eisenblech angebracht ist, in den man eine Stange hineinstecken kann. Sind die Dimensionen des Ofens so, wie die der Zeichnung,

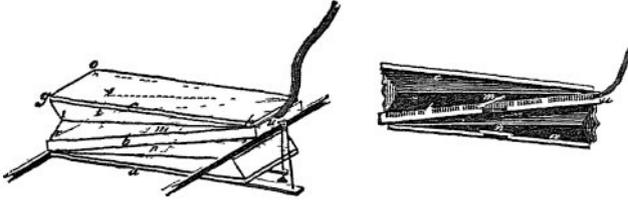
so kann der Ofen zum Glühen von Gemengen, welche man auf einander wirken lassen will, z. B. zur Darstellung des kohlen-sauren Natrons (Soda), und vorzüglich zum Rösten von Erzen (wobei man die Verbindung des Schwefels und des Arseniks mit dem Sauerstoff der Luft bezweckt) angewandt werden. Will man mit einem Flammenofen desoxydiren, so muß man den Rost sehr vergrößern, so daß viel mehr Brennmaterial heraufgeht, und den Schmelzraum verkürzen. Man kann diese Verhältnisse so verändern, daß selbst oben aus einem hohen Schornsteine noch eine stark rufsende Flamme herausschlägt, welche also noch viel brennbare Substanzen enthält. Bei wichtigen Schmelzprocessen werde ich hin und wieder die dazu nöthigen Flammenöfen, von denen ich jetzt nur die allgemeine Theorie erwähnt habe, anführen.

Gebälseofen.

368. Um eine sehr hohe Temperatur zu erreichen, treibt man die Luft, durch eine besondere Vorrichtung, (Blasebälge, Gebälse) in die brennenden Substanzen hinein. Je nachdem man verschiedene Substanzen zu schmelzen hat, sind die Vorrichtungen verschieden. Beim Blei, Kupfer, Zinn und Eisen werde ich die Gebälse und Oefen beschreiben, durch welche man die hohe Temperatur, die zur Darstellung dieser Metalle nothwendig ist, erreicht. Im gewöhnlichen Leben, in den Schmieden z. B., wendet man Blasebälge an, die nur unbedeutend von denen, deren man sich in den chemischen Laboratorien bedient, verschieden sind; diese sind außerdem sorgfältiger und aus besseren Materialien verfertigt. Sie bestehen aus drei Holzplatten von gleicher Größe, von welcher zugleich die des Blasebalgs abhängt. Der Blasebalg, welcher zur Glasbläserlampe angewandt wird, hat eine Länge von 2 Fufs, und eine Breite von 1 Fufs; zu einem starken Schmelzfeuer muß er aber eine Länge von 5 bis 6 Fufs,

Das
gewöhnliche
Gebälse.

und eine Breite von $2\frac{1}{2}$ Fufs haben. Die oberste Platte *c* ist mit der mittleren *b*, und diese mit der unteren *a*

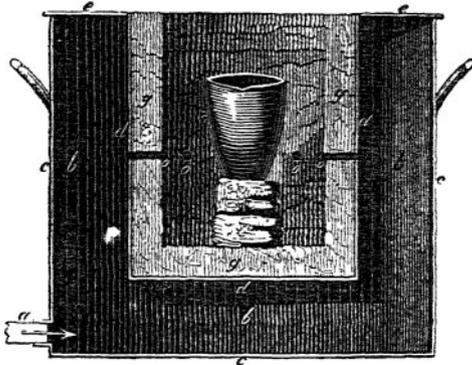


durch sechs dünne Bretter verbunden, und zwar so, daß da, wo diese einander und die Platten berühren, sehr feines Leder herüber geleimt ist. Vier von diesen Brettern sind ganz gleich und bilden Dreiecke *hig*; zwei andere sind einander gleichfalls gleich und bilden Vierecke *giso*. Die Ecke bei *i*, sowohl bei den Dreiecken als den Vierecken, ist so stumpf, daß die dreieckigen und viereckigen Bretter zugleich an die Platten angelegt werden können, ohne daß sie sich berühren. Die mittlere Platte *b* und die untere *a* haben Klappen, *n* und *m*, welche sich sehr leicht öffnen, und, damit sie gut schließen, unten mit Tuch belegt sind. Die mittlere Platte ist rund herum mit einem Rahmen eingefasst und an beiden Enden an zwei Querstangen befestigt, welche, je nachdem man den Blasebalg anwenden will, unten an einen Tisch, oder bei größeren Blasebälgen an ein besonderes Gestelle festgemacht werden. Die obere Platte beschwert man mit Gewichten, je nachdem man einen starken Wind geben will. An der untern Platte ist unten ein Gewicht, welches die Platte herunterzieht. Durch einen Strick, welcher über die Rolle *u* geht, kann man die Platte in die Höhe ziehen, indem man bei kleinen Bälgen den Strick mit einem Tritt in Verbindung bringt, bei größeren ihn mit einer Handhabe oder einem Steigbügel versieht, um mit der Hand oder dem ganzen Gewicht des Körpers, indem man in den Steigbügel hineintritt, die Platte in die Höhe zu ziehen. Zieht man die Platte *a*

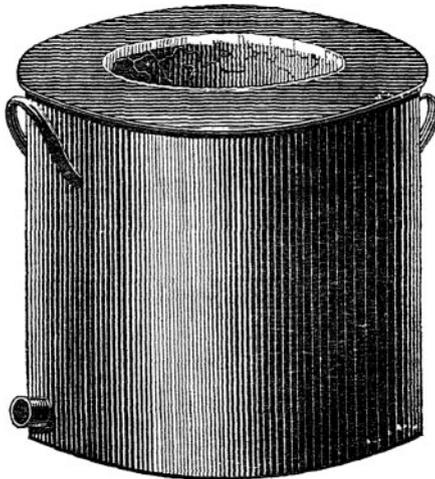
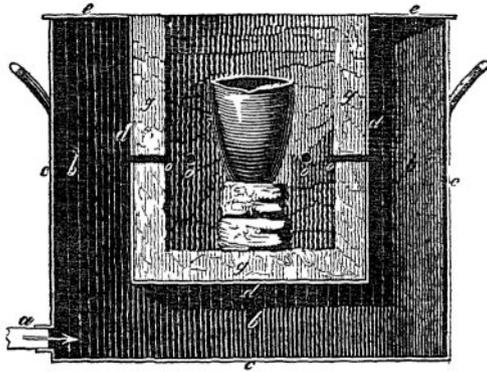
in die Höhe, so befindet sich die Luft zwischen dieser und der Platte *b* in zusammengedrücktem Zustande, die Klappe *m* wird gehoben, und die Luft strömt zwischen die mittlere und die obere Platte, welche dadurch in die Höhe gehoben wird. Läßt man die untere Platte wieder heruntersinken, so schließt sich sogleich die Klappe *m* durch ihre Schwere, und die Klappe *n* wird geöffnet; die atmosphärische Luft strömt dann zwischen die untere und mittlere Platte hinein. Hebt man die Platte wieder in die Höhe, so preßt man neue Quantitäten Luft zwischen die oberen beiden Platten. In dem Rahmen der mittleren Platte befindet sich ein Loch *u*, in welches ein Schlauch oder ein Rohr, wozu man gewöhnlich ein kupfernes nimmt, hineingesteckt wird. Durch dieses Loch, welches man auch, wenn es für den Gebrauch bequemer ist, am entgegengesetzten Ende zwischen *rt* anbringen kann, strömt in das Rohr die Luft hinein, welche man durch Verlängerung des Rohres hinleiten kann, wohin man will; wobei man sich aber zu hüten hat, daß man das Rohr nicht in einen rechten Winkel biegt, damit der Wind sich nicht stößt. Durch eine zu lange Leitung verliert der Wind immer etwas an Stärke.

369. Die höchste Temperatur erhält man in einem Ofen, wenn man von verschiedenen Punkten Luft in die

Der
Gebläseofen.



Mitte desselben hineinbläst. Man erreicht dieses am besten, wenn man zwei Cylinder *ccc* und *ddd* von Eisenblech, wovon jeder unten mit einem Boden versehen ist, so in einander setzt, dafs der innere Cylinder unten eben



so weit als an den Seiten von dem äusseren absteht und beide luftdicht mit einander verbindet. Durch den inneren Cylinder, welcher mit feuerfestem Thone (Charotte) *ggg* ausgefüllt werden muß, so wie durch den

Thonbeschlag, gehen 8 Löcher, welche in derselben Höhe vom Boden angebracht werden müssen. In der Mitte steht auf einem Stein ein grösserer oder mehrere kleinere Tiegel, welche man erhitzen will. In das Rohr *a* wird ein Rohr gesteckt, welches mit einem Blasebalg in Verbindung steht. Die Luft wird alsdann in den Raum *b* hineingeprefst, dringt durch die Löcher *o* in den Schmelzraum, und erzeugt darin eine solche Hitze, daß man, wenn der Ofen nach diesem Maafsstabe 1 Fufs Rhein. ausgeführt ist, in 20 Minuten $\frac{1}{2}$ Pfund Feldspath in demselben zum vollständigen Fluß bringen kann. Eisen und andere schwer schmelzbare Substanzen schmilzt man darin mit Leichtigkeit. Es ist wichtig, daß die Kohlen alle von einer bestimmten Gröfse, z. B. von der eines Cubik-Zolls, sind. Man erreicht dies leicht, wenn man sie ungefähr bis zur bestimmten Gröfse zerschlägt, und dann durch zwei Siebe siebt; das erste, welches Löcher von einem Quadrat-Zoll hat, läßt die zu großen Stücke zurück; das zweite, welches kleinere Löcher hat, läßt nur die zu kleinen Kohlen durch, und die brauchbaren bleiben zurück. Will man Coaks statt der Holzkohlen anwenden, so muß man nur solche nehmen, die wenig Asche geben. Als Tiegel wendet man gewöhnlich hessische an; bei Versuchen aber, die eine sehr hohe Temperatur erfordern, werden diese weich und fangen an zu schmelzen. Eben so widerstehen auch Graphittiegel, oder Tiegel von anderen schwer schmelzbaren Massen, der stärksten Hitze dieses Ofens nicht, so daß man darin eine höhere Temperatur erhält, als die aus den bis jetzt bekannten Thonsorten verfertigten Schmelztiegel ertragen.

Die chemische Verwandtschaftskraft.

Aus den Erscheinungen, welche die chemische Verwandtschaftskraft hervorbringt, schliessen wir auf die Natur dieser Kraft. Die Erscheinungen zerfallen in zwei Klassen; in die erste gehören diejenigen, welche stattfinden, indem die Verbindung geschieht; in die zweite diejenigen, welche durch die Eigenschaften der gebildeten Verbindung hervorgebracht werden.

370. Die chemische Verwandtschaftskraft wird nur thätig, wenn die Substanzen, welche man verbinden will, mit einander in unmittelbare Berührung gebracht werden; gewöhnliche Bedingung ist daher, dafs die Substanz flüssig oder gasförmig sein mufs, oder dafs wenigstens die gebildete Verbindung flüssig oder gasförmig ist, damit durch diese nie die unmittelbare Berührung gehindert wird. In vielen Fällen ist zur Verbindung von Substanzen, welche selbst eine grofse Verwandtschaft zu einander haben, eine erhöhte Temperatur oder eine Contactsubstanz nothwendig, wodurch die chemische Verwandtschaftskraft nicht erhöht wird, wodurch aber, auf eine uns noch nicht hinreichend erklärbare Weise, eine Ursache, welche die chemische Verbindung verhindert, aufgehoben wird.

Wenn kann eine chemische Verbindung sich bilden?

371. Flüssigkeiten bringen durch ihre Auflösungskraft gleichfalls chemische Zerlegungen hervor. Löst man das saure schwefelsaure Kali, welches zwischen dem neutralen und doppelt schwefelsauren Kali steht, in so viel

Chemische Verbindungen, getrennt durch das Lösungsvermögen,

warmem Wasser auf, dafs die Auflösung nicht ganz concentrirt ist, so krystallisirt aus der Auflösung neutrales schwefelsaures Kali heraus, und doppelt schwefelsaures Kali bleibt aufgelöst zurück. Jodichtsaures Natron wird durch eine geringe Menge Wasser in jodsaures Natron und in Jodnatrium zerlegt, weil die letztere Verbindung viel löslicher in Wasser als die erste ist; Alkohol, worin das jodsaure Natron unlöslich ist, bewirkt diese Zerlegung noch leichter. Saures schwefelsaures Kali mit Alkohol behandelt, giebt neutrales schwefelsaures Kali, indem die Schwefelsäure sich in Alkohol, worin dieses Salz unlöslich ist, auflöst.

durch Krystallisationskraft,

372. Auch beim Festwerden einer flüssigen chemischen Verbindung kann eine chemische Zerlegung stattfinden; die Anziehung der einzelnen Theile (Cohäsionskraft) des einen Bestandtheils gegen einander kann dabei so vermehrt werden, dafs sie die schwache chemische Verwandtschaftskraft desselben zu dem anderen Bestandtheil überwindet. Dieser seltene Fall scheint bei der Bildung des grauen Roheisens vorzukommen; ich werde bei dieser Substanz diese Erscheinung weitläufiger anführen.

durch Verdunstungskraft.

373. Im Allgemeinen sind die Fälle, in denen durch das Auflösungsvermögen oder die Cohäsionskraft chemische Verwandtschaften aufgehoben werden, sehr selten; häufiger wird eine chemische Zersetzung durch die Kraft gebildet, mit welcher ein Bestandtheil Gasform annimmt. Schwefelsaures Natron krystallisirt bei der gewöhnlichen Temperatur mit 56 p.C. Wasser, womit es chemisch verbunden ist; der trocknen Luft ausgesetzt, wird es bald weifs und zerfällt zuletzt zu einem Pulver, indem es Wasser verliert. Die Kraft also, womit das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ist hinreichend, diese chemische Verwandtschaft aufzuheben; eine Erscheinung, welche sich bei allen fatescirenden Salzen wiederholt. Steigt diese Verdunstungskraft, so können natürlich da-

durch auch stärkere Verwandtschaften, als die des Krystallisationswassers zu einem Salze, aufgehoben werden. Kohlensaure Kalkerde, in einem offenen Gefäß erhitzt, zersetzt sich, und ihre Kohlensäure entweicht; in einem verschlossenen Gefäß aber kann sie erhitzt werden, bis sie schmilzt. Die Kraft folglich, womit die Kohlensäure Gasform annimmt, ist die Ursache der Zersetzung. Je größer die Kraft ist, womit ein Körper Gasform annimmt, um so stärker können auch die chemischen Verwandtschaften desselben sein, welche diese Kraft aufzuheben vermag. Die Kohlensäure bedarf, um bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig zu bleiben, einen Druck von mehr als 40 Atmosphären; das Wasser dagegen nur einen Druck von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre. Folglich ist die Kraft, womit die Kohlensäure aus ihren Verbindungen sich auszuschneiden strebt, um Gasform anzunehmen, mehr als 2400 Mal größer, als die, welche die Ausscheidung des Wassers bewirkt. Es ist daher natürlich, daß wir viele Verbindungen von Wasser mit Basen erhalten können, wofür wir keine entsprechende kohlen-saure Verbindungen darzustellen im Stande sind. Obgleich die Kohlensäure eine viel größere Verwandtschaft zu den Basen hat, als das Wasser, so kann man keine Verbindungen des Eisenoxyds, der Thonerde und anderer Basen mit Kohlensäure darstellen; die Verbindung dagegen dieser Substanzen mit Wasser erhält man jedes Mal, wenn man sie aus ihren in Wasser gelösten Verbindungen durch stärkere Basen fällt.

374. Bei der Aufhebung chemischer Verwandtschaften durch eine erhöhte Temperatur, bei welcher ein Bestandtheil der chemischen Verbindung flüchtig wird, wirkt diese Verdunstungskraft zugleich mit der Wärme, welche die Verwandtschaft der Bestandtheile zu einander vermindert. Kochsalz krystallisirt bei -10° mit 38 p. C. Wasser; bis zur gewöhnlichen Temperatur erwärmt, giebt es selbst unter Wasser dieses Wasser ab. Schwefelsäures

durch
Wärme,

Natron krystallisirt bei einer Temperatur über 33° aus der wässrigen Auflösung wasserfrei heraus; Kupferoxydhydrat und andere Hydrate (Verbindungen von Wasser mit Metalloxyden) verlieren, unter Wasser erwärmt, ihr Wasser, und viele andere schwache chemische Verbindungen werden, ohne dafs die Verdunstungskraft, oder irgend eine andere dabei wirksam ist, durch erhöhte Temperatur zerlegt. Im Allgemeinen wird die chemische Verwandtschaftskraft durch erhöhte Temperatur geschwächt. Wie mit dieser Zerlegung durch erhöhte Temperatur die Zerlegung der, selbst durch die stärkste Verwandtschaft vereinigten Substanzen durch Electricität zusammenhängt, ist bisher nur durch Muthmäsungen zu erklären möglich gewesen, welche ich, wie die Versuche selbst, im physikalischen Theile dieses Lehrbuches anführen werde. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs, wenn wir chemische Verbindungen der Einwirkung der erregten Electricität aussetzen, diese auf die Bestandtheile derselben so einwirkt, dafs sie sich von einander trennen; also, da die chemische Verwandtschaftskraft eine anziehende ist, sie vermöge dieser Einwirkung den Bestandtheilen eine zurückstofsende Kraft mittheilt, welche jene überwindet.

gleichfalls
durch
Electricität.

Durch die
Wärme wird
die
Verbindung
befördert.

Die
Leichtigkeit,
womit sich
Körper ver-
binden, hängt
nicht von ihrer
Verwandts-
schaft ab.

375. Ganz verschieden von dieser Erscheinung, dafs nämlich durch erhöhte Temperatur die Verwandtschaft vermindert werde, ist die Thatsache, von welcher schon so viele Beispiele angeführt worden sind, dafs durch eine erhöhte Temperatur die chemische Verbindung vieler Substanzen bewirkt werde. Ich habe schon früher angeführt, dafs die Temperatur, welche die Körper bedürfen, um sich chemisch mit einander zu verbinden, nicht von ihrer Verwandtschaft abhängig sei, dafs z. B. Stickstoffoxyd, obgleich es eine sehr schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, sich damit verbindet, während schwefelichte Säure oder Wasserstoff, obgleich ihre Verwandtschaften viel gröfser zum Sauerstoff sind, bei der gewöhnlichen Temperatur damit keine Verbindungen eingehen. Bei

diesen Substanzen muß daher irgend eine Ursache, welche uns noch unbekannt ist, die chemische Verbindung verhindern; diese Ursache wird durch eine erhöhte Temperatur aufgehoben, so daß, wenn Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bis zur starken Rothglühhitze erhitzt werden, sie sich mit einander verbinden, obgleich ihre Verwandtschaft zu einander viel schwächer, als bei der gewöhnlichen Temperatur sein mag.

Auf dieselbe Weise, wie die Wärme, wirken verschiedene Substanzen, welche mit den Körpern, die sie zersetzen oder verbinden, in unmittelbare Berührung kommen müssen. Das Platina ist für die Theorie dieser Erscheinung bei weitem am wichtigsten gewesen, und zwar ist die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs mittelst desselben die auffallendste Erscheinung. Daß nur, wenn eine unmittelbare Berührung statt findet, die Verbindung eintritt, sieht man daraus, daß bei dem unmerklichsten Ueberzug ein Platinablättchen diese Eigenschaft nicht mehr besitzt, und hieraus folgt auch, daß die Verbindung, wenn die Temperatur nicht so hoch steigt, daß das Gemenge sich dadurch verbinden kann, so vor sich geht, daß nur die Theile von Wasserstoff und Sauerstoff, welche am Platina liegen, sich verbinden, daß, wenn die Verbindung statt gefunden hat, in ihre Stelle andere Theile treten, und in deren, wenn sie Wasser gebildet haben, wiederum andere, so daß alle Theile, welche sich verbunden haben, in unmittelbarer Berührung mit dem Platina gewesen sind. Je größer die Oberfläche des Platina's ist, um so viel mehr Theile kommen auf einmal mit dem Platina in Berührung, und um so rascher geht die Verbindung vor sich; je poröser demnach das Platina ist, um so wirksamer ist es. Andere Substanzen, welche, was das specifische Gewicht anbelangt, dem Platina nahe stehen, z. B. Gold, zeigen diese Erscheinung nicht so wie das Platina; ja Substanzen, welche man noch poröser, also mit einer größeren Oberfläche, darstellen kann,

Verbindung,
bewirkt durch
Contactsub-
stanz,

durch Platina.

wie das Platina, z. B. Kalkerde, Magnesia, und die außerdem noch eine Verwandtschaft zu dem sich zu bildenden Wasser haben, besitzen diese Eigenschaften durchaus nicht. Es folgt daraus, daß das Platina auf eine eigenthümliche Weise in einem Grade verhältnißmäßig zu ähnlichen Körpern einwirke, daß wir diese Einwirkungen nicht von den bekannten Eigenschaften desselben, so wie der übrigen, ähnlich wirkenden Substanzen ableiten können; und daß durch diese Einwirkung die Substanzen, welche sich mit einander verbinden, in denselben Zustand versetzt werden, welcher durch eine erhöhte Temperatur hervorgebracht wird. Ich habe schon früher angeführt, wie auf ähnliche Weise chemische Zersetzungen bewirkt werden, wie das poröse Platina und andere Metalle und Metalloxyde das Wassersuperoxyd zersetzen, wie das Platina Alkohol und Sauerstoff zu Essigsäure verbindet, wie ein Ferment die Stelle des Platina's vertritt, und wie ein Ferment auf ganz ähnliche Weise das Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol bewirkt. In der Essigsäure, welche auf diese Weise gebildet, und in den meisten Verbindungen, welche im thierischen und vegetabilischen Organismus gebildet werden, sind die Elemente durch eine innige Verwandtschaft mit einander verbunden; der Sauerstoff ist darin in der Regel inniger gebunden als im Wasser. Verbindungen, welche so innig sind, entwickeln bei ihrer Bildung eine hohe Temperatur, denn je inniger die Verbindung, um so höher ist die Temperatur, welche bei ihrer Bildung entsteht, und doch werden diese Verbindungen bei einer wenig erhöhten Temperatur zerlegt, einige schon wenige Grade über dem Kochpunkte des Wassers. Entstehen aber solche Verbindungen durch eine Contactsubstanz, so bilden sie sich mitten in einer Flüssigkeit und in Berührung mit Körpern, wodurch die Wärme, welche frei wird, sogleich abgeleitet werden kann *), und es erklärt uns

Innige Verbindungen durch Contactsubstanzen

können bei niedrigerer Temperatur sich bilden.

*) So kann z. B. die höchste Schwefelungsstufe des Zinns, das

dieses, wie die Contactsubstanz die Bildung inniger Verbindungen, welche wir in Pflanzen und Thieren veranlassen, bewirkt. Um sich eine richtige Vorstellung von der Rolle, welche die Wärme bei diesen Erscheinungen spielt, machen zu können, ist jedoch eine Erörterung über die Natur der Wärme und ihr Verhältniß zur Materie nothwendig; ich werde auf diesen Gegenstand bei der Lehre von der Wärme weitläufig zurückkommen.

376. Bei der Zersetzung und Bildung der chemischen Verbindungen im Pflanzen- und thierischen Organismus, bei der Verdauung und den Veränderungen der assimilirten Substanzen, beim Keimen und der Entwicklung der verschiedenen Theile der Pflanzen sind es hauptsächlich die Contactsubstanzen, welche bei einer gewöhnlich in engen Grenzen eingeschlossenen Temperatur wirksam sind, und es ist die Lehre von den Bildungen durch Contact die Grundlage für die eigentliche organische Chemie. So wie ich auch schon angeführt habe, dafs die Umänderung des Amidons in Zucker, das Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, die Bildung der Essigsäure aus Alkohol und Sauerstoff, und die Bildung des kohlensauren Ammoniaks aus Harnstoff und Wasser bei der fauligen Gährung durch Contactsubstanz bewirkt wird. Diese Erscheinungen sind zwar in den letzteren Jahren viel gründlicher studirt, als vorher, aus ihrem Studium läfst sich aber noch eine grofse Ausbeute von neuen Thatsachen erwarten, in so fern sie ein neues Hülfsmittel der chemischen Zerlegung sind, welches für viele chemische Verbindungen eben so wichtig werden kann, wie die Electricität es geworden ist. Mit Recht hat man da-

Contactsub-
stanz, thätig in
den Pflanzen
und Thieren.

Mussivgold, nur gebildet werden, wenn man Schwefel und Zinn mit einem Körper, Salmiak nämlich, versetzt, welcher einen Theil der Wärme, die sich bei der Verbindung des Zinns mit dem Schwefel bildet, wegnimmt, da sonst durch die Verbindung des Schwefels und Zinns so viel Wärme gebildet wird, dafs eine Temperatur dadurch entsteht, bei welcher das Mussivgold zerlegt wird, und man nur die niedrigere Stufe erhält.

her dieser Art der Zerlegung einen eigenen Namen gegeben, und sie Dialysis genannt.

Wie Wärme
und Contact-
substanzen
wirken, ist
unbekannt

Zwischen der Wirkung, welche die Wärme ausübt, und der Contactsubstanz, findet also offenbar ein Zusammenhang statt; worin aber diese Wirkung besteht, läßt sich noch nicht angeben, wir können uns im Allgemeinen nur so ausdrücken: daß eine uns unbekannt Ursache, welche verhindert, daß Substanzen, die eine chemische Verwandtschaft zu einander haben, sich verbinden, sowohl durch erhöhte Temperatur, als durch eine Contactsubstanz aufgehoben werde.

Bei jeder chemischen Verbindung, sowohl von einfachen als von zusammengesetzten Substanzen, findet Entwicklung von Wärme, Magnetismus und Electricität, und, wenn die Wärme hoch genug ist, von Licht statt.

Charactere
einer
chemischen
Verbindung.

377. In der gebildeten chemischen Verbindung sind die darin enthaltenen Substanzen stets nach einem bestimmten Verhältnisse vereinigt, und so innig, daß man mit dem schärfsten Microscope, oder mit irgend einem anderen Instrumente, die einzelnen Theile nicht erkennen noch trennen kann. Die chemischen Verbindungen können nur mit mechanischen Gemengen oder Verbindungen durch Anziehung auf kleine Entfernungen verwechselt werden; man unterscheidet sie von diesen dadurch, daß diese sich durch mechanische Mittel trennen, oder durch Substanzen aufheben lassen, welche eine überwiegende Anziehung, auf kleine Entfernungen, auf eine oder einige Substanzen der Verbindung ausüben. Wie selten und unter welchen Umständen eine solche Anziehung die chemische Verwandtschaftskraft aufzuheben im Stande ist, habe ich schon (s. 370.) angeführt, und alsdann ist die Verbindung dadurch als eine chemische nachzuweisen, daß sie krystallisirt, oder daß sie nach einem bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt ist, oder sich mit anderen Substanzen zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigt (unterschwefelichte Säure). Von den krystallisir-

ten Verbindungen sind nur die zusammenkrystallisirten isomorphen Substanzen (Substanzen von gleicher Krystallform) keine chemische Verbindungen, aber diese sind auch nicht nach einem bestimmten Verhältnisse unter einander verbunden.

Die verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen.

378. Die zusammengesetzten Substanzen erhalten wir, indem wir theils die Umstände, unter welchen sie sich bilden können, d. h. unter denen die chemische Verwandtschaftskraft wirksam werden kann, selbst herbeiführen; theils werden sie durch den Lebensproceß in Pflanzen und Thieren herbeigeführt; theils fanden diese Umstände bei der Bildung der Mineralien statt, bei den Veränderungen nämlich, welche die Erdoberfläche erlitt; stets ist es aber dieselbe Kraft, und stets sind diese Verbindungen nach denselben allgemeinen Gesetzen gebildet und zusammengesetzt. Sehr viele Verbindungen werden sowohl in den Pflanzen und Thieren, als willkürlich durch den Chemiker gebildet, wie Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure, Ammoniak und verschiedene Salze; bei manchen ist es dem Scharfsinn desselben noch überlassen, die Bedingungen, unter welchen er sie darstellen kann, aufzusuchen.

Wie werden chemische Verbindungen gebildet?

379. Als allgemeine Regel kann man aufstellen, daß sich die einfachen Substanzen zuerst unter einander, und dann die gebildeten Verbindungen wieder unter sich vereinigen lassen. Und zwar verbindet sich ein einfacher Körper gewöhnlich nur mit einem anderen einfachen: Stickstoff mit Sauerstoff zu Salpetersäure, Antimon mit Schwefel, Natrium mit Schwefel oder mit Sauerstoff. Cyan, welches aus Stickstoff und Kohlenstoff besteht, und einige wenige andere zusammengesetzte Substanzen, verhalten sich in ihren Verbindungen dem Schwefel ähnlich, also wie einfache Substanzen; und solche Substan-

Ein einfacher Körper verbindet sich mit einem andern.

zen, besonders das Cyan, liefern eine große Anzahl von Verbindungen. Die Verbindung des Chlors und Broms mit Wasser, des Jods mit Amidon, sind ganz einzeln stehende Fälle.

Vereinigen
sich 3 und 4
einfache Kör-
per mit
einander?

Nur bei den chemischen Verbindungen, welche unter Mitwirkung des Lebensprocesses sich bilden, oder durch die Zersetzung derselben hervorgebracht werden, kommen vorzugsweise Verbindungen vor, welche nach der Elementar-Analyse aus drei und vier einfachen Körpern zu bestehen scheinen. Von dem größten Theile dieser Verbindungen hat man bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit ermitteln können, ob sie aus zwei zusammengesetzten, oder in einigen Fällen sogar aus drei Verbindungen bestehen, oder ob die drei oder vier einfachen Substanzen gleichmäfsig mit einander verbunden sind. Viele Beispiele sind schon früher angeführt worden, aus welchen hervorgeht, dafs diese Verbindungen durch andere, in welchen zwei einfache Körper mit einander vereinigt sind, gebildet werden. So besteht der Untersuchung nach die Benzoësäure aus 14 M. Kohlenstoffgas, 12 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas; sie läfst sich, mit Kalkerde erhitzt (s. 123.), in 1 M. Kohlensäuregas und 1 M. Benzingas zerlegen. Bei vielen Substanzen, bei deren Untersuchung man diese Betrachtungsweise verfolgt hat, ist es gelungen, eine solche einfache Zusammensetzung aufzufinden, und wir dürfen mit Recht erwarten, dafs sie auch bei den übrigen Verbindungen noch aufgefunden werde. Diese Betrachtungsweise ist deswegen von großer Wichtigkeit, weil dadurch nicht allein viele einzeln stehende Verbindungen an einander gereiht werden können, sondern sich auch daraus über ihre Entstehung und Veränderung in einander Schlüsse machen lassen.

Verbindungen
von gleicher
Zusammen-
setzung und

380. Bei dieser Betrachtungsweise ist besonders eine Erscheinung zu berücksichtigen, wovon ich schon früher mehrere Beispiele angeführt habe, dafs nämlich

dieselben Substanzen sich in denselben Verhältnissen, dem Gewichte nach, zu zwei oder drei Verbindungen vereinigen können, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten ganz von einander verschieden sind, und bei denen es sich mit Bestimmtheit nachweisen läßt, daß diese Verschiedenheit davon herührt, daß in der einen eine innigere Verbindung der Bestandtheile statt gefunden hat, als in der anderen. Setzt man zu einer Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron eine Alaunauflösung hinzu, so erhält man eine kieselsaure Verbindung als Niederschlag, indem in der Flüssigkeit schwefelsaures Kali oder Natron zurückbleibt. Dieser Niederschlag läßt sich durch die gewöhnlichen Säuren, z. B. durch Salpetersäure, leicht zersetzen; erhitzt man ihn bis zum Schmelzen, so wird er von den stärksten Säuren, z. B. von Schwefelsäure, nicht angegriffen. In vielen Fällen kann man nachweisen, daß bei dem Uebergang aus der losen Verbindung in die innigere eine Entwicklung von Wärme und Licht statt findet, wie dieses z. B. beim antimonsauren Kupferoxyd der Fall ist. Besonders schön sieht man diese Erscheinung, wenn man den Gadolinit, ein Mineral, in einem Rohre so erhitzt, daß weder die Luft Zutritt hat, noch eine Gasart entweichen kann. Beim Uebergang der phosphorsauren Magnesia in die pyrophosphorsaure findet dieses gleichfalls statt. Auf ähnliche Weise, wie durch die Temperatur, können in den Pflanzen und Thieren, und bei der Zersetzung ihrer chemischen Verbindungen, durch Contactsubstanzen und andere Umstände, bald innigere, bald losere Verbindungen derselben Bestandtheile gebildet werden. Es bietet uns diese Betrachtungsweise ein Hülfsmittel dar, die complicirte Zusammensetzung und Zerlegung der organischen Verbindungen auf eine einfache Weise zu erklären. Wir dürfen alsdann annehmen, daß z. B. das Wasser theils lose Verbindungen eingeht, aus denen es sich leicht austreiben läßt, welche

ungleicher
Innigkeit.

den, auf nassem Wege gebildeten, kieselsauren Verbindungen zu vergleichen sind, theils aber auch innigere Verbindungen eingeht, welche man mit den geglühten kieselsauren Verbindungen vergleichen kann; den Alkohol und Aether würden wir als eine solche innigere Verbindung anzusehen haben. Auf ähnliche Weise kann man die Aetherarten als innige Verbindungen von Kohlenwasserstoff oder Aether mit Säuren, den Traubenzucker als eine innige Verbindung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser ansehen, so daß der Kohlenwasserstoff alsdann nur solche innige Verbindungen liefern würde.

Ein einfacher Körper verbindet sich, wenige seltene Fälle ausgenommen, wovon ich einige angeführt habe, nicht mit zusammengesetzten Substanzen; so verbindet sich z. B. kein Metall mit einer Säure. Die Verbindungen aus zwei einfachen Körpern oder einem einfachen Körper mit dem Cyan, oder diesem ähnlichen Substanzen, kann man Verbindungen erster Ordnung nennen. Verbindungen zweiter Ordnung kann man die Verbindungen der ersten Ordnung unter einander nennen; auch diese verbinden sich so, daß eine Substanz sich in der Regel mit einer anderen vereinigt. So verbinden sich Sauerstoff-, Schwefel-, Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Fluor- und Wasserstoffverbindungen unter einander. Die Wasserstoffverbindungen vereinigen sich häufig mit den anderen, die übrigen in der Regel nur unter sich, wie Sauerstoffverbindungen mit Sauerstoffverbindungen, die Schwefelverbindungen mit Schwefelverbindungen, und bilden die sogenannten Sauerstoff- und Schwefelsalze; selten verbindet sich eine Sauerstoffverbindung mit einer Schwefel- oder Chlorverbindung, wie Antimonoxyd mit Schwefelantimon oder mit Chlorantimon. Verbindungen von drei zusammengesetzten Substanzen unter einander sind seltene und ungewöhnliche Fälle. Verbindungen dritter Ordnung kann man die Verbindungen der zwei-

Chemische
Verbindungen
erster
Ordnung,

zweiter
Ordnung,

dritter
Ordnung,

ten Ordnung unter einander, oder die der zweiten mit der ersten nennen. Sauerstoffsalze verbinden sich unter einander und bilden die sogenannten Doppelsalze, z. B. schwefelsaure Magnesia mit schwefelsaurem Kali; äußerst selten tritt der Fall ein, daß in einer solchen Verbindung zwei verschiedene Säuren vorkommen. Eine Verbindung zweiter Ordnung kommt häufig mit Wasser verbunden vor. Eine solche Verbindung ist z. B. der Gyps, welcher aus schwefelsaurer Kalkerde mit Wasser besteht, selten mit anderen Verbindungen. Die Verbindung von Cyansilber mit salpetersaurem Silber ist jedoch ein solches Beispiel; auch kann man dazu die Verbindungen des chlorwasserstoffsäuren Ammoniaks mit Chlormetallen und Metalloxyden, des cyanwasserstoffsäuren Ammoniaks mit Cyanmetallen u. s. w. rechnen. Die Verbindungen dritter Ordnung verbinden sich nur noch mit dem Wasser, und aus diesen Verbindungen kann man eine vierte Ordnung machen; zusammengesetztere Verbindungen giebt es nicht.

vierter
Ordnung.

381. Die Benennungen Salz, Basis und Säure rühren aus einer älteren Periode der Wissenschaft her; ich habe bei den Sauerstoffverbindungen vorläufig angedeutet, was man darunter versteht. Mit der Entdeckung der Wasserstoffsäure mußte die ältere Definition, wonach in einer Säure Sauerstoff enthalten war, verändert werden, und mit der Entdeckung der Schwefelsalze erweiterte sich der Begriff des Salzes noch mehr. Man könnte im Allgemeinen alle Verbindungen der zweiten Ordnung Salze nennen, dann müßte man aber als Basis Kali und Natron neben Chlorkalium und Chlornatrium stellen, welche in ihrem übrigen Verhalten die größte Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Kali und Natron, und überhaupt mit den Sauerstoffsalzen haben; deswegen hat man aus den Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanverbindungen eine eigene Klasse gemacht und sie Haloïdsalze genannt.

Was ist ein
Salz, eine
Säure, eine
Basis?

Das Gesetz der bestimmten Proportionen.

Chemische Verbindungen finden nur in bestimmten Verhältnissen statt.

382. Zu welcher Ordnung die chemischen Verbindungen auch gehören mögen, so findet man sie stets nach einem bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt; das Bleioxyd, welches sich mit den Säuren verbindet, enthält auf 100 Th. Blei 7,725 Th. Sauerstoff. Die verschiedenen Verhältnisse, bei denen sich die Körper verbinden, und wie man sie erhält, kann nur bei den Körpern selbst angeführt werden. Der Sauerstoff und das Wasser vereinigen sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit anderen Substanzen; so vereinigt sich das Mangan mit dem Sauerstoff in fünf Verhältnissen, mit dem Chlor aber nur in zwei. Säuren vereinigen sich mit Basen in der Regel nur in einem, häufig aber kommen auch Verbindungen in mehreren Verhältnissen vor; die Schwefelsäure vereinigt sich mit der Kalkerde in einem, mit dem Kali in drei verschiedenen Verhältnissen. Bei den Doppelsalzen kennt man nur bei den Mineralien verschiedene Verhältnisse, in welchen dieselben Salze sich verbinden.

Verbindung der Körper dem Maafse nach.

383. Bei den Substanzen, deren specifisches Gewicht man im gasförmigen Zustande bestimmen kann, läßt sich die Zusammensetzung und das Gesetz, wonach diese statt findet, dem Maafse und dem Gewichte nach angeben. Zuweilen kann man auch das Verhältniß angeben, in welchem im gasförmigen Zustande der Raum, welchen die Verbindung einnimmt, zu dem steht, welchen die Substanzen einnehmen, woraus sie zusammengesetzt ist. Die Verhältnisse, welche man in dieser Hinsicht bisher beobachtet hat, sind folgende:

Maafs.		Maafs.		Maafs.	
1 Stickstoffgas	mit	1 Sauerstoffgas	zu	2 Stickstoffoxydgas	Verbindungen gasförmiger Körper dem Maafse nach.
1 Chlorgas	-	1 Wasserstoffgas	-	2 Chlorwasserstoffgas	
1 Bromgas	-	1 -	-	2 Bromwasserstoffgas	
1 Jodgas	-	1 -	-	2 Jodwasserstoffgas	
1 Cyangas	-	1 -	-	2 Cyanwasserstoffgas	
1 -	-	1 Chlorgas	-	2 Chlorcyangas.	
1 Quecksilbrg.	mit	1 Chlorgas	zu	1 Quecksilberchloridgas	
1 -	-	1 Bromgas	-	1 Quecksilberbromidgas	
1 -	-	1 Jodgas	-	1 Quecksilberjodidgas.	
2 Wasserstoffg.	mit	1 Sauerstoffgas	zu	2 Wassergas	
2 Stickstoffgas	-	1 -	-	2 Stickstoffoxydulgas	
2 Quecksilbrg.	-	1 Chlorgas	-	2 Quecksilberchlorürgas	
2 -	-	1 Bromgas	-	2 Quecksilberbromürgas	
2 Sauerstoffgas	-	1 Stickstoffgas	-	2 salpetrichtes Salpetersäuregas.	
1 Stickstoffgas	mit	3 Wasserstoffgas	zu	2 Ammoniakgas.	
1 Arsenikgas	mit	3 Sauerstoffgas	zu	1 arsenichte Säure	
1 Schwefelgas	-	3 Chlorgas	-	3 Chlorschwefelgas.	
1 Schwefelgas	mit	6 Sauerstoffgas	zu	6 schwefelichter Säure	
1 -	-	6 Wasserstoffgas	-	6 Schwefelwasserstoffgas.	
1 Phosphorgas	mit	6 Wasserstoffgas	zu	4 Phosphorwasserstoffgas	
1 Arsenikgas	-	6 -	-	4 Arsenikwasserstoffgas	
1 Phosphorgas	-	6 Chlorgas	-	4 Phosphorchlorürgas	
1 Arsenikgas	-	6 -	-	4 Arsenikchlorürgas	
1 -	-	6 Jodgas	-	4 Arsenikjodgas.	
1 Schwefelgas	mit	6 Quecksilbergas	zu	9 Schwefelquecksilbergas.	
1 Schwefelgas	mit	9 Sauerstoffgas	zu	6 Schwefelsäuregas.	
1 Phosphorgas	mit	10 Chlorgas	zu	6 Phosphorchloridgas.	

Aus diesen beobachteten Verhältnissen folgt, daß der Raum, welchen eine gasförmige Verbindung von Gasen einnimmt, in einem einfachen Verhältnisse zu dem Raum steht, welchen die Gase vorher einnehmen; einfacher kann man dieses Verhältniß noch angeben, wenn man sich so ausdrückt: wenn Gase sich verbinden, so erleiden sie, jedes für sich, eine Verdünnung oder eine Verdichtung nach einem sehr einfachen Verhältnisse, und verbinden sich dann ohne Raumveränderung. Nach der

ersten Art würde man z. B. sagen: 7 M. eines Gemenges von 1 M. Phosphorgas und 6 M. Wasserstoff- oder Chlorgas verdichten sich zu 6 M., und 11 M. eines Gemenges von 1 M. Phosphorgas und 10 M. Chlorgas verdichten sich zu 6 M.; nach der zweiten: 1 M. Phosphorgas verbindet sich mit 3 M. Wasserstoff- oder Chlorgas, welche bis zur Hälfte verdichtet worden sind, zu 4 M., und 1 M. Phosphorgas mit 5 M. Chlorgas, welches vorher einen Raum von 10 M. einnahm, zu 6 M. Diese Betrachtungsweise, nach welcher die complicirten Verhältnisse, welche beim Schwefel, Phosphor, Arsenik und Quecksilber vorkommen, sich auf einfache zurückführen lassen, gewinnt theils dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs sie sich auf alle Verbindungen der angeführten Substanzen anwenden läfst, theils dadurch, dafs unsere Versuche über das Verhältnifs zwischen dem Raum, welchen die Körper, wenn sie gasförmig werden, einnehmen, und der Wärme, welche dabei gebunden wird, diese Betrachtungsweise nicht widerlegen, ja dafs es sogar einer wiederholten Untersuchung bedarf, ob nicht vielleicht — so wie bei dem Aetheringase und dem flüssigen Kohlenwasserstoffgase des Oelgases (s. 00.), bei derselben Zusammensetzung, der Raum, welchen die erstere Verbindung einnimmt, doppelt so groß ist, als der, welchen die letztere einnimmt, — auch bei den bisher unzerlegten Substanzen ein solcher Fall eintritt; obgleich man durch zahlreiche Versuche, welche man in dieser Hinsicht bei sehr verschiedenen Temperaturen angestellt hat, noch kein Beispiel dieser Art hat auffinden können. Andere Gründe für diese Betrachtungsweise werde ich am Ende dieses Abschnittes noch anführen.

Aufser den angeführten Verhältnissen, kennt man noch folgende, bei denen aber das specifische Gewicht der Verbindung nicht hat ermittelt werden können; es kann nämlich noch verbunden werden:

- 1 Maafs mit 5 Maafs (z. B. Phosphorsäure)
 2 - - 3 - (z. B. salpetrichte Säure)
 2 - - 5 - (z. B. Salpetersäure, Chlorsäure etc.)
 2 - - 7 - (z. B. Ueberchlorsäure).

Bei einer anderen Reihe kennt man das spezifische Gewicht der Verbindung und das einer von den darin enthaltenen Substanzen; so enthält:

- 1 M. Chlorzinn gas, Chlortitangas oder Chlorkieselgas 2 M. Chlor.
 1 - Antimonchlorürgas oder Chlorborgas $1\frac{1}{2}$ - -

Alle angeführten Verhältnisse sind, wie man sieht, sehr einfach; viel zusammengesetzter sind die, in welchen Kohlenstoffgas, Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickstoffgas sich verbinden. Da wir aber auch für diese, wie ich schon angeführt habe, einfachere Verhältnisse aufzufinden hoffen dürfen, so ist es besser, sie noch nicht als ausgemacht aufzuführen.

Verbindung der Körper dem Gewichte nach.

384. Man hat vergebens versucht, bei der Verbindung der einfachen Körper unter einander dem Gewichte nach ein eben so einfaches Verhältniß aufzufinden, wie man bei den gasförmigen dem Maafse nach gefunden hatte. Nur bei einigen Verbindungen trifft man auf eine, einem einfachen Verhältnisse sehr nahe Zusammensetzung; 100 Th. Sauerstoff verbinden sich z. B. mit 12,4796 Th. Wasserstoff. Bei einem Verhältnisse, wie 1:8, müßte die Wasserstoffmenge 12,5 betragen; bei anderen Verbindungen, z. B. dem Bleioxyde und anderen Metalloxyden, deren Zusammensetzung man sehr genau ermitteln kann, ist man im Stande, auf's bestimmteste zu beweisen, dafs ein einfaches Verhältniß dem Gewichte nach nicht statt findet, und dafs es nur ein Zufall zu sein scheint, wenn es irgend wo vorkommt.

Verbindung
der Körper
dem Gewichte
nach.

385. Von der größten Wichtigkeit ist es, den Grund, warum diese Zahlenverhältnisse nicht einfach sind, aufzusuchen; von den Mitteln, welche man dazu anwenden kann, will ich hier nur eins erwähnen, um zu zei-

Warum kein
einfaches Ge-
wichtserhält-
niß bei der
Verbindung

einfacher Körper statt findet, weiß man noch nicht.

gen, daß das Suchen nach diesem Grunde nicht außerhalb des Gebiets des Nachforschers liege. Die Gewichtsbestimmungen, welche wir machen, beruhen auf der Anziehung, welche zwischen der Masse der Erde und zwischen den Gewichten der abzuwiegenden Substanzen statt findet; also wenn die Gewichte z. B. aus Blei bestehen, und die abzuwiegende Substanz Schwefel wäre, auf der anziehenden Kraft der Erde und des Bleies und der Erde und des Schwefels. Würden wir aber, statt auf der Erde, die Wägung auf einem Weltkörper vornehmen, welcher z. B. aus Platina bestände, so würde nun die Anziehung des Platina's zum Blei und zum Schwefel das Gewichtsverhältniß beider bestimmen. Wenn also das Platina eine andere Anziehung gegen Blei und Schwefel ausübt, als die Masse der Erde, so würde auch das Gewichtsverhältniß von beiden Substanzen ein anderes werden, und statt daß das Blei und der Schwefel sich auf der Erde in dem Verhältniß wie 100 zu 15,54 verbinden, könnte ein ganz anderes Gewichtsverhältniß bei der Verbindung derselben Massen eintreten. Ja wenn man rein speculativ die Erscheinung betrachten wollte, so hat man auf der Erde, welche aus so heterogenen Substanzen besteht, stets ein zusammengesetztes Verhältniß bei den Gewichtsmengen einfacher Substanzen, und auf einem Weltkörper, dessen Masse einfach ist, ein einfaches zu erwarten. Könnte man beim Abwägen von Schwefel und Blei eine so große Platinamasse oberhalb, und bei einer zweiten Wägung unterhalb der Wage anbringen, daß die Anziehung des Platina's zum Schwefel und Blei merkbar würde, in Vergleich mit der Anziehung der Erde, so könnte man durch zweimaliges Wägen schon diese Thatsache ermitteln. Die Masse der Erde ist aber zu groß, um einen solchen Versuch ausführbar zu machen; doch kann man die Sonne auf ähnliche Weise, wie das Platina, benutzen, indem man um 12 Uhr Mittags und 12 Uhr Mitternachts die Wägung anstellt. Ist z. B. die An-

ziehung zwischen einer Masse Schwefel und der Sonnenmasse größer, als die Anziehung zwischen der Erdmasse und Schwefelmasse, während die Anziehung zwischen der Bleimasse und der Sonnen- und Erdmasse gleich bleibt, so wird eine Masse Schwefel, welche um Mittag eben so viel wie die Bleimasse wog, um Mitternacht mehr als die Bleimasse wiegen. Genaue Versuche, bei denen man eine Verschiedenheit von einem Milliontel bestimmen konnte, und die mit vielen Substanzen und insbesondere mit solchen angestellt wurden, welche in ihren Verbindungen die größte Gewichtsverschiedenheit zeigen, z. B. mit Platina und Wasser, mit Alkohol und Quecksilber oder Blei, haben gezeigt, daß keine Gewichtsverschiedenheit unter den angeführten Umständen statt findet, daß also entweder die Masse der Sonne in chemischer Hinsicht nicht sehr verschieden von der der Erde sei, oder daß die Schwerkraft der verschiedenartigen Materie dieselbe ist, welches auch aus anderen Thatsachen hervorgeht, — ein Gegenstand, auf welchen ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuches zurückkommen werde, — und wir demnach einen anderen Grund zur Erklärung der zusammengesetzten Verhältnisse bei den Verbindungen der Körper dem Gewichte nach aufzusuchen haben.

386. Aus der Verbindung der Körper dem Maafse nach, und aus den vielen Beispielen von Zersetzungen, welche ich früher angeführt habe, folgt, daß, wenn man einige wenige Verbindungen genau untersucht hat, man die Zusammensetzung einer großen Anzahl anderer Verbindungen, welche man vermittelst der untersuchten Verbindungen darstellt, berechnen kann. Die meisten Metalloxyde, und besonders die, deren Untersuchung von Wichtigkeit ist, werden durch Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff so zersetzt, daß, indem der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbindet, das ausgeschiedene Metall und die ausgeschiedene Sub-

Berechnung
einer Chlor-,
Brom- u. s. w.
Verbindung
aus der
Sauerstoffver-
bindung.

stanz, welche mit dem Wasserstoff verbunden war, sich vereinigen; würde auch nur eine sehr kleine Menge des Metalls oder der anderen Substanz sich nicht verbinden, so würde man es sogleich durch die gewöhnlichen Mittel entdecken können. Kennt man die Zusammensetzung der Wasserstoffverbindung, des Wassers und der Metalloxyde, so kann man die Zusammensetzung der Metallverbindung berechnen. 100 Th. Sauerstoff verbinden sich nach den genauesten Versuchen mit 12,4796 Th. Wasserstoff zu Wasser, und 12,4796 Th. Wasserstoff verbinden sich mit 442,650 Th. Chlor zu Chlorwasserstoff, und mit 201,165 Th. Schwefel zu Schwefelwasserstoff u. s. w.; daraus folgt also, dafs, wenn die Zersetzung auf die angeführte Weise statt findet, statt 100 Th. Sauerstoff sich 442,650 Th. Chlor oder 201,165 Th. Schwefel mit dem Metall des Oxyds verbinden.

Berechnung
der Sauerstoff-
verbindung
aus der Chlor-,
Brom- u. s. w.
Verbindung.

387. Wird eine Chlor- oder Schwefelverbindung, in Berührung mit Wasser, in ein Oxyd und in eine Wasserstoffverbindung zerlegt, z. B. Chlorkiesel in Kieselsäure und Chlorwasserstoff, Schwefeleisen mit wässriger Schwefelsäure in Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff, so findet dieselbe Art der Berechnung statt, indem man nämlich aus der bekannten Zusammensetzung der Verbindung des Schwefels oder Chlors mit dem Metall die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindung bestimmt. Je nachdem man daher entweder die Verbindung des Sauerstoffs, oder die des Chlors, Schwefels oder anderer Substanzen genauer bestimmen kann, wählt man die eine oder andere für die Berechnung der übrigen. Bei der Berechnung der Verbindungen des Bleies, Kupfers und vieler anderer Substanzen geht man von den Sauerstoffverbindungen aus; beim Natrium, Kalium und den Metallen dieser Klasse ist die Sauerstoffverbindung schwer genau zu bestimmen, die Chlorverbindung dagegen sehr leicht zu ermitteln. Sehr häufig kann man beide Methoden anwenden und noch eine andere zu Hülfe nehmen, die

ich gleich anführen werde; welche Mittel man bei jeder einzelnen Substanz anzuwenden hat, hängt von der chemischen Eigenschaft derselben ab, und kann nur gut späterhin bei jeder Substanz selbst angeführt werden.

388. Bei den Salzen kommen die Fälle, wo man durch wenige Versuche die Zusammensetzung berechnen kann, noch häufiger vor; bei weitem der größte Theil der Salze besteht aus Sauerstoffsalzen, in denen der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis in einem einfachen Verhältniß steht. Am leichtesten kann man das Gesetz dieses einfachen Verhältnisses bei den Salzen, welche durch Metalle gefällt werden, nachweisen. Nimmt man z. B. krystallisirtes schwefelsaures Silberoxyd, und stellt einen Kupferstab hinein, so scheidet sich Silber aus, und Kupfer wird aufgenommen, ohne daß Sauerstoff aufgenommen oder ausgesondert wird; dampft man die Flüssigkeit ab, bis alles flüssige Wasser verjagt ist, so erhält man nur krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd; nimmt man statt Kupfer Eisen oder Zink, oder nimmt man das Kupfersalz, und stellt Eisen oder Zink hinein, so wird aus dem Silbersalze alles Silber, aus dem Kupfersalze alles Kupfer ausgeschieden, und Eisen oder Zink werden aufgenommen, und wenn man alles Wasser verjagt hat, bleibt nur krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd zurück. Dieselben Versuche kann man noch mit vielen anderen Metallen und Salzen, welche andere Säuren enthalten, stets mit denselben Erfolgen anstellen, woraus also folgt, daß, da das eine Metall nur in die Stelle des anderen tritt, das Verhältniß des Sauerstoffs der Basis zum Sauerstoff der Säure in dem angewandten und erhaltenen Salze dasselbe sein müsse. Bei den wichtigsten Salzen der Basen, bei welchen man diese Zersetzungsmethode nicht anwenden kann, bei den Salzen des Kali's, Natrons, Ammoniaks, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde und der Magnesia, kann man sich der Chlorverbindung bedienen, um dasselbe Gesetz nachzuweisen.

Bestimmung
der Zusam-
mensetzung
der Salze,

vermittelt
Ausfällen eines
Metalls durch
ein anderes,

durch
Zersetzung
vermittelt
ein
Chlormetall,

Fällt man z. B. Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Chlorsilber und salpetersaure Baryterde (Bariumoxyd), wovon man sich leicht durch Verdampfen des Wassers überzeugen kann, indem nur Wasser fortgeht, und nur krystallisirte salpetersaure Baryterde zurückbleibt, so dafs also Sauerstoff und Salpetersäure in demselben Verhältnisse, in welchem sie in dem Silbersalze enthalten waren, an das Barium treten. Nimmt man die Auflösung der krystallisirten Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, so findet man, dafs sie die violette Farbe des Lackmus nicht verändern; setzt man aber ein Milliontel Säure oder Basis hinzu, so wird es roth oder im letzten Falle blau. Dieses Pigment giebt also ein schnelles Mittel an die Hand, um, ohne abzdampfen, auf's genaueste zu bestimmen, dafs nur das krystallisirte Salz in der Auflösung enthalten sei.

eines Salzes.

389. Auf ganz ähnliche Weise, wie man bei diesen Zersetzungen das bestimmte Verhältnifs nachweisen kann, ist man bei den Zersetzungen der neutralen Salze es nachzuweisen im Stande. Setzt man z. B. zu einer Auflösung von schwefelsaurem Natron salpetersaure Baryterde, so fällt neutrale schwefelsaure Baryterde nieder, und neutrales salpetersaures Natron bleibt in der Auflösung; woraus folgt, dafs, wenn man durch Versuche bestimmt hat, dafs in schwefelsaurem Natron und in der schwefelsauren Baryterde der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis sich wie 3:1, und in der salpetersauren Baryterde wie 5:1 verhält, dieses letztere Verhältnifs auch bei dem neutralen salpetersauren Natron statt finden mufs.

Was ist ein
neutrales Salz?

Diejenigen Salze, welche die Pigmente nicht verändern, hat man früher neutrale genannt, weil in ihnen die Eigenschaften der Säure und Basis aufgehoben (neutralisirt) erschienen. Besser nennt man, da das Verhalten der Pigmente gegen Auflösungen auf einer Verwandtschaft des Pigments zur Säure oder Basis beruht, neu-

trale Salze diejenige Reihe, in welcher der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in demselben Verhältnisse steht; neutrale schwefelsaure Salze z. B., in denen der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 3:1, neutrale salpetersaure Salze, in denen dieses Verhältniß wie 5:1. Saure Salze nennt man solche, welche mehr Säure, basische, welche mehr Basis enthalten, als zu diesem Verhältnisse nothwendig ist. Die Zusammensetzung der sauren und basischen Salze kann man nur durch Versuche, bei denen man Abwägungen machen muß, ermitteln. Auch bei diesen hat man stets ein bestimmtes Verhältniß gefunden: in den sauren ist gewöhnlich mit derselben Quantität Basis doppelt so viel Säure, und in den basischen mit derselben Menge Säure doppelt oder drei Mal so viel Basis, als in den neutralen verbunden. Die Zusammensetzung der Doppelsalze, so wie die der Verbindungen des Wassers, kann man nur durch Versuche finden.

Bei vielen wissenschaftlichen Untersuchungen und technischen Arbeiten ist es von großer Wichtigkeit, dem Gewichte nach die Verhältnisse, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, sich zersetzen, oder nach welchen die verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt sind, zu berechnen. Da die Sauerstoffverbindungen bei weitem zahlreicher als alle andere sind, und viel häufiger bei Berechnungen vorkommen, so ist es dabei am bequemsten, wenn man den Sauerstoff zu 100 annimmt, und darnach die Verhältnißzahlen berechnet, in welchen die übrigen Körper sich mit dem Sauerstoff oder unter einander verbinden; für die einfachen Körper haben die genauesten Untersuchungen folgende Zahlen gegeben:

ein saures,
ein basisches?

Verhältniß-
zahlen für die
Verbindung
der Körper.

Unzerlegte Körper.	Chemische Zeichen.	O = 100.	Unzerlegte Körper.	Chemische Zeichen	O = 100.
Sauerstoff .	O	100	Thorium . .	Th	744.900
Wasserstoff	H	6.2398	Cerium . . .	Ce	574,796
	H	12.4796		Ce	1149.592
Stickstoff .	N	88.518	Mangan . . .	Mn	345.887
	N	177.036		Mn	691.774
Schwefel . .	S	201,165	Eisen	Fe	339,205
	S	402,330		Fe	678,410
Selen	Se	494,583	Nickel	Ni	369,675
	Se	989,166	Kobalt	Co	368,991
Phosphor . .	P	196.143	Zink	Zn	403,226
	P	392,286	Cadmium . . .	Cd	696,767
Chlor	Cl	221,326	Blei	Pb	1294.498
	Cl	442,652		Pb	2588,996
Brom	Br	489.153	Zinn	Sn	735,296
	Br	978.306	Wismuth . . .	Bi	886,918
Jod	J	789.750	Uran	U	2711,358
	J	1579,500	Kupfer	Cu	395,695
Fluor	F	116.900		Cu	791,390
	F	233,800	Quecksilber	Hg	1265,823
Kohlenstoff	C	76,438		Hg	2531,646
	C	152,875	Silber	Ag	1351,607
Bor	B	136,204	Palladium . .	Pd	665,899
	B	272,408	Rhodium . . .	R	651,387
Kiesel	Si	277,312	Iridium	Ir	1233,499
	Si	554,624	Platina	Pt	1233,499
Kalium	K	489.916	Osmium	Os	1244,487
	K	979.832	Gold	Au	1243.013
Natrium . . .	Na	290,897	Titan	Ti	303.662
	Na	581,794	Tantal	Ta	1153,715
Lithium . . .	L	50.375	Vanadium . . .	V	855.840
Barium	Ba	856.880	Wolfram	W	1183.000
Strontium . .	Sr	547,285	Molybdän . . .	Mo	595,520
Calcium . . .	Ca	256,019	Chrom	Cr	351.815
Magnesium . .	Mg	158.352		Cr	703,630
Aluminium . .	Al	171,166	Tellur	Te	801,763
	Al	342.332	Antimon . . .	Sb	806,452
Beryllium . .	G	331,261		Sb	1612,904
Yttrium . . .	Y	402.514	Arsenik	As	470,042
Zirconium . .	Zr	420,201		As	940,084

Einige Beispiele von Berechnungen werden den Gebrauch dieser Tabelle am bequemsten zeigen. Schwefelsaures Kali zerlegt salpetersaure Baryterde, indem schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Kali sich bilden. Aus der Tabelle kann man berechnen, wie viel salpetersaure Baryterde man bedarf, um eine bestimmte Menge, z. B. 10 Gramm schwefelsaures Kali, zu zerlegen, und wie viel salpetersaures Kali und schwefelsaure Baryterde man erhält.

Beispiele von
Berechnung
nach diesen
Zahlen.

Schwefelsaures Kali	= {	Kali	=	489,916 Kalium,
				100,000 Sauerstoff,
		Schwefelsäure	=	201,165 Schwefel,
				300,000 Sauerstoff,
				1091,081.
Salpetersaure Baryterde	= {	Baryterde	=	856,880 Barium,
				100,000 Sauerstoff,
		Salpetersäure	=	177,036 Stickstoff,
				500,000 Sauerstoff,
				1633,916.
Salpetersaures Kali	= {	Kali	=	489,916 Kalium,
				100,000 Sauerstoff,
		Salpetersäure	=	177,036 Stickstoff,
				500,000 Sauerstoff,
				1266,952.
Schwefelsaure Baryterde	= {	Baryterde	=	856,880 Barium,
				100,000 Sauerstoff,
		Schwefelsäure	=	201,165 Schwefel,
				300,000
				1458,045.

also: 1091,081 : 1633,916 :: 10 Gr. : 14,97 Gr.

1091,081 : 1266,952 :: 10 Gr. : 12,53 Gr.

1091,081 : 1458,045 :: 10 Gr. : 13,36 Gr.

Ist in einer Auflösung schwefelsaures Kali enthalten, so fällt man sie mit einem Barytsalz; aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man dann die Menge von Schwefelsäure oder schwefelsaurem Kali. Betrug die schwefelsaure Baryterde z. B. 5 Gramm, so war in der Auflösung 3,74 Gramm schwefelsaures Kali, worin 1,72 Gramm Schwefelsäure enthalten ist, denn

1458,045 : 1091,081 :: 5 Gr. : 3,74 Gr. und

1458,045 : 501,165 :: 5 Gr. : 1,72 Gr.

Hat man ein Schwefelmetall mit rauchender Salpetersäure zu einem schwefelsauren Salze oxydirt, und die Auflösung desselben mit einem Barytsalze gefällt, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt den Schwefel des Schwefelmetalls berechnen; betrug jener z. B. 5 Gramm, so war im Schwefelmetall 0,69 Gramm Schwefel enthalten, denn

$$1458,045 : 201,165 :: 1 : 13,797.$$

Bei einigen Verbindungen, welche häufig bei Berechnungen angewandt werden, ist es bequemer, die Zusammensetzung derselben in 100 Th. zu benutzen. So findet man leicht aus der Tabelle, dafs in 100 Th. schwefelsaurem Baryt 13,797 Th. Schwefel enthalten sind; die erhaltene Menge an schwefelsaurem Baryt braucht man daher zur Schwefelbestimmung nur mit 13,797 zu multipliciren und mit 100 zu dividiren.

Die atomistische Theorie.

Theorie, das
Gesetz der be-
stimmten Ver-
hältnisse zu
erklären.

390. Dafs die Körper sich nach bestimmten Verhältnissen vereinigen, ist ein Gesetz, welches sich aus den Erscheinungen beweisen lafst; den Grund dieses Gesetzes als eine aus Beobachtungen abgeleitete Thatsache aufzufinden, ist bisher noch nicht gelungen. Nach dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse können wir nur eine Ansicht (Theorie *θεωρία*), eine Hypothese, darüber aufstellen, die atomistische Theorie nämlich. Es muß diese Hypothese, wie jede andere, je mehr sich die Beobachtungen vermehren, Veränderungen erleiden. Es ist möglich, obgleich höchst unwahrscheinlich, dafs sie durch eine ganz andere ersetzt werden muß, doch kann die Geschichte der Wissenschaft kaum irgend ein Gesetz und gewifs keine Theorie anführen, welche die Naturforscher zu so vielen Entdeckungen geführt hat, als diese Hypothese; sie hat den Naturforschern nicht allein bei den Entdeckungen von dem Gesetz der bestimmten Verhältnisse, sondern bei vielen Untersuchungen, welche die wichtigsten Resultate gegeben haben, als Führer gedient.

Es ist eine ausgemachte Thatsache, dafs, welche Verbindungen auch hervorgebracht und zersetzt werden mögen, und wie dieses statt finden mag, von der wägbaren und raumanfüllenden Materie nie etwas verschwindet, und dafs kein als unzerlegt bisher angesehenes Körper in einen anderen umgeändert wird. Die einfachste Vorstellung, welche wir uns demnach von einer chemischen Verbindung machen, ist, dafs der Materie eine Kraft eigenthümlich ist, die chemische Verwandtschaftskraft, vermittelt welcher verschiedenartige Materien sich anziehen und an einander legen. Ueber die Art und Weise, wie dieses geschieht, können wir keine Beobachtungen anstellen, da kein Instrument uns in den Stand setzt, diese verschiedenartigen Materien neben einander liegend zu beobachten; denn die neben einander liegenden Theile derselben sind zu klein, um mit unseren Microscopen, mit welchen höchstens noch Körper von $\frac{1}{300000}$ Zoll Durchmesser beobachtet werden können, gesehen zu werden.

Wenn man ein Pfeifenrohr in Seifenwasser taucht, und durch sehr vorsichtiges Blasen ganz dünne Seifenblasen erzeugt, so spielen diese mit Farben. Aus diesen Farben findet man, dafs die Entfernung der inneren und äufseren Wand der Blase, wo sie am dünnsten ist, ungefähr $\frac{1}{300000}$ Zoll beträgt; der Durchmesser eines Theilchen Wassers, welches bei einer weiteren Theilung in Sauerstoff und Wasserstoff zerfallen würde, muß also noch kleiner als $\frac{1}{300000}$ Zoll sein.

391. Welche Mittel wir auch anwenden, so gelingt es nie, einen zusammengesetzten Körper so zu theilen, dafs wir die chemisch mit einander verbundenen Substanzen zu trennen im Stande wären; so sind wir, wie weit wir ein Stückchen kohlen-sauren Kalk auch zerspalten mögen, nicht im Stande, Kohlensäure und Kalkerde von einander zu trennen, sondern wir trennen stets kohlen-saure Kalkerde von kohlen-saurer Kalkerde, und wir können uns leicht vorstellen, dafs, wenn wir Alles, was zu tren-

Theilbarkeit
der
Materie

Chemische
Verbindungen
sind durch
das
Spalten nicht
zu trennen.

nen ist, getrennt haben, wir einzelne Massen von kohlen-saurer Kalkerde erhalten würden; diese Theile nennen wir Atome. Der Ausdruck Atom ist für das, was wir damit bezeichnen wollen, nämlich Theilchen, welche durch mechanische Mittel nicht mehr zu trennen sind (*ατόμος* unzerscheidbar, von *α* und *τέμνειν* schneiden), passend. Schon der Ausdruck Atome von kohlen-saurem Kalk zeigt, daß der Chemiker und Physiker nicht damit das, was die älteren Philosophen (vor 1806) darunter verstanden, nämlich unendlich kleine Theile, meint. Es ist gewissermaßen diese Art, die Materie im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande sich an einzelnen Stellen angehäuft zu denken, nur eine Uebertragung der Erscheinungen, welche wir bei der Vertheilung der Materie im Weltall beobachten, auf das Verhalten der Materie im Kleinen.

Analogie
zwischen der
Vertheilung
der Materie
im Großen
und im
Kleinen.

In dem Raum, welcher zu unserem Sonnensystem gehört, hat sich die Materie an einzelnen Stellen angesammelt; die Sonne nämlich, die Planeten und ihre Monde sind diese Punkte; damit können wir ein Stückchen Kalkspath vergleichen, wenn wir es so weit zertheilt hätten, bis wir nicht mehr kohlen-sauren Kalk von kohlen-saurem Kalk, sondern Kohlensäure von der Kalkerde, und Sauerstoff von der Kohle und dem Calcium trennen würden. Die einzelnen Massen des Sauerstoffs, der Kohle und des Calciums haben wir uns dann auf ähnliche Weise zu denken, wie die Punkte, an welchen die Materie sich in unserem Planetensystem angesammelt hat, und die einzelnen Massen von kohlen-saurer Kalkerde, welche einen größeren Krystall bilden, kann man mit den Gruppen von verschiedenen Sonnensystemen vergleichen. Obgleich dieselben Kräfte, welche die Erscheinungen, die wir bei den Weltkörpern beobachten, auch bei den Erscheinungen, welche die Materie auf unserem Planeten zeigt, thätig sind, so bemerken wir aber außerdem noch eine große Anzahl von Erscheinungen, welche wir entweder besonderen

Kräften zuschreiben, die erst anfangen thätig zu werden, wenn die einzelnen Theile der Materie einander sehr genähert sind, oder besonderen Modificationen, welche die allgemeine Anziehungskraft der Materie alsdann erleidet; dahin gehören die chemische Verwandtschaft und die Anziehungen auf kleine Entfernungen, wodurch der feste und flüssige Zustand der Körper hervorgebracht wird. Da wir die Theile, woraus wir uns die Körper zusammengesetzt denken, nicht mit unseren Instrumenten wahrnehmen können, so können wir über ihre Größe, ihr Gewicht, ihre Gestalt und ihr Verhalten gegen einander nie direct Beobachtungen anstellen, sondern nur mittelbar darauf geführt werden.

392. Das Gesetz der bestimmten Proportionen erklärt man vermittelst dieser Hypothese durch die Annahme, daß bei den chemischen Verbindungen sich ein Atom mit einem, mit zwei u. s. w., oder im Allgemeinen, daß sich die Atome in einfachen Verhältnissen verbinden; eine Annahme, welche bei der Voraussetzung von Atomen, bei den Salzen, sich aus dem einfachen Verhältnisse des Sauerstoffs der Basis zum Sauerstoff der Säure als richtig erweisen läßt.

Atomistische
Theorie, ange-
wandt auf die
chemische
Verbindungen.

Da wir die Atome nicht sehen können, so muß man bei der Bestimmung, wie viel Atome der verschiedenen Substanzen sich unter einander verbinden, von der Annahme ausgehen, welche uns die einfachste Erklärung der Erscheinungen darbietet. Hat man bei einer Verbindung ein gewisses Verhältniß angenommen, z. B. im Bleioxyd, daß ein Atom Blei mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist, so kann man alsdann leicht für den größten Theil der chemischen Verbindungen die Atomenverhältnisse angeben.

393. Als Anhaltspunkte dienen nämlich:

1) Die verschiedenen Oxydationsstufen oder überhaupt die Verbindungsstufen. Beim Mangan z. B., mit welchem sich der Sauerstoff so verbindet, daß dessen Menge

Wie bestimmt
man die
Anzahl der
Atome?

sich wie $1:1\frac{1}{2}:2:3:3\frac{1}{2}$ verhält, gewährt die Annahme, daß die niedrigste Oxydationsstufe aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff besteht, die einfachste Uebersicht.

2) Aehnliche chemische Eigenschaften bei gleicher Anzahl von Atomen. Die Eigenschaften der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, wovon die erste eine starke, die zweite eine schwache Basis, und die letztere eine starke Säure ist, zeigen, wie von der Anzahl Atome Sauerstoff die chemischen Eigenschaften abhängig sind. Alle Metalloxyde z. B., welche aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff bestehen, sind starke Basen; Verbindungen dagegen aus einem Atom Metall mit drei Atomen Sauerstoff sind starke Säuren.

3) Aus dem Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basis folgt die Anzahl der Atome Sauerstoff, welche in der Säure enthalten sind.

4) Die Gleichheit der Krystallform bei gleicher Anzahl und Anordnung von Atomen.

Ich will nun die Oxydationsstufen des Mangans anführen und mit anderen Verbindungen zusammenstellen, um diese Angaben zu unterstützen.

Als Beispiel
die Oxyda-
tionsstufen des
Mangans.

394. Das Manganoxydul ist eine starke Basis, hat gleiche Krystallform in seinen Verbindungen mit dem Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, der Kalkerde und Magnesia, und die Kalkerde wiederum mit der Baryterde, Strontianerde und dem Bleioxyd. Nehmen wir im Manganoxydul ein Atom Metall und ein Atom Sauerstoff an, so findet dasselbe Verhältnifs auch in diesen anderen Oxyden statt, und aus dem Verhältnifs, in welchem der Sauerstoff in den höheren Oxydationsstufen mit dem Mangan verbunden ist, läßt sich die Anzahl der Atome, welche darin enthalten sind, bestimmen.

Im Manganoxyd und Eisenoxyd sind daher auf zwei Atome Metall drei Atome Sauerstoff verbunden, welches,

da die Thonerde mit dem Eisenoxyd dieselbe Krystallform hat, auch in dieser der Fall sein muß.

Das Mangansuperoxyd enthält also auf zwei Atome Sauerstoff ein Atom Metall, wie das Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd u. s. w.

Die Mangansäure besteht demnach aus einem Atom Metall und drei Atomen Sauerstoff; ihre Salze stimmen mit denen der Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure, sowohl was die Krystallisation, als was die Verhältnisse der Zusammensetzung anbetrifft, überein, und die Anzahl von Atomen in den übrigen Verbindungen des Schwefels, Selens und Chroms kann man daraus bestimmen.

Die Uebermangansäure enthält daher auf zwei Atome Metall sieben Atome Sauerstoff, und ihre Salze haben mit denen der überchlorsauren Salze gleiche Form und gleiches Zusammensetzungsverhältniß; daraus kann man nun auf die Anzahl von Atomen in den Chlorverbindungen schließen. Die Vergleichung der Krystallform sowohl, als das Verhältniß der Zusammensetzung der neutralen Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen, zeigen, dafs in ihnen eine gleiche Anzahl Atome enthalten ist.

395. Bei zusammengesetzten Verbindungen folgt die Anzahl der Atome aus dem Verhältnisse der Zusammensetzung; ein Atom Metalloxyd ist z. B. in den neutralen schwefelsauren Salzen, deren Basis ein Atom Metall und ein Atom Sauerstoff enthält, mit einem Atom Schwefelsäure, worin drei Atome Sauerstoff enthalten sind, verbunden, und so erklärt man, warum der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 sich verhält. Im Alaun ist ein Atom schwefelsaures Kali mit einem Atom schwefelsaurer Thonerde verbunden; ein Atom Thonerde enthält aber auf zwei Atome Metall drei Atome Sauerstoff, folglich muß der Sauerstoff der einen Basis sich zum Sauerstoff der anderen wie 1 : 3 verhalten.

Anzahl der
Atome in
Salzen,

in den Kohlenwasserstoffarten.

396. Eben so bestimmt man die Anzahl Atome, woraus ein Atom Aether, ein Atom Naphthalin, ein Atom Benzin u. s. w. besteht, aus den neutralen Verbindungen derselben; es verbindet sich 1 Atom Schwefelsäure, Salpetersäure, mit 12 Atomen Kohlenstoff und 12 Atomen Wasserstoff, welche also 1 Atom Benzin ausmachen. In den zusammengesetzten Aethern ist 1 Atom Säure mit 1 Atom Sauerstoff, 10 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohlenstoff verbunden, welche also 1 Atom Aether bilden; so besteht 1 Atom Holzäther aus 1 Atom Sauerstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Kohlenstoff, 1 Atom Naphthalin aus 20 Atomen Kohlenstoff und 16 Atomen Wasserstoff.

Atomgewichte.

397. Kennt man die Anzahl Atome, aus welchen eine Verbindung besteht, so kann man leicht das Gewichtsverhältniß der Atome bestimmen; es ist in der vorhergehenden Tabelle angeführt, zu der nur zu bemerken ist, dafs, wenn eine Sauerstoffverbindung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, zwei Atome Chlor an die Stelle von einem Atom Sauerstoff treten.

Wie verhält sich die Anzahl der Atome der Gase zum Raum, welchen sie einnehmen?

398. Vergleicht man das Verhältniß, in welchem sich die Körper dem Maafse nach verbinden, mit der Anzahl von Atomen, welche man darin annimmt, so enthalten die einfachen gasförmigen Körper, wenn sie denselben Raum einnehmen, gleiche Anzahl Atome; nur der Schwefel und wahrscheinlich der Phosphor, das Arsenik und Quecksilber machen davon eine Ausnahme, indem der Schwefel drei Mal so viel Atome, der Phosphor und das Arsenik doppelt so viel, und das Quecksilber halb so viel Atome enthält. Geht man von dieser Voraussetzung aus, worauf das Verhältniß der Verbindungen des Schwefels und die Krystallform derselben nothwendiger Weise führt, so enthält die gasförmige chemische Verbindung zweier gasförmigen Stoffe entweder eben so viel Atome, oder die Hälfte, oder ein Drittel von der Anzahl von

Atome

Atomen, welche im gleichen Raum in den einfachen gasförmigen Körpern enthalten sind.

399. Will man annehmen, daß bei den Gasen in demselben Raum die Anzahl der Atome dieselbe sei, so muß man, was schon bei zusammengesetzten Gasarten statt findet, Atome, die aus mehreren einfachen bestehen, annehmen. Wenn das Quecksilbergas aus einfachen Atomen besteht, so muß man im Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor je 2 Atome zu 1 Atom sich verbunden denken, im Phosphor und Arsenik je 4, im Schwefel je 6 Atome. Verbindet sich $\frac{1}{2}$ M. Chlor mit $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoff, so trennen sich die beiden Atome, und ein einfaches Atom Chlor verbindet sich mit einem einfachen Atom Wasserstoff und bildet 1 Atom Chlorwasserstoff; verbindet sich $\frac{1}{6}$ M. Schwefelgas mit 1 M. Sauerstoffgas zu 1 M. schwefelsaures Gas, so verbindet sich von 6 Schwefelatomen je ein Atom mit den beiden mit einander verbundenen Atomen Sauerstoff zu 1 Atom schwefelichtsaurem Gase. Wie weit diese Vorstellungsart zweckmäßig und nothwendig ist, mögen spätere Anwendungen dieser Theorie entscheiden; auf jeden Fall würden wir uns sehr schwer über die Anzahl von Atomen in gasförmigen Substanzen entscheiden können, da jede neue Untersuchung eine andere Annahme nöthig macht. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Zinnobers, welcher darnach in 1 M. desselben $\frac{2}{3}$ M. Quecksilbergas und $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas enthält, macht es nothwendig, daß wir jedes Quecksilberatom im Quecksilber aus drei zusammengesetzt denken, und folglich die so eben angeführte Anzahl von Atomen im Sauerstoff u. s. w. um's Dreifache vermehren müssen. Diese große Complication macht demnach die Annahme, daß in demselben Raum die Anzahl von Atomen verschieden sein kann, für jetzt sehr unwahrscheinlich.

400. Bei der ersten Entwicklung der atomistischen Theorie dachte man sich die Atome der einfachen Körper als Kugeln, welche sich bei der chemischen Verbindung in den Verbindungen bilden die einfachen Atome Gruppen.

Wie hat man sich die Atome in den Verbindungen vorgestellt?

dungen zu
denken?

an einander legen. Bezeichnet man z. B. Sauerstoff mit \bigcirc und Kalium mit $\textcircled{\text{Ka}}$, so würde $\textcircled{\text{Ka}}\bigcirc$ Kali vorstellen; bezeichnet man Schwefel mit \ominus und Chrom mit $\textcircled{\text{Cr}}$,

so würde  Schwefelsäure und 

Chromsäure vorstellen, und  würde schwefel-

saures,  chromsaures, und 

saures chromsaures Kali vorstellen. Liegen die Atome an einander, so versteht es sich von selbst, daß bei irgend einer Zusammenziehung, z. B. durch Erkalten, die Atome selbst es sind, welche diese Zusammenziehung erleiden, und bei einer chemischen Verbindung, wenn die Verbindung einen engeren Raum einnimmt, als die Substanzen, woraus sie besteht, daß es die Atome selbst sind, welche sich zusammenziehen.

Diese ältere Vorstellung genügt, um die meisten Erscheinungen zu erklären, und bedarf nur geringerer Modificationen, welche bei der Lehre von der Krystallform der Körper und den Aggregatzuständen aus einander gesetzt werden sollen, damit sie für alle Fälle ausreichend ist; ich will jetzt nur darauf aufmerksam machen, daß, da wir nicht berechtigt sind, die bisher unzerlegten Substanzen als einfache Elemente anzusehen, wir uns dieselbe Vorstellung von ihnen zu machen haben, wie von den zusammengesetzten. Die uns noch unbekanntten Elemente selbst können aus Kugeln bestehen; die zusammengesetzten Körper werden als Verbindungen solcher Kugeln eine andere Form zeigen.

401. Da beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, wenn die Materie sich leicht bewegen kann, der feste Körper eine bestimmte Form annimmt, welche bestimmte Spaltungsrichtungen hat, die wir, so weit unsere Instrumente es zulassen, in die kleinsten Theile verfolgen können, so sind wir berechtigt, den Atomen der Substanz selbst die Krystallform beizulegen, und daraus folgt nothwendig der Zusammenhang zwischen der Krystallform der Verbindungen und der Anzahl der darin enthaltenen Atome.

Krystallform
gehört den
Atomen zu.

402. Bei derjenigen Verbindung, aus welcher ein Theil der Atome sich ausscheidet, z. B. beim Sulfobenzid, denken wir uns, dafs 1 Atom Benzin mit 1 Atom Schwefelsäure sich zusammenlegt, und dafs da, wo 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff an einander liegen, eine Ausscheidung statt findet, während die anderen Atome Wasserstoff und Sauerstoff, welche nicht in unmittelbarer Berührung mit einander stehen, sich nicht verbinden können. Eben so verbindet sich Salpetersäure mit Benzin und Naphthalin; verbindet sich aber noch ein zweites Atom Salpetersäure mit dem Naphthalin, so legt sich dieses, wie wir es uns beim sauren chromsauren Kali vorgestellt haben, auf die entgegengesetzte Seite, und es kann alsdann noch 1 Atom Wasser mehr austreten. Je mehr Atome Salpetersäure, Chlor u. s. w. sich an eine solche Kohlenwasserstoffverbindung anlegen, um so grössere Quantitäten Wasserstoff können sich ausscheiden, wie dieses am deutlichsten aus dem Verhalten des Chlors zum Naphthalin hervorgeht.

Ausscheidung
von Atomen
bei Verbindungen.

Chemische Formeln.

403. Um das Verhältnifs, in welchem die Substanzen sich mit einander verbinden, mit einem Blick zu übersehen, gewähren die chemischen Formeln ein sehr schönes Hilfsmittel. Man bezeichnet jeden einfachen Körper mit dem Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens,

Chemische
Formeln.

z. B. Kohle (*carbo*) mit C; fangen mehrere Namen mit demselben Buchstaben an, so setzt man den nächstfolgenden Vocal oder Consonanten hinzu, z. B. für Kupfer Cu. Diese Zeichen sind für die einfachen Körper in der Tabelle angeführt. Die Verbindung eines Atoms mit einem anderen giebt man mit dem Additionszeichen an, z. B. $\text{Cu} + \text{O}$ bedeutet Kupferoxyd; die mit zwei oder mehreren, indem man die entsprechende Zahl vor den Buchstaben setzt, z. B. $2\text{Cu} + \text{O}$, Kupferoxydul. Eben so giebt man die zusammengesetzten Verbindungen an; $(\text{Cu} + \text{O}) + (\text{S} + 3\text{O})$ würde z. B. schwefelsaures Kupferoxyd anzeigen. Da aber die Sauerstoffverbindungen sehr häufig vorkommen, so ist es bequemer, statt $+ \text{O}$ einen Punkt oberhalb der Verbindung zu setzen; $\overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}}$ bezeichnet demnach schwefelsaures Kupferoxyd. Aus demselben Grunde wählt man für den Schwefel einen geneigten Strich oberhalb des Buchstabens; z. B. $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{Sn}}$ zeigt eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefelzinn an, in welchem der Schwefel des ersteren zum Schwefel des letzteren wie 1:2 sich verhält. Da häufig Verbindungen von zwei Atomen einer Substanz mit einem von einer anderen vorkommen, so bezeichnet man dieses bequemer, indem man einen Strich durch das Zeichen macht; $\overset{\cdot}{\text{H}}$ bedeutet zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden. Bei Salzen, Doppelsalzen und Schwefelverbindungen kommt häufig der Fall vor, das man verschiedene Verbindungsstufen anzugeben hat, alsdann bezeichnet man das Verhältniß mit der entsprechenden Zahl, welche man neben die Punkte oder Striche stellt; z. B. $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{Cr}}^2$ bezeichnet das saure schwefelsaure Kali, in welchem Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:6 sich verhält; $\overset{\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot}{\text{S}}^3$ das basisch schwefelsaure Kupferoxyd, in welchem der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 3:3 verhält. Welche leichte Uebersicht diese Bezeichnungsweise darbietet, kann man

z. B. aus der Formel für die Zusammensetzung des Alauns sehen, sie ist $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}_3 + 24\overset{\cdot}{\text{H}}$; dieses Zeichen giebt an, daß die Verbindung ein wasserhaltiges Doppelsalz ist, daß der Sauerstoff der Säure in beiden Salzen zum Sauerstoff der Basis wie 3:1 sich verhält, daß der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Basis wie 1:3 und zum Sauerstoff des Wassers wie 1:24, und außerdem noch, wie viel Atome die einzelnen Verbindungen enthalten.

Sauerstoffsäuren und Oxyde der Metalloide.

Metalloide
und Metalle.

404. Die einfachen Substanzen, welche bisher noch nicht abgehandelt worden sind, besitzen, sowohl in isolirtem Zustande, als in ihren Verbindungen, mehrere gemeinschaftliche Eigenschaften, wodurch sie sich von den früher schon abgehandelten so unterscheiden, dafs, wenn man auch keine scharfe Grenze ziehen kann, man doch für die Darstellung an Klarheit und Uebersicht gewinnt, wenn man die einfachen Substanzen in zwei Abtheilungen eintheilt, in Metalle nämlich und in Metalloide; die Abtheilung der Metalloide würde durch die bisher abgehandelten 13 Substanzen gebildet werden. Sobald alle einfachen Substanzen vollständig abgehandelt worden sind, werde ich die Eigenschaften der Metalloide und Metalle zusammenstellen.

Verbindung
der Metalloide
mit Sauerstoff

405. Einige Verbindungen der Metalloide habe ich schon früher erwähnt; ihre Verbindungen mit Sauerstoff will ich jetzt anführen, weil diese in vielen Eigenschaften sich so ähnlich sind, dafs, wenn sie neben einander gestellt werden, viele Erscheinungen unter einem allgemeinen Gesichtspunkte zusammengefaßt werden können. Die Verbindungen der Metalloide mit dem Sauerstoff vereinigen sich nämlich fast alle mit den Basen, und bilden damit Salze; sie sind also Säuren. Nur Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul und Phosphoroxyd scheinen indifferente Körper zu sein; sie sind weder Basen, noch Säuren.

Die in Wasser löslichen Säuren schmecken sauer und ändern die blauen vegetabilischen Farben, z. B. die

des Veilchens, in Roth um. Einige in Wasser unlösliche Säuren bringen diese Farbenveränderung noch hervor, ohne sauer zu schmecken; beide Eigenschaften fehlen der Kieselsäure.

Die Sauerstoffsäuren zerfallen in zwei Klassen:

A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical, in welchen der Sauerstoff mit einem einfachen Körper verbunden ist; dahin gehört z. B. die Schwefelsäure, welche aus Sauerstoff und Schwefel, und die Kieselsäure, welche aus Kiesel und Sauerstoff besteht.

Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical,

B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical; diese Klasse zerfällt, nach der Zusammensetzung des Radicals, in drei Abtheilungen:

mit zusammengesetztem Radical.

a) Sauerstoffsäuren, in denen das Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht; dahin gehört z. B. die Essigsäure.

b) Sauerstoffsäuren, in denen das Radical aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht; dahin gehört die Cyansäure.

c) Sauerstoffsäuren, in denen das Radical aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht.

Die Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical pflegt man auch organische Säuren zu nennen, weil sie entweder durch den organischen Proceß in Thieren oder Pflanzen gebildet, oder durch Zersetzung von chemischen Verbindungen, welche in den Pflanzen oder Thieren vorkommen, dargestellt werden. Mehrere dieser Säuren hat man jedoch in neuerer Zeit aus Substanzen, welche mit der organischen Natur in keinem Zusammenhange stehen, dargestellt, und man darf hoffen, daß dieses gleichfalls bei den übrigen noch gelingen werde; dieser Name ist daher nicht mehr passend.

Organische Säuren.

406. Der Sauerstoff verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen (Proportionen) mit dem Radical, z. B. mit dem Schwefel, in vier Verhältnissen zu vier verschiedenen Säuren. Ich habe schon früher weitläufig ange-

Sättigungscapacität der Säuren,

führt, daß die Gewichtsmengen des Sauerstoffs, welche sich mit derselben Quantität des Radicals verbinden, in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen; bei der schwefelichten Säure und Schwefelsäure ist dieses wie 2:3. Von diesem Verhältniß hängt zugleich in den Salzen, welche die Säuren bilden, das Verhältniß des Sauerstoffs der Basis zum Sauerstoff der Säure ab; in den schwefelsauren Salzen ist dieses wie 1:3, in den schwefelichtsauren Salzen wie 1:2. Wie man dieses Verhältniß für die verschiedenen Säuren ermittelt hat, werde ich bei jeder Säure selbst anführen; die allgemeinen Resultate aber, welche man daraus ziehen kann, habe ich in der Lehre von den bestimmten Proportionen schon zusammengestellt. Die Gewichtsmenge einer Basis, welche sich mit einer bestimmten Menge einer Säure, z. B. mit 100 Gewichtstheilen derselben, verbindet, ist, wie aus dem angeführten Verhältniß folgt, je nachdem die Menge Sauerstoff, welche sie enthält, größer oder geringer ist, verschieden. Um daher im Allgemeinen ausdrücken zu können, wie viel von den verschiedenen Basen eine Säure sättigt, giebt man die Gewichtsmenge Sauerstoff an, welche in der Gewichtsmenge der verschiedenen Basen enthalten ist, die 100 Th. der Säure sättigen; diese Gewichtsmenge Sauerstoff nennt man die Sättigungscapacität der Säure. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist z. B. 19,96, d. h. 100 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit einer solchen Gewichtsmenge einer Basis, daß der Sauerstoff derselben 19,96 beträgt.

wovon sie abhängig ist,

wie man sie angiebt.

Das Wasser ist gegen Säuren eine Basis.

407. Das Wasser verhält sich gegen die stärkeren Säuren, wie eine Basis, und folgt in dieser Hinsicht den so eben angeführten Gesetzen, so daß in der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure sich wie 1:3 verhält. Einige Verbindungen von Säuren und Wasser krystallisiren, andere zeichnen sich durch ihren Kochpunkt und ihr specifisches Gewicht als eigenthümliche Verbindungen

aus; in einigen ist das Wasser ein so wesentlicher Bestandtheil, dafs, wenn man es auszuschneiden versucht, die Säure selbst zerlegt wird. Da man bei der Darstellung der meisten Säuren die Gegenwart des Wassers nicht vermeiden kann, so erhält man sie gewöhnlich mit Wasser verbunden. Die chemische Verbindung des Wassers mit den Säuren nennt man ein Hydrat; löst man diese Verbindungen in mehr Wasser auf, so nennt man eine solche Auflösung eine wäßrige, verdünnte oder diluirte Säure. Da das Wasser eine sehr schwache Basis ist, so vermindert sie die Verwandtschaft der Säuren zu den stärkeren Basen nicht merklich, indem es leicht ausgetrieben wird.

A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical.

I. Stickstoff und Sauerstoff.

1. Salpetersäure	= 1 M. Stickstoffgas	+ 2½ M. Sauerstoffgas.		
2. Salpêtrichte Säure	= 1 - -	+ 1½ -	-	-
3. Stickstoffoxyd (2 M.)	= 1 - -	+ 1 -	-	-
4. Stickstoffoxydul (1 M.)	= 1 - -	+ ½ -	-	-

1. Salpetersäure.

408. Im Salpeter, dessen Gewinnung ich bei den Salzen des Kali's anführen werde, ist Salpetersäure mit Kaliumoxyd verbunden; durch Zerlegung des Salpeters gewinnt man die Salpetersäure, und durch Zersetzung der Salpetersäure die übrigen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff. Die Salpetersäure trennt man vom Kali, indem man eine stärkere Säure, nämlich Schwefelsäure, hinzusetzt und die Salpetersäure abdestillirt. Ohne Erstes Hydrat, Wasser scheint die Salpetersäure nicht existiren zu können, wenigstens hat man sie bisher noch nicht wasserfrei dargestellt; doch kann man sie so concentrirt erhalten, dafs sie nur 14 p. C. Wasser enthält, hat dann ein specifisches Gewicht von 1,522, und kocht bei 86°. Setzt

zweites Hy-
drat der Sal-
petersäure.

man zu dieser concentrirten Salpetersäure etwas Wasser hinzu, z. B. zu 100 Th. 20 Th., so geht bei der Destillation dieses Gemenges eine concentrirtere Säure über, als die in der Retorte enthaltene, und der Kochpunkt steigt, je nachdem der Wassergehalt in dem Antheile, welcher in der Retorte zurückbleibt, zunimmt, allmählig bis zu 123°; alsdann geht eine Säure von derselben Stärke über, wie die, welche in der Retorte ist. Diese Säure hat ein specifisches Gewicht von 1,42, kocht bei 123°, und enthält 40 p. C. Wasser. Setzt man zur concentrirten Salpetersäure so viel Wasser hinzu, daß der Wassergehalt mehr als 40 p. C. beträgt, so ist der Kochpunkt um so niedriger, je mehr Wasser man zusetzt. Bei der Destillation dieses Gemenges geht zuerst eine sehr verdünnte Säure über; die Säure in der Retorte wird nach und nach concentrirter, bis sie 40 p. C. Wasser enthält, und ihr Kochpunkt bis 123° gestiegen ist. Bei fortgesetzter Destillation verändert sich der Kochpunkt nicht mehr, und die Flüssigkeit in der Retorte, und die, welche übergeht, sind von gleicher Stärke. Aus diesen Versuchen folgt, daß die Salpetersäure sich in zwei bestimmten Verhältnissen mit dem Wasser verbindet; in der einen Verbindung verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure wie 1:5, in der zweiten wie 1:1.

Eigenschaften
der
Hydrate.

409. Das erste Hydrat der Salpetersäure (von 1,522 specifischem Gewicht) gefriert unter -40° , dem Sonnenlichte ausgesetzt, färbt es sich bald gelb; es wird nämlich dadurch zerlegt, indem sich Sauerstoff entwickelt, und die dadurch gebildete salpetriche Säure sich mit einem Antheile der Salpetersäure vereinigt. Durch ein weifsglühendes Porcellanrohr geleitet, wird es in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt; glüht das Porcellanrohr dagegen nur schwach, so zerlegt es sich in Sauerstoff und salpetriche Salpetersäure. Es hat große Verwandtschaft zum Wasser, verbindet sich damit unter starker Wärmeentwicklung, und raucht aus diesem Grunde, wenn es

in freier Luft verdampft. Das zweite Hydrat (von 1,42 specifischem Gewicht) ist beständiger, als das erste, und wird nicht durch das Sonnenlicht zerlegt. Setzt man zum zweiten Hydrat concentrirte Schwefelsäure hinzu, und destillirt das Gemenge, so geht das erste Hydrat der Salpetersäure über; die Schwefelsäure verbindet sich nämlich mit dem übrigen Wasser, wozu sie eine gröfsere Verwandtschaft als das erste Hydrat der Salpetersäure hat. Die Quantität der Schwefelsäure, welche man zur Salpetersäure setzt, darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschreiten; nimmt man auf 1 Th. Salpetersäure 5 Th. Schwefelsäure, so wird der Salpetersäure auch der letzte Antheil Wasser entzogen, und sie zerlegt sich in salpetriche Säure und Sauerstoff.

Zerlegung der Salpetersäure durch Schwefelsäure.

Die Verwandtschaft der Salpetersäure zu den Basen ist sehr grofs, und steht in dieser Hinsicht der Schwefelsäure nur etwas nach; ihre Verbindungen sind so wichtig, dafs ich bei vielen Basen die Eigenschaften und Darstellung ihrer salpetersauren Salze besonders anzuführen habe.

Salpetersäure ist eine starke Säure.

Die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff ist in allen Oxydationsstufen desselben nur sehr schwach, so dafs die Salpetersäure durch viele Substanzen zerlegt wird; bei ihrem Kochpunkte durch Kohle und Schwefel, durch Kupfer, Silber, Quecksilber und Blei aber schon bei der gewöhnlichen Temperatur. Glühende Kohle auf rauchende Salpetersäure geworfen, brennt mit Heftigkeit fort. Giefst man in eine kleine Kruke, worin 1 Loth Terpenthinöl sich befindet, $\frac{1}{2}$ Loth Schwefelsäure und 1 Loth Salpetersäure zugleich hinein, so entsteht ein starkes Aufbrausen, und ein dicker Rauch entwickelt sich, welcher mit einer schönen Flamme sich entzündet; diese Säuren giefst man vermittelst kleiner Gefäfsse hinein, welche man an lange Stäbe bindet, um sich vor den herumspritzenden Säuren zu schützen.

Stickstoff und Sauerstoff nur durch schwache Verwandtschaft darin verbunden.

410. Sehr viele salpetersaure Salze, z. B. salpeter-

Zerlegung der

Salpetersäure. saures Kupferoxyd oder salpetersaures Eisenoxyd, sind im ersten Hydrat unlöslich; dieses ist der Grund, wegen diese Metalle die concentrirte Salpetersäure nicht zerlegen, obgleich bei einem Zusatz von Wasser, wenn das zweite Hydrat also gebildet wird, die Zerlegung augenblicklich erfolgt. Organische Substanzen werden von concentrirter Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser, von verdünnter Salpetersäure in Oxalsäure, Aepfelsäure und Kohlensäure umgeändert, indem die Säure Sauerstoff an sie abgibt. Die meisten thierischen Substanzen werden durch Salpetersäure gelb gefärbt; man wendet sie aus diesem Grunde an, um wollene Zeuge gelb zu bedrucken. Nur in wenigen Fällen, und nur von Substanzen, welche große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, z. B. vom heißen Eisen, vom heißen Zink, wird der Sauerstoff vollständig der Salpetersäure entzogen. Die meisten Substanzen, z. B. Kupfer, Quecksilber, entziehen ihr $\frac{3}{8}$ desselben, so daß Stickstoffoxyd gebildet wird, welches als Gas entweicht; nur verdünnte Salpetersäure wird durch Zink und Eisen so zerlegt, daß sie $\frac{4}{5}$ ihres Sauerstoffs abgibt und Stickstoffoxydul sich bildet.

Theorie der
Salpetersäure-
darstellung,

411. Die Gewinnung der Salpetersäure aus dem Salpeter durch die Schwefelsäure beruht auf der größten Verwandtschaft des Kali's zur Schwefelsäure. Mit einigen Basen, z. B. mit Kalkerde, Baryterde und Magnesia, verbindet sich die Schwefelsäure nur in einem Verhältnisse, mit dem Kali dagegen und dem Natron in mehreren. Für die Darstellung der Salpetersäure ist die neutrale Verbindung und die saure, in welcher das Kali mit doppelt so viel Schwefelsäure verbunden ist, als in der neutralen, von Interesse. In der neutralen Verbindung verhält sich der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Schwefelsäure wie 1:3, in der sauren wie 1:6. Die neutrale enthält kein Wasser, die saure dagegen so viel, daß der Sauerstoff des Wassers sich zum Sauerstoff des Kali's wie 1:1 verhält; sie verliert dieses Wasser noch

nicht bei einer Temperatur von 200°. Setzt man zum Salpeter, in welchem der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Salpetersäure sich wie 1 : 5 verhält, so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, daß die saure Verbindung entsteht, so wird die Salpetersäure vollständig ausgeschieden und erhält die Hälfte des Wassers der Schwefelsäure, worin 18,5 p. C. Wasser enthalten ist, oder so viel, daß der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält. Der Sauerstoff des Wassers, welches an die Salpetersäure abgegeben wird, verhält sich also zum Sauerstoff der Salpetersäure wie 1 : 5; das erste Hydrat wird folglich gebildet, und es bedarf einer bloßen Destillation der Salpetersäure, um sie vom sauren schwefelsauren Kali zu trennen. Da die Salpetersäure saures schwefelsaures Kali aufgelöst enthält, so muß man eine Temperatur von 130 bis 132° anwenden, um die Säure, welche für sich bei 86° kocht, vollständig abzudestilliren. Für die Darstellung der Salpetersäure in Apotheken und chemischen Laboratorien ist das angeführte Verhältniß der Schwefelsäure zum Salpeter am zweckmäßigsten; man gewinnt an Zeit, an Brennmaterial, und hat eine viel bequemere Operation, als wenn man weniger Schwefelsäure nimmt. Nach diesem Verhältniß muß man auf 100 Th. Salpeter, dem Gewichte nach, 97 Th. Schwefelsäure nehmen, und erhält 62,29 concentrirte Salpetersäure.

100 Sal-	{ 46,61 Kali, d. Sst. 7,9	{	134,611	{	79 Schwfs.	{	47,3
peter	{ 53,39 Salpts. - 39,5		s. schfs. Kali		46,61 Kali		8,9 Wasser
=							
96,8	{ 79,1 Schwfs. - 47,3	{	62,29 conc.	{	53,39 Salpts.	{	39,5
Schwfs.	{ 17,7 Wasser - 15,75		Salpeters.		8,9 Wasser		7,9

412. Setzt man nur so viel Schwefelsäure zum Salpeter hinzu, als hinreichend ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, so wird die Operation viel verwickelter; man kann nämlich von einer Auflösung von saurem schwefelsauren Kali und Salpeter das Wasser ab-

wenn saures
schwefelsaures
Kali,

wenn neutrales
schwefelsaures
Kali gebildet wird.

destilliren, und die Temperatur des Gemenges bis 200° steigern, ohne daß Salpetersäure ausgetrieben wird. Erst jenseits dieser Temperatur wird der Salpeter zerlegt, ungefähr bei derselben Temperatur, bei welcher das saure schwefelsaure Kali sich zersetzt. Erhitzt, giebt dieses zuerst eine Salpetersäure, deren Wassergehalt größer als der der gewöhnlichen Salpetersäure ist; dieser nimmt aber nach und nach ab, so daß die letzte Quantität Salpetersäure weniger davon enthält. Wenn also saures schwefelsaures Kali und Salpeter auf einander einzuwirken anfangen, so erhält die Salpetersäure zwar noch so viel Wasser, um das erste Hydrat zu bilden, sie wird aber schon durch die hohe Temperatur theilweise zerlegt, indem sich salpetrichte Säure, Sauerstoffgas und eine wasserhaltige Säure, die beständiger als das erste Hydrat ist, bilden. Gegen das Ende der Operation, wenn die Temperatur bis zur Rothglühhitze gestiegen ist, und die Salpetersäure nicht mehr so viel Wasser von der Schwefelsäure erhält, um das erste Hydrat zu bilden, wird sie fast ganz zerlegt. Die salpetrichte Säure verbindet sich mit einem Antheile Salpetersäure zur salpetrichten Salpetersäure, auf die ich gleich nachher weitläufiger zurückkommen werde, und löst sich in der übergegangenen Salpetersäure auf; der Sauerstoff entweicht theils, theils verbindet er sich in der Vorlage mit der salpetrichten Säure wieder zu Salpetersäure.

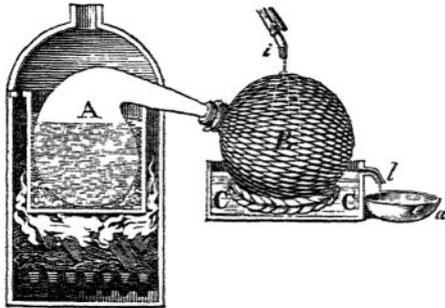
Darstellung
der Salpeter-
säure
im kleinen,

413. Aus diesen Versuchen folgt, daß, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzusetzt, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, in dem Gemenge saures schwefelsaures Kali, das erste Hydrat der Salpetersäure und die Hälfte des Salpeters unzersetzt enthalten sind. Bei der Destillation dieses Gemenges geht die Hälfte der Salpetersäure bei einer Temperatur von ungefähr 132° als erstes Hydrat über; ist diese überdestillirt, so wirken nachher saures schwefelsaures Kali und Salpeter auf einander. Will man diese Erscheinungen

genau beobachten, so wendet man zur Destillation der Salpetersäure einen ähnlichen Apparat an, wie ich ihn zur Darstellung des Sauerstoffs aus dem Quecksilberoxyde angeführt habe, nur muß man die Retorte in einer Schale mit Sand ganz langsam erwärmen; sobald rothe Dämpfe, nachdem die Hälfte der Salpetersäure übergegangen ist, sich zu entwickeln anfangen, so steigen Blasen von Sauerstoffgas in dem Cylinder in die Höhe, deren Entwicklung bis an das Ende der Operation zunimmt.

414. Zur Darstellung der Salpetersäure in Apotheken und chemischen Laboratorien wendet man eine große Retorte an, welche von einem Gemenge aus 30 Pfund Salpeter und 29 Pfund Schwefelsäure ungefähr bis zur Hälfte gefüllt wird. Die Retorte wird in eine Sandkapelle gestellt, welche entweder in einem tragbaren, oder in einem eingemauerten Ofen sich befindet. Diese Kapelle muß aus dem Ofen herausgenommen werden können, und daher oben mit einem Paar Haken versehen sein, wo die umgebogenen Enden einer großen Tiegelzange hineinpassen, damit, wenn die Retorte springt, man sie sogleich aus dem Feuer herausnehmen und aus dem La-

in größeren
Mengen in
chemischen
Laboratorien
und
Apotheken,

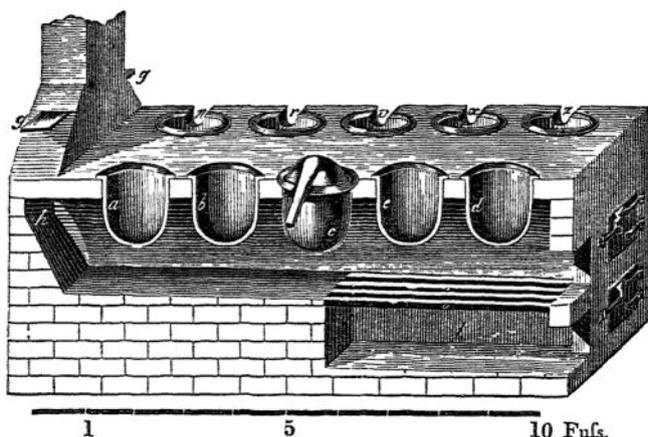


boratorium entfernen kann. An die Retorte legt man eine Vorlage, welche man so groß als möglich wählt, die aber nur einen sehr kurzen Hals haben darf, so daß dieser recht weit in die Vorlage hineingeht, und jeder

überdestillirte heiße Tropfen in die schon übergegangene Flüssigkeit fällt. Die Vorlage umgibt man mit einem Fischernetze, welches man am Halse der Vorlage zusammenbindet, damit es recht dicht anschließt. Auf dieses Netz laßt man aus einem Wasserbehälter, welcher ganz so eingerichtet ist, wie der, den ich schon früher (s. 146.) erwähnt habe, aber nur nach einem größeren Maafsstabe ausgeführt ist, Wasser herunterfließen, dessen Strom man durch den Hahn regulirt. Das Netz bietet den großen Vortheil dar, daß, indem alle Maschen sich mit Wasser füllen, über die ganze Vorlage fortdauernd frisches und kaltes Wasser langsam herüberfließt.

in Fabriken.

415. In chemischen Fabriken wendet man zur Destillation der Salpetersäure Galeerenöfen an. In einem solchen Ofen liegen zwei Feuerungen neben einander, welche nur durch eine dünne Zwischenwand von einander getrennt sind und einen gemeinschaftlichen Schornstein haben; durch jede Feuerung werden mehrere Kapseln, gewöhnlich fünf, geheizt. Der Feuerraum bildet



einen gewölbten Kanal von 2 Fuß Höhe; hinten ist diese Höhe etwas geringer. Auf den Rost wird das Brennmaterial gelegt, welches man mehr oder weniger nach hinten

ten schieben kann, um alle fünf Retorten gleichmäfsig zu erhitzen; auferdem regulirt man den Zug durch den Schieber *a*. In dem Gewölbe des Feuerraums sind fünf Oeffnungen, auf deren oberem Rand eiserne Ringe (Brillen) befestigt sind, um die Kapellen hineinstellen und herausnehmen zu können, wie der Gang der Operation es erfordert. In den Fabriken findet man es zu umständlich, die Vorlagen durch eine besondere Vorrichtung kalt zu halten; man wählt sie daher so grofs als möglich, damit die Abkühlung durch die Luft geschehen kann.

416. Der Salpeter wird, ehe man ihn anwendet, wie ich beim Salpeter selbst anführen werde, gereinigt. Er enthält zwar kein chemisch gebundenes, aber doch mechanisch eingeschlossenes Wasser, welches bis zu 2 p. C. steigen kann; gewöhnlich enthält er auch etwas Kochsalz. Die Schwefelsäure wendet man so an, wie man sie im Handel erhält; sie enthält gleichfalls etwas mehr als 18,5 p. C. Wasser, welches eine Proportion beträgt, und auferdem noch einige andere fremde Bestandtheile, so dafs, wenn man auf 30 Pfund Salpeter 29 Pfund Schwefelsäure nimmt, man saures schwefelsaures Kali und das erste Hydrat der Salpetersäure mit etwas überflüssigem Wasser erhält. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man eine Salpetersäure von 1,4 zu erhalten sucht, und das dazu nöthige Wasser in die Vorlage giefst; auf 30 Pfund Salpeter mufs man alsdann 12 Pfund Wasser anwenden. Die Salpetersäure, welche man auf diese Weise erhält, ist klar und farblos, und vollkommen rein.

Die anzuwendenden Mengen.

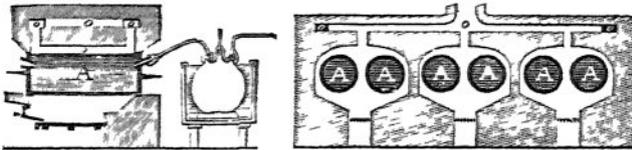
417. In die Retorte schüttet man zuerst den Salpeter; dann giefst man die Schwefelsäure vermittelst eines langen Trichters hinein, so dafs keine Spur davon den Hals verunreinigen kann. Wenn das Gemenge anfängt warm zu werden, so legt man zuerst eine leere Vorlage vor; es bilden sich nämlich rothe Dämpfe, theils dadurch, dafs Staub oder andere Unreinigkeiten organischer Na-

Die Destillation.

tur sich bei dem Salpeter finden, welche etwas Salpetersäure zerlegen, theils wird das Kochsalz, womit der Salpeter verunreinigt ist, zerlegt, Chlorwasserstoffsäure wird gebildet, und diese wirkt auf die Salpetersäure so, daß dadurch Wasser, Chlor und Stickstoffoxyd, wovon das letztere sich mit dem Sauerstoff der Luft in der Vorlage und Retorte verbindet, entstehen; hauptsächlich aber ist eine Zersetzung einer kleinen Quantität Salpetersäure, die durch die große Menge der zugesetzten Schwefelsäure, welche im Anfange nicht sogleich mit der ganzen Menge Salpeter in Berührung kommt, Ursache dieser rothen Dämpfe (s. 408.). Wenn diese rothen Dämpfe vollkommen verschwunden sind, so nimmt man die Vorlage weg, und legt die andere, worin sich das Wasser befindet, vor. Die Masse in der Retorte bläht sich im Beginn auf, wenn die so eben angeführten Zersetzungen erfolgen; man muß daher sehr vorsichtig anfeuern, damit sie nicht übersteige. Nachher fällt sie wieder zusammen, bildet eine breiartige Masse, schmilzt aber nie zu einer vollkommenen Flüssigkeit. Hat man die Schwefelsäure mit einem Drittel Wasser verdünnt, so tritt, wenn die Operation etwas mehr als zur Hälfte vollendet ist, eine plötzliche Krystallisation des sauren schwefelsauren Kali's ein, wodurch so viel Wärme entwickelt wird, daß ein stürmisches Kochen entsteht, welches, wenn man in dieser Zeit nicht vorsichtig feuert, ein Zersprengen der Retorte veranlassen kann. Zeigen sich am Ende der Operation rothe Dämpfe, so kann man sie als beendet ansehen; denn man gewinnt nur noch sehr wenig Salpetersäure, wenn man die Operation bis zum Schmelzen des sauren schwefelsauren Kali's fortsetzt. Die rothen Dämpfe entstehen wahrscheinlich dadurch, daß an einigen Stellen die Retorte eine Temperatur erhält, bei welcher etwas Salpetersäure zerlegt wird. Die ganze Operation dauert ungefähr 24 Stunden.

zur Darstellung der Salpetersäure an. In einem Ofen bringt man mehrere Feuerungen neben einander an, und über jeden Rost mauert man zwei Cylinder *A* so ein,

eiserner
Cylinder.



dafs sie rund herum von der Flamme umspielt werden. Den Cylinder füllt man mit Salpeter, verschließt ihn mit einem Deckel, welchen man dicht anpaßt, oder, was noch besser ist, wie bei den Retorten bei der Gasdarstellung, mit einer Schraube anpreßt, und macht ihn mit Kitt vollkommen luftdicht. Durch eine Oeffnung, welche man nachher wieder verstopft, gießt man die nöthige Schwefelsäure hinein. Der andere Deckel des Cylinders ist gleichfalls mit einer Oeffnung versehen, worin ein Glasrohr mit Kitt befestigt wird, dessen anderes Ende in ein großes, rundes Glasgefäß geht. Dieses Glasgefäß hat drei Oeffnungen; in die eine dieser Oeffnungen wird das Glasrohr eingekittet, in die andere ein Glasrohr, welches mit einem ähnlichen großen Glasgefäße in Verbindung steht, worin die Säure, die im ersten Gefäße nicht hinreichend erkaltet wurde, verdichtet wird. Vor dem Ofen steht ein langer, vierkantiger Kasten, welcher mit Wasser gefüllt wird; in diesen stellt man die Glasgefäße. An dem einen Ende fließt aus diesem Kasten das warm gewordene Wasser ab, indem an dem anderen Ende kaltes hineinströmt.

419. Jetzt ist salpetersaures Natron, auf dessen Vorkommen ich bei den Salzen zurückkommen werde, so wohlfeil im Handel zu erhalten, dafs der Preis desselben nur $\frac{2}{3}$ von dem des Salpeters beträgt; da außerdem das salpetersaure Natron 63,40 p. C. Salpetersäure, und der Salpeter nur 53,44 p. C. enthält, so stellt man jetzt all-

Darstellung
aus
salpetersaurem
Natron.

gemein die Salpetersäure aus dem salpetersauren Natron vortheilhafter als aus dem Salpeter dar. Die Theorie der Darstellung derselben aus dem Natronsalze ist ganz dieselbe, wie die aus dem Kalisalze; setzt man nur so viel Schwefelsäure zum salpetersauren Natron hinzu, als zur Bildung von neutralem schwefelsauren Natron nothwendig ist, nämlich auf 1067,933 Th. salpetersauren Natron 613,645 Th. Schwefelsäure, oder auf 100 Th. 57,5 Th., so hat man nicht nothwendig, um so viel als möglich das Salz zu zersetzen, die Temperatur so hoch zu steigern, wie beim salpetersauren Kali.

Verunreinigung der Salpetersäure.

420. Die Salpetersäure enthält häufig Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure; jene giebt mit salpetersaurem Baryt, diese mit salpetersaurem Silber einen unlöslichen Niederschlag. Will man eine solche Säure vollkommen reinigen, so muß man dazu von diesen beiden Salzen so viel hinzusetzen, bis keine Fällung mehr entsteht, und den Niederschlag sich absetzen lassen, alsdann die Säure davon abgießen und noch einmal destilliren. Durch einen Zusatz von Bleioxyd zu der unreinen Säure entsteht gleichfalls schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei. Man erhält die Säure gleichfalls rein, wenn man sie durch Abgießen von dem entstandenen Niederschlage trennt und destillirt; denn weder schwefelsaures Blei, noch Chlorblei, welche in der Säure aufgelöst bleiben, verflüchtigen sich mit der Säure, noch erleiden sie dadurch eine Veränderung.

2. Salpetrische Säure.

Wasserfreie salpetrische Säure.

421. Läßt man Sauerstoffgas aus einem Gasbehälter, und Stickstoffoxyd aus einem anderen, in einem solchen Verhältnisse, daß auf 4 M. Stickstoffoxyd 1 M. Sauerstoff kommt, in ein langes und enges Rohr hineintreten, dessen anderes Ende in eine kleine Flasche hineingeht, so erhält man, wenn man das Rohr und die Flasche mittelst Chlorcalcium und Schnee bis -20° er-

kaltet, eine Flüssigkeit, welche so flüchtig ist, daß man sie nur in einem zugeblasenen Gefäße aufbewahren kann; bei der gewöhnlichen Temperatur ist sie grün gefärbt, bei -20° farblos. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird diese Flüssigkeit, welche salpetriche Säure ist, augenblicklich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt; 3 Th. derselben zerlegen sich so, wie ich gleich unten anführen werde, daß 2 Th. Stickstoffoxyd bilden, indem sie Sauerstoff an den dritten, welcher in Salpetersäure umgeändert wird, abgeben. Aus diesem Grunde kann man weder die salpetriche Säure, obgleich sie viele krystallisirte Verbindungen liefert, aus diesen unzersetzt ausscheiden, noch die salpetriche Säure direct mit Basen zu Salzen verbinden.

422. Die salpetrichsauren Salze erhält man, wenn man salpetersaures Natron in einem hessischen Tiegel so lange durch Glühen zersetzt, wobei reines Sauerstoffgas entweicht, bis eine kleine Quantität der schmelzenden Masse, in Wasser aufgelöst, eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr weiß, sondern etwas bräunlich fällt. Der weißse Niederschlag ist salpetrichsaures Silberoxyd; die bräunliche Färbung rührt von etwas Silberoxyd her, welches niedergeschlagen wird, wenn durch Zerstörung des salpetrichsauren Salzes freies Natron entstanden ist. Man löst die geschmolzene Masse, welche aus salpetersaurem Natron, salpetrichsaurem Natron und etwas Natron besteht, in Wasser auf, und fällt damit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; salpetrichsaures Silberoxyd, welches nur in 120 Th. kalten Wassers löslich ist, und etwas Silberoxyd fällt nieder. Der abfiltrirte Niederschlag wird in kochendem Wasser aufgelöst, das unauflösliche Silberoxyd abfiltrirt, und aus der Auflösung krystallisirt das salpetrichsaure Silberoxyd heraus. Reibt man dieses mit einer Auflösung von Chlormetallen, z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorblei, zusammen, so bildet sich Chlorsilber,

Darstellung
der salpetrichsauren Salze,

des
Natronsalzes,

des Silberoxydsalzes,

der übrigen
Salze,

Eigenschaften
derselben.

der Sauerstoff des Silberoxyds tritt an die Metalle, und die salpetriche Säure verbindet sich mit den Oxyden derselben. Das salpetriche saure Natron, die salpetriche saure Baryterde und die salpetriche saure Strontianerde kann man leicht in schönen Krystallen erhalten, welche an der Luft sich nicht verändern. Das salpetriche saure Kali, das salpetriche saure Manganoxydul, die salpetriche saure Magnesia und die salpetriche saure Kalkerde sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfließen an der Luft. Das salpetriche saure Kali verbindet sich mit den meisten salpetriche sauren Salzen zu Doppelsalzen. Das salpetriche saure Bleioxyd kann man auch erhalten, wenn man salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei digerirt; die Salpetersäure giebt Sauerstoff an das Blei ab, und es entsteht ein salpetriche saures Bleioxyd mit Ueberschufs von Bleioxyd. Die salpetriche sauren Salze der Erden und Alkalien verändern die rothe Farbe der Pflanzen in eine blaue. Setzt man zu den Auflösungen der salpetriche sauren Salze eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder Essigsäure, hinzu, so wird die salpetriche Säure ausgeschieden, welche, wie ich schon von der tropfbar-flüssigen angeführt habe, in Stickstoffoxyd, welches entweicht, und in Salpetersäure, welche in der Auflösung zurückbleibt, sich zerlegt; die Kohlensäure zerlegt die salpetriche sauren Salze nicht. — Die salpetriche sauren Salze sind hauptsächlich der salpetriche Säure wegen, welche sie enthalten, interessant; ich habe daher hier gleich das Wichtigste davon angeführt, und werde späterhin, bei den einzelnen Basen, nicht wieder darauf zurückkommen.

Die
salpetriche
Salpetersäure.

423. Die salpetriche Säure verhält sich, da sie nur eine schwache Säure ist, eben so wie das Wasser, gegen stärkere Säuren als eine schwache Basis; sie verbindet sich z. B. mit der Salpetersäure und der Schwefelsäure. Die Verbindung der salpetriche Säure mit der Salpetersäure erhält man, wenn die Salpetersäure aus ihren Verbindungen entweder bei einer hohen Tempera-

tur, bei der Rothglühhitze, ausgeschieden wird, oder wenn sie die zu ihrer Existenz nöthige Menge Wasser nicht erhalten kann. Die salpetrichte Salpetersäure bildet sich auf diese Weise in großer Menge am Ende der Destillation der Salpetersäure, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzugesetzt hat, als nöthig ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Die Retorte und Vorlage füllen sich in der zweiten Hälfte der Operation mit rothen Dämpfen, Sauerstoff entweicht, und die salpetrichte Salpetersäure wird von der schon übergebenen Salpetersäure vollständig absorbirt. Die rothe Flüssigkeit, welche man so erhält, ist unter dem Namen der rauchenden Salpetersäure bekannt; sie besteht aus einer Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrate der Salpetersäure. Setzt man Wasser zu der salpetrichten Salpetersäure hinzu, so wird sie zerlegt, Stickstoffoxyd entwickelt sich, und Salpetersäure verbindet sich mit dem Wasser. Bei dieser Zersetzung zeigt sie einen Farbenwechsel; ihre Farbe geht aus dem Rothen in's Gelbe, Grüne und Blaue über, je nachdem man mehr Wasser zusetzt, und zuletzt wird sie ganz farblos. Die Zerlegung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, durch das Wasser, findet nur durch die Verwandtschaft desselben zur Salpetersäure statt; in der rauchenden Salpetersäure, in welcher das Wasser im Hydrat schon chemisch verbunden ist, kann es nicht mehr auf die darin aufgelöste salpetrichte Salpetersäure wirken. Wenn man in einer Retorte, deren Hals *a* luftdicht verbunden ist, mit einem langen Rohre *b*, dessen Spitze *d*

Die rauchende Salpetersäure.

Darstellung der salpetrichten Salpetersäure aus der rauchenden,



in eine Flasche hineingeht, rauchende Salpetersäure sehr vorsichtig destillirt, so verdichten sich, wenn man das Rohr und die Flasche mit einer kaltmachenden Mischung umgiebt, zwei durch ihr spezifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten, welche,

die rauchende Salpetersäure und die Salpetersäure bilden.

wenn man sie mit einander schüttelt, sich wie Oel und Wasser gegen einander verhalten. Die leichtere Flüssigkeit ist salpetriche Salpetersäure, in der eine kleine Menge des ersten Hydrats aufgelöst enthalten ist, wovon man sie durch eine vorsichtige Destillation trennt; die schwerere eine concentrirte Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure, welches davon nicht mehr als ungefähr die Hälfte dem Gewichte nach aufzulösen im Stande ist. Man erhält die salpetriche Salpetersäure gleichfalls und zwar sehr rein, wenn man salpetersaures Bleioxyd, welches man vorher durch Erhitzen von allem mechanisch eingeschlossenen Wasser vollständig befreit hat, in einer Retorte bei einer erhöhten Temperatur zerlegt, und die sich entwickelnde salpetriche Salpetersäure auf dieselbe Weise, welche ich so eben angeführt habe, erkaltet.

aus dem salpetersauren Bleioxyd,

Eigenschaften derselben.

Die salpetriche Salpetersäure ist eine pomeranzengelbe Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht, und kocht bei 28°; ihr Gas zeichnet sich durch eine intensive rothe Farbe aus. Das specifische Gewicht desselben hat man zu 1,72 bestimmt; in 1 M. sind daher $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas enthalten.

Ist keine besondere Oxydationsstufe.

424. Die salpetriche Säure vereinigt sich auf ganz ähnliche Weise, wie mit der Salpetersäure, auch mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen Verbindung, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dafs die salpetriche Salpetersäure eine Verbindung zweier Säuren sei, und nicht etwa, wie es in einigen Lehrbüchern angenommen wird, eine eigene Oxydationsstufe des Stickstoffs bildet, die man salpetriche Säure genannt hat; für die Benennung Säure hat man um so weniger einen Grund, da man durchaus keine Verbindung einer Basis mit dieser Substanz kennt. — Bei Chrom werde ich einen ganz ähnlichen Fall von einer Verbindung zweier Säuren mit einander anführen; die Schwefelsäure und Chromsäure verbinden sich nämlich mit einander zu einer schön krystallisirenden Ver-

bindung, welche so beständig ist, dafs sie sich an der Luft nicht verändert.

3. Stickstoffoxydgas.

425. Das Stickstoffoxyd erhält man, wie ich schon angeführt habe, bei der Oxydation vieler brennbarer Substanzen durch Salpetersäure; zur Darstellung derselben kann man am besten verschiedene Metalle anwenden. Wird ein Metall, welches sich mit dem Sauerstoff zu einer Basis verbindet, durch Salpetersäure oxydirt, so wird gewöhnlich von 4 Th. Salpetersäure 1 Th. zerlegt, und die 3 anderen verbinden sich mit der gebildeten Basis zu einem neutralen salpetersauren Salze, in welchem der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1:5 verhält. Am reinsten erhält man das Stickstoffoxyd, wenn man Kupfer oder Quecksilber anwendet; zur Entwickelung desselben ist der Apparat, welchen ich schon früher bei der Darstellung des Wasserstoffgases (s. 18.) angeführt habe, der zweckmäfsigste, nur die Flasche nimmt man etwas kleiner. Die Salpetersäure wird vom Kupfer zersetzt, ohne dafs man sie zu erwärmen braucht. Das Stickstoffoxydgas kann man über Wasser auffangen, welches nur $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{18}$ dem Maafse nach davon absorbirt. Das Gas ist farblos, röthet die blauen Pflanzenfarben nicht, färbt, wie die Salpetersäure, die thierischen Substanzen gelb, und wirkt tödtend.

Darstellung
des Stickstoff-
oxyds.

426. Kommt es mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung, so bildet es rothe Dämpfe, indem es sich mit dem Sauerstoff verbindet, und zwar, je nachdem mehr Sauerstoff vorhanden ist, zu salpetrichter Säure, zu salpetrichter Salpetersäure, oder zu Salpetersäure.

Verbindet sich
mit Sauerstoff.

Von dem zweiten Hydrat der Salpetersäure verdichten 100 Th., dem Gewichte nach, 90 Th. Stickstoffoxyd; 1 Th. der Salpetersäure wird dabei zerlegt, und salpetrichter Säure gebildet, welche sich mit der Salpetersäure

Zersetzt die
Salpetersäure.

vereinigt, wodurch die gewöhnliche rauchende Salpetersäure entsteht.

Wird zersetzt, 427. Bringt man auf einem Löffel Phosphor in eine Glocke mit Stickstoffgas, und berührt den Phosphor mit einem heißen Metalldrahte, so schmilzt der Phosphor, ohne sich zu entzünden. Zieht man den Draht, an dessen Ende gewöhnlich etwas von dem geschmolzenen Phosphor haften bleibt, aus der Glocke heraus, so entzündet sich dieser Phosphor in der Luft; bringt man aber brennenden Phosphor in das Gas, so brennt er darin fast eben so schön, wie im Sauerstoffgase. Der Phosphor bedarf also einer höheren Temperatur, um der chemischen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff Sauerstoff zu entziehen, als um sich mit dem nicht chemisch gebundenen Sauerstoff der Luft zu verbinden; brennender Schwefel verlöscht aus demselben Grunde in diesem Gase. Glühende Kohle brennt darin wie im Sauerstoffgase; wird dasselbe mit Wasserstoffgas oder mit Schwefelkohlenstoffgas gemengt und entzündet, so findet ein Abbrennen mit Flamme statt, welche bei der letzten Gasart sehr groß und schön leuchtend ist. Man braucht, um diesen letzten Versuch anzustellen, nur etwas Schwefelkohlenstoff in einen mit Stickstoffoxydgas gefüllten Cylinder hineinzugießen und darin verdampfen lassen. Mengt man Stickstoffoxydgas mit Wasserstoffgas, und bringt frisch geglühten Platinaschwamm hinein, so verbindet sich das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoff zu Wasser, und mit dem Stickstoff zu Ammoniak.

durch
brennenden
Phosphor,

durch
glühende
Kohle.

Verbindet sich
mit Eisen-
oxydsalzen
u. s. w.,

428. Die Eisenoxydsalze und die diesen entsprechenden Chlor-, Brom- etc. Verbindungen des Eisens absorbiren das Stickstoffoxyd in großer Menge; die Flüssigkeiten nehmen dabei eine schwarze Farbe an und werden zuletzt ganz undurchsichtig. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man diese Verbindungen mit Salpetersäure behandelt, wodurch Eisenoxyd und Stickstoffoxyd gebildet werden; dieses färbt die Auflösung schwarz, wel-

che Farbe erst verschwindet, wenn die Oxydation vollendet ist, und das Gas durch Aufkochen ausgetrieben wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul absorbiert so viel Stickstoffoxyd, daß sich der Sauerstoff desselben zum Sauerstoff des Eisenoxyduls wie 1:2 verhält; man kann diese Verbindung nur flüssig erhalten. Unter der Luftpumpe, oder beim Abdampfen entweicht das Stickstoffoxyd. Cyaneisenkalium und phosphorsaures Kali bringen in der Auflösung dieser Verbindung rothbraune Niederschläge hervor, welche die ganze Menge des Stickstoffoxyds enthalten.

429. Leitet man Stickstoffoxydgas in eine concentrirte Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak, Kali oder Natron, wozu man einen Ueberschuß an Basis hinzusetzt, so wird das Stickstoffoxyd absorbiert, und die neu entstandene Verbindung scheidet sich in schönen Krystallen aus. Die Ammoniakverbindung ist in Alkohol unlöslich; in Wasser löst sie sich leicht auf und zersetzt sich rasch, um so rascher, je höher die Temperatur ist; im trockenen Zustande ist sie beständiger. Das Kalisalz ist beständiger, läßt sich bis 110° ohne Zersetzung erhitzen; bei 130° zerlegt es sich, indem schweflichtsaures Kali zurückbleibt und Stickstoffoxydgas sich entwickelt. Diese Verbindungen entwickeln, wenn sie auf die Weise, welche ich gleich anführen werde, zersetzt werden, Stickstoffoxydul, und ein neutrales schwefelsaures Salz bildet sich. Da in den schweflichtsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:2, und in den schwefelsauren wie 1:3 sich verhält, und das Stickstoffoxydgas $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas, das Stickstoffoxydul aber $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas und 1 M. Stickstoffgas enthält; so ist 1 M. schweflichter Säure, welche 1 M. Sauerstoff enthält, in den Salzen mit 2 M. Stickstoffoxyd verbunden, und bei der Zersetzung wird 1 M. Stickstoffoxydul frei.

mit schweflichtsauren Salzen.

Zusammensetzung dieser Verbindungen.

KaOS2O u. N^2O
 KaOS3O u. N^3O

Diese Verbindungen zerlegen sich selbst durch die Zerlegung

dieser Verbindungen durch Contact. schwächsten Säuren, indem ein schwefelsaures Salz sich bildet und Stickstoffoxydul sich entwickelt; dasselbe findet statt, wenn man sie mit Bleisalzen oder anderen Salzen fällt. Platinaschwamm, metallisches Silber, Kohlenpulver, Mangansuperoxyd, Auflösung von verschiedenen metallischen Salzen, z. B. vom schwefelsauren Zink, bewirken diese Zerlegung gleichfalls, so daß diese Verbindungen ein recht schönes Beispiel von Zerlegung durch Contact darbieten.

Wie ist ihre Zusammensetzung anzusehen? Da das Kalisalz Stickstoffoxyd und schwefelsaures Kali giebt, so darf man nicht annehmen, daß in diesen Verbindungen Stickstoffoxydul mit den schwefelsauren Salzen verbunden ist; am wahrscheinlichsten ist es, daß das Stickstoffoxyd sich zu den schwefelsauren Salzen dem Krystallwasser ähnlich verhält. Von dem ähnlichen Verhalten anderer Substanzen ist schon früher Einiges (s. 279.) angeführt worden.

Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Basen kennt man bisher noch nicht mit Bestimmtheit; eben so wenig verbindet es sich mit Säuren. Man kann es Monate lang mit Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, stehen lassen, ohne daß es davon aufgenommen wird. Bringt man es lange Zeit hindurch mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Berührung, so ändert es sich in Stickstoffoxydul und in salpetrichte Säure um, welche sich mit dem Kali verbindet.

4. Stickstoffoxydul.

Darstellung des Stickstoffoxyduls, 430. Das Stickstoffoxydul erhält man, wenn man einige Metalle, z. B. Zink, auf verdünnte Salpetersäure einwirken läßt, oder wenn man dem Stickstoffoxyde durch feuchte Zink- oder Eisenfeile, oder schweflichtsaure Salze die Hälfte seines Sauerstoffs entzieht. Diese Methoden sind jedoch weder bequem, noch erhält man die Verbindung leicht rein; am besten stellt man es durch Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks dar. Das sal-

salpetersaure Ammoniak erhitzt man in demselben Apparate, welchen man zur Zerlegung des Quecksilberoxyds anwendet (s. 2.), nur muß man es, da es zwischen 2 bis 300° schon zerlegt wird, sehr vorsichtig erhitzen. In der Vorlage sammelt sich Wasser an, und das Gas fängt man in Glocken auf. Will man viel Stickstoffoxydul bereiten, so wendet man eine große Retorte an, welche man in einem Sandbade erhitzt; das Stickstoffoxydul fängt man in einem Gasbehälter auf.

Das krystallisirte Ammoniak besteht aus Salpetersäure, Ammoniak und Krystallisationswasser. Der Wasserstoff des Ammoniaks verbindet sich beim Erhitzen mit einem Theile des Sauerstoffs der Salpetersäure, und es bleibt genau so viel Sauerstoff übrig, daß der Stickstoff der Salpetersäure und der Stickstoff des Ammoniaks damit Stickstoffoxydul bilden.

Salpetersaur. }	{	Salpetersäure	=	2 $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg.	+ 1 M. Stickstoffg.	
Ammoniak }	{	Ammoniak	=	3 - Wasserstg.	+ 1 -	-
		Wasser	=	3 M. Wasserstg.	+ 1 $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg.	
		Stickstoffoxydul	=	2 - Stickstoffg.	+ 1 -	-

431. Das Stickstoffoxydul ist bei dem gewöhnlichen Druck und der gewöhnlichen Temperatur gasförmig. Zerlegt man das salpetersaure Ammoniak auf ähnliche Weise, wie das Cyanquecksilber (s. 252.), in einem verschlossenen Rohre, so erhält man in dem erkalteten Theile zwei Schichten, wovon die eine Wasser, die andere tropfbarflüssiges Stickstoffoxydul ist; dieses ist farblos und sehr dünnflüssig. Mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff gemengt, oxydirt sich das Stickstoffoxydul nicht höher, und es entstehen keine rothen Dämpfe. Es ist farblos, hat einen angenehmen Geruch und süßen Geschmack; eingeathmet bringt es einen augenblicklich vorübergehenden Rausch hervor. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine Blase aus Goldschlägerhaut, worin ungefähr 3 bis 4 Quart hineingehen, und welche mit einem Mundstück versehen ist, mit dem Gase, indem man vorher die Luft ausdrückt, und das Mundstück an einen Gas-

aus dem salpetersauren Ammoniak.

Eigenschaften desselben,

berauscht eingeathmet.

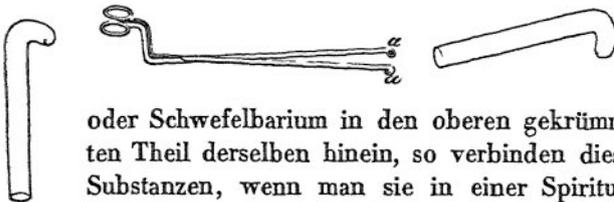
behälter, welcher mit dem Gase gefüllt ist, mittelst eines Kautschuckrohres befestigt. Man athmet zuerst so viel als möglich die in den Lungen enthaltene Luft aus, setzt dann das Mundstück an den Mund, und athmet die Gasart ein; sie wird, ohne dafs eine Expiration nöthig wäre, von den Lungen aufgenommen. Gefährliche Folgen hat dieses Einathmen nur, wenn es entweder zu häufig und zu schnell wiederholt wird, — Thiere z. B. sterben in diesem Gase, wenn man sie längere Zeit darin läfst, an einem zu lange dauernden Rausch, — oder wenn das Gas fremde Bestandtheile, z. B. Chlor, enthält, welcher Fall eintritt, wenn das salpetersaure Ammoniak etwas chlorwasserstoffsäures Ammoniak enthält.

Glühende Kohle brennt im Stickstoffoxydul wie im Sauerstoffgase, und Phosphor verhält sich zu diesem Gase eben so, wie zum Stickstoffoxyd. Wird schwach brennender Schwefel in dieses Gas gebracht, so verlischt er darin; brennt er dagegen mit starker Flamme, so brennt er darin, wie im Sauerstoffgase.

Zusammensetzung der Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs und der salpetersauren und salpetrichsauren Salze.

Untersuchung
der Zusammen-
setzung
des Stickstoff-
oxyduls und
Stickstoff-
oxyds,

432. Läfst man über Quecksilber in eine, oben etwas gekrümmte Glocke Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul hineinsteigen, dessen Maafs man genau bestimmt, und bringt, mittelst einer Zange *), etwas Kalium, Zinn



oder Schwefelbarium in den oberen gekrümmten Theil derselben hinein, so verbinden diese Substanzen, wenn man sie in einer Spirituslampe erwärmt, sich mit dem Sauerstoff der

*) Die Enden dieser Zange bestehen aus zwei kleinen Löffeln aa,

Gasarten, und reines Stickstoffgas bleibt zurück, und zwar vom Stickstoffoxydul gerade so viel dem Maafse nach, als vom Gase angewandt wurde, vom Stickstoffoxyde dagegen nur die Hälfte. Um die Sauerstoffmenge zu finden, womit der Stickstoff verbunden war, braucht man also nur das specifische Gewicht der beiden Gasarten zu bestimmen, da das specifische Gewicht des Stickstoffgases (0,976) und das des Sauerstoffgases (1,1026) bekannt sind.

Das specifische Gewicht des Stickstoffoxydulgases hat man zu 1,527, das des Stickstoffoxydgases zu 1,039 gefunden; in 1,527 Stickstoffoxydul sind folglich 0,976 Stickstoff und $0,551 \left(\frac{1,102}{2} \right)$ Sauerstoff, und in 1,039 Stickstoffoxyd $0,488 \left(\frac{0,976}{2} \right)$ Stickstoff und $0,551 \left(\frac{1,102}{2} \right)$ Sauerstoff enthalten.

Vergleicht man die Sauerstoffmenge mit dem specifischen Gewicht desselben, so findet man, wie viel dem Maafse nach Sauerstoff in den Verbindungen enthalten war; 1 M. Stickstoffoxydulgas besteht folglich aus 1 M. Stickstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, und 1 M. Stickstoffoxydgas aus $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas.

433. Aus der Zersetzung des salpetersauren Ammoniak's folgt, dafs die Salpetersäure aus $2\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas und 1 M. Stickstoffgas besteht. Die Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls nämlich habe ich so eben angeführt; die Versuche, durch welche man die Zusammensetzung des Ammoniak's, und wie viel Ammoniak mit der Salpetersäure sich verbindet, gefunden hat, werde ich späterhin anführen. Würde die Salpetersäure nicht nach dem angeführten Verhältnisse zusammengesetzt sein, so

der
Salpetersäure

welche so dicht auf einander schliessen, dafs die hineingelegte Substanz nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommen kann.

müßte bei der Zerlegung des salpetersauren Ammoniaks, welche jedoch nicht statt findet, entweder Stickstoff, oder Stickstoffoxyd, oder Ammoniak sich entwickeln, oder auch die Neutralität des Salzes sich ändern. Directe Versuche, indem man Sauerstoff zu Stickstoffoxyd treten läßt, geben dasselbe Resultat. Ein Maafs Stickstoffoxyd bedarf nämlich $\frac{3}{4}$ Maafs Sauerstoff, um vollständig in Salpetersäure umgeändert zu werden. Berechnet man aus diesem Verhältnisse die Zusammensetzung der Salpetersäure dem Gewichte nach, so enthält sie in 100 Th. 26,17 Stickstoff und 73,83 Sauerstoff. — Die Zusammensetzung der salpetersauren Salze hat man durch Glühen des salpetersauren Bleioxyds bestimmt: 100 Th. salpetersaures Bleioxyd verloren durch Glühen 32,69 Th. Salpetersäure, worin 24,134 Sauerstoff enthalten sind, und 67,31 Bleioxyd bleiben zurück, welche 4,8268 Sauerstoff enthalten; nun verhalten sich

$$4,8268 : 24,134 :: 1 : 5.$$

Der Sauerstoffgehalt der Basis verhält sich also in den salpetersauren Salzen, welche dem krystallisirten salpetersauren Bleioxyd entsprechen, nämlich in allen neutralen, wie 1 : 5, und 100 Th. Salpetersäure sättigen folglich eine Menge Basis, welche $14,77 \left(\frac{73,85}{5} \right)$ Sauerstoff enthält.

der
salpetrichten
Salpetersäure,

434. Die salpetrichte Salpetersäure hat man über glühende Kupferspäne geleitet; der Sauerstoff bleibt beim Kupfer, und wird durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt; der Stickstoff entwickelt sich als Gas und wird aufgefangen. Die Salpetersäure ist nach diesem Versuche mit der salpetrichten Säure so verbunden, daß der Stickstoffgehalt in beiden gleich ist, und der Sauerstoff sich wie 5 : 3 verhält.

der
salpetrichten
Säure.

435. Glüht man salpetrichtsaures Silberoxyd, so erhält man metallisches Silber und keine Spur von Wasser. Den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds kennt man durch

durch andere Versuche. Aus dem Verluste beim Glühen kann man also die salpetrichte Säure berechnen, welche mit dem Silberoxyde verbunden war. Setzt man zu einer gewogenen Quantität salpetrichtersauren Silberoxyds, welches man in Wasser aufgelöst hat, Schwefelsäure bis zur vollständigen Zerlegung der Verbindung hinzu, so entweicht Stickstoffoxyd, und in der Flüssigkeit ist alsdann Schwefelsäure, Silberoxyd und Salpetersäure enthalten; setzt man zu dieser eine Auflösung von Baryterde, so verbinden sich die Säuren damit, schwefelsaure Baryterde und Silberoxyd sondern sich als unlöslich aus und werden durch Filtration getrennt. Durch die Auflösung leitet man kohlen saures Gas, um die überschüssig hinzugesetzte Baryterde als kohlen saure Baryterde, welche fast ganz unlöslich ist, daraus auszuscheiden; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, in wenig Wasser aufgelöst und filtrirt, um so die letzte Menge kohlen saurer Baryterde abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird alsdann wieder abgedampft, und aus der salpetersauren Baryterde, die man so erhält, und deren Zusammensetzung man durch andere Versuche kennt, wird das Gewicht der Salpetersäure bestimmt, welche dadurch entstand, daß ein Theil der salpetrichten Säure ihren Sauerstoff an den anderen abgab und als Stickstoffoxyd entwich. Zieht man das Gewicht der so erhaltenen Salpetersäure von dem Gewichte der in der angewandten Quantität des Silbersalzes enthaltenen salpetrichten Saure ab, so erhält man das Gewicht des entwickelten Stickstoffoxyds. Aus diesem Versuche findet man, daß der Stickstoff der erhaltenen Salpetersäure zu dem des Stickstoffoxyds sich wie 1:2 verhält. Ein M. Stickstoff ist in der Salpetersäure mit $2\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff, und 2 M. Stickstoff sind im Stickstoffoxyde mit 2 M. Sauerstoff verbunden. Folglich sind in der salpetrichten Säure 3 M. Stickstoff mit $4\frac{1}{2}$ M., oder 1 M. mit $1\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff vereinigt; dem Gewichte nach also in 100 Th. salpetricht-

ter Säure 62,86 Sauerstoff und 37,14 Stickstoff enthalten. Aus dem angeführten Versuche findet man gleichfalls, da man den Sauerstoff des Silberoxyds kennt, daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den neutralen salpetrichtersauren Salzen sich wie 1:3 verhält; die Sättigungscapacität der salpetrichter Säure beträgt also $\left(\frac{62,89}{3}\right)$ 20,96.

Zusammensetzung dieser Stickstoffverbindungen dem Gewichte nach.

436. Berechnet man aus den Maafsverhältnissen, nach dem spec. Gewichte des Stickstoffgases (0,976) und dem des Sauerstoffgases (1,1026), die Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen dem Gewichte nach, so erhält man folgende Zahlen:

	Stickstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.
Stickstoffoxydul	100 +	56,486	oder 63,90 +	36,10
Stickstoffoxyd	— +	112,971	- 46,95 +	43,05
Salpetrichte Säure	— +	169,457	- 37,11 +	62,89
Salpetersäure	— +	282,428	- 26,15 +	73,85.

II. Schwefel und Sauerstoff.

1. Schwefelsäure	=	100 Schwefel	+ 149,13 Sauerstoff.
2. Unterschweifelsäure	=	-	+ 124,28 -
3. Schweflichte Säure	=	-	+ 99,42 -
4. Unterschweiflichte Säure	=	-	+ 49,71 -

1. Schwefelsäure.

437. Man kann die Schwefelsäure sowohl wasserfrei als in drei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbunden erhalten; die wasserfreie Säure und das erste Hydrat gewinnt man aus dem Nordhäuser Vitriolöl. Das zweite Hydrat ist die sogenannte englische Schwefelsäure; setzt man zu dieser mehr Wasser hinzu, so erhält man das dritte Hydrat. Die englische Schwefelsäure und das Nordhäuser Vitriolöl sind allgemein im Handel verbreitet.

Die wasserfreie Schwefelsäure,

438. Das Nordhäuser Vitriolöl besteht aus einer Auflösung des ersten Hydrats in dem zweiten; setzt man es einer Temperatur von 0° aus, so krystallisirt das erste

Hydrat heraus; erwärmt man dieses Hydrat, so zerlegt es sich in das zweite Hydrat und in wasserfreie Schwefelsäure. Dieselben Produkte giebt natürlich das Nordhäuser Vitriolöl bei derselben Behandlung. Die wasserfreie Schwefelsäure gewinnt man, wenn Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte, welche man in ein Sandbad stellt, langsam erwärmt wird, und die übergehenden Dämpfe in einer Flasche, welche man kalt erhält und nachher mit einem gut eingeriebenen Stöpsel verschließen kann, verdichtet werden; will man nur eine kleine Quantität darstellen, so kann man diese Operation über einer Spirituslampe vornehmen. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine krystallinische, asbestähnliche, zähe Masse, welche man zwischen den trocknen Fingern wie Wachs kneten kann; bei 18° ist ihr specifisches Gewicht 1,97; etwas über 30° kocht sie; will man sie schmelzen, so muß man sie in warmen Sand von etwa 25° stellen; erwärmt man sie aber zu rasch, so nimmt sie schnell Gasform an und kann eine Explosion bewirken. Das Gas der wasserfreien Schwefelsäure ist farblos, was man bei der Destillation sehr gut beobachten kann. Reine Kalkerde oder Baryterde glühen, wenn sie im Gase der Säure erhitzt werden, und zeigen dieselben Verbrennungserscheinungen, welche bei der Verbindung einfacher Körper statt finden.

439. Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser geschieht unter Entwicklung von viel Wärme; wirft man ein Wenig von dieser Säure in Wasser, so entsteht ein ähnliches Geräusch, als wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird; nimmt man nur so viel Wasser als nöthig ist, um das zweite Hydrat zu bilden, so entsteht bei größeren Quantitäten, z. B. wenn man eine Drachme Säure genommen hat, eine Feuererscheinung und eine Explosion, wodurch die Gefäße, worin man die Mischung macht, zertrümmert werden. Das Rauchen der wasserfreien Säure an der Luft beruht darauf, daß sie,

Darstellung,

Eigenschaften.

Verhalten derselben zum Wasser.

Warum sie raucht?

indem sie sich verflüchtigt und mit dem Wasser der Luft verbindet, ein Hydrat bildet, welches erst bei 326° kocht, also viel weniger flüchtig ist, als die wasserfreie Säure; aus demselben Grunde bilden sich auch im Anfange der Destillation der wasserfreien Säure aus dem Nordhäuser Vitriolöle im Retortenhalse und in der Vorlage weiße Dämpfe, welche nachher verschwinden. Ein Maafs gasförmige Schwefelsäure enthält $1\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff und $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas; demnach würde ihr specifisches Gewicht 2,76 betragen, welche so nahe mit den Bestimmungen übereinstimmt, als es bei einer solchen Substanz möglich ist.

Das erste Hydrat der Schwefelsäure.

440. Das erste Hydrat kann man nur schwierig rein vom zweiten Hydrate erhalten; man erreicht es durch öfteres Schmelzen der gebildeten Krystalle und Abgießen der nicht krystallisirten Flüssigkeit, oder wenn man bei Bereitung der Säure aus dem Eisenvitriol, welche ich gleich anführen werde, eine neue Vorlage anlegt, und nun die concentrirteste Säure übergeht. Man erhält das erste Hydrat im ersten Falle in Krystallen mit schön ausgebildeten Flächen, im letzten Falle als eine feste krystallinische Masse, welche, wenn darin kein zweites Hydrat enthalten ist, bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre fest bleibt. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zum Sauerstoff der Säure im ersten Hydrat, nach einer damit angestellten Untersuchung, wie 1 : 6.

Das zweite Hydrat oder die englische Schwefelsäure.

Zieht die wasserfreie Säure oder das erste Hydrat Wasser aus der Luft an, oder werden sie damit versetzt, so kann man durch Erwärmen nur so viel Wasser wieder abscheiden, bis das zweite Hydrat, die sogenannte englische oder gewöhnliche Schwefelsäure, entsteht, welche bei 326° kocht. Dieses Hydrat enthält so viel Wasser, daß der Sauerstoff des Wassers zu dem der Schwefelsäure sich wie 1 : 3 verhält; man kann dieses Wasser nur durch eine stärkere Basis austreiben. Setzt man eine gewogene Quantität Schwefelsäure zu einer gewogenen Quantität geschmolzenen Bleioxyds, wovon man einen

Bestimmung seines Wassergehaltes.

Ueberschuß anwendet, so wird das Wasser ausgetrieben, und durch Abwägen des erhitzten schwefelsauren Bleioxyds findet man, daß das fortgegangene Wasser $18\frac{1}{2}$ p. C. von der Schwefelsäure betrug. Dieses Hydrat wird bei -34° fest, und hat ein spezifisches Gewicht von 1,85.

441. Setzt man zu diesem Hydrat noch eben so viel Wasser hinzu, als es enthält, so bilden sich in dieser Flüssigkeit, wenn man sie bis 0° erkalten läßt, große Krystalle, welche bei 4° schmelzen, ein spezifisches Gewicht von 1,78 haben, und in denen der Sauerstoff des Wassers, nach einer damit angestellten Untersuchung, sich zum Sauerstoff der Säure wie 2:3 verhält.

Das dritte Hydrat.

442. Setzt man Wasser zum zweiten Hydrat hinzu, so entsteht bei der chemischen Verbindung der Schwefelsäure und des Wassers eine so hohe Temperatur, daß durch unvorsichtiges Hineingießen eine Explosion erfolgen kann. Ohne Gefahr kann man Schwefelsäure zum Wasser hinzusetzen, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung bringt, und die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingießt.

Wie mengt man Schwefelsäure und Wasser?

443. Wenn man Schwefelsäure und Wasser mit einander mischt, so findet eine Verdichtung statt; z. B. gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser, welche man nach der Mischung wieder bis zu ihrer vorigen Temperatur erkalten läßt, ziehen sich um $\frac{29}{1000}$ zusammen, so daß also aus 100 Th. ungefähr 97 Th. dem Maasse nach entstanden sind. Je weniger Wasser zur Schwefelsäure hinzugesetzt wird, um so größer ist die Verdichtung, ohne jedoch einem bestimmten Gesetze zu folgen; so daß man durch Versuche hat ermitteln müssen, wie viel Schwefelsäure in einer verdünnten Schwefelsäure von einem bestimmten spezifischen Gewicht enthalten ist, indem man nämlich zu einer gewogenen Menge Schwefelsäure gewogene Quantitäten Wasser hinzusetzte, und das spezifische

Wie verhält sich das spezifische Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure zum Gehalt an Schwefelsäure?

Gewicht der erhaltenen Flüssigkeiten bestimmte. Die Tabelle, welche man nach diesen Versuchen entworfen hat, will ich am Ende des Lehrbuches anführen, zugleich mit einer Tabelle über den Kochpunkt der verdünnten Schwefelsäure nach ihrem Wassergehalte. Die Verdichtung nämlich, welche bei den ersten Quantitäten Wasser, die man zur Schwefelsäure hinzusetzt, statt findet, ist so bedeutend, daß es schwer ist, aus dem specifischen Gewichte genau auf den Gehalt einer Säure zu schliessen, deren specifisches Gewicht zwischen 1,85 und 1,78 liegt; der Kochpunkt dagegen verändert sich mit dem Wassergehalte so bedeutend, daß die Säure von 1,78 specifischem Gewicht bei 224° kocht, also bei einer um 102° niedrigeren Temperatur, als die Säure von 1,85.

Der Kochpunkt der wasserhaltigen Schwefelsäure steigt allmählig bei der Concentration.

444. Die Temperatur, wobei die Schwefelsäure kocht, steigt beim Concentriren derselben allmählig, so wie das Wasser verdampft. Es finden keine Sprünge statt, welches eintreten müßte, wenn chemische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen aufgehoben würden, so daß daraus zu folgen scheint, daß die chemische Verbindung zwischen der Schwefelsäure und dem Wasser, welches beim Concentriren entweicht, schon früher aufgehoben worden sei, und daß es nur durch die auflösende Kraft der Schwefelsäure zurückgehalten werde; so wie die Verwandtschaft zwischen Kochsalz und Wasser schon bei 0° aufgehört hat, das Kochsalz aber dennoch den Kochpunkt des Wassers, worin es bis zur Sättigung aufgelöst ist, um 9° erhöht.

Verhalten der Schwefelsäure,

445. Bei einer starken Rothglühhitze zerlegt sich die Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflichtsaures Gas, wenn z. B. die Dämpfe desselben durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben werden.

verschiedener schwefel-

Das Nordhäuser Vitriolöl kann mit Vortheil nur durch das Erhitzen eines einzigen schwefelsauren Salzes, des Eisenvitriols, gewonnen werden. Die schwefelsauren Salze nämlich verhalten sich bei erhöhter Tempera-

tur sehr verschieden; diejenigen, welche eine sehr starke Basis enthalten, z. B. schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Baryterde, können nicht durch die höchste Temperatur zerlegt werden. Schwefelsaures Kupferoxyd wird erst bei einer stärkeren Rothglühhitze zersetzt, indem Kupferoxyd zurückbleibt, und die Schwefelsäure in schweflichte Säure und Sauerstoff zerfällt. Derselbe Fall tritt noch bei der schwefelsauren Thonerde ein, obgleich sie schon zu den schwächeren Basen gehört. Das schwefelsaure Eisenoxyd dagegen bedarf, da das Eisenoxyd eine noch schwächere Basis ist, als die Thonerde, zu seiner Zerlegung nur einer so niedrigen Temperatur, daß dabei weder die Schwefelsäure zerlegt wird, noch das Salz vorher vollständig das Wasser verloren hat. Was das Krystallisationswasser anbetrifft, so wird die letzte Proportion desselben von einigen Salzen mit solcher Verwandtschaft zurückgehalten, z. B. vom schwefelsauren Kupferoxyd und schwefelsauren Manganoxydul, daß sie es erst bei der Rothglühhitze verlieren, statt daß dagegen andere Salze, z. B. schwefelsaures Natron, weit unter dem Kochpunkt des Wassers keine Verwandtschaft dazu mehr besitzen.

sauren Salze
bei erhöhter
Temperatur.

Der Eisenvitriol besteht aus Schwefelsäure, Eisenoxydul und Wasser; der Sauerstoff des Eisenoxyduls verhält sich zu dem des Wassers wie 1 : 7, und zu dem der Säure wie 1 : 3. In 100 Theilen besteht der Eisenvitriol aus 25,36 Th. Eisenoxydul, 28,91 Th. Schwefelsäure und 45,73 Th. Wasser; er verliert beim Erhitzen, ehe eine Zersetzung des Salzes selbst erfolgt, 6 Proportionen Wasser, oder 39,18 p. C. Wird er stärker erhitzt, so oxydirt sich das Eisenoxydul auf Kosten der Schwefelsäure zu Eisenoxyd, indem es noch $\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff aufnimmt, als es enthält. Die Hälfte der Schwefelsäure wird dadurch zerlegt und in schweflichte Säure umgeändert, welche entweicht; dabei geht zugleich Wasser mit Schwefelsäure verbunden über, und basisch schwefelsau-

Darstellung
der Nordhäu-
ser Schwefel-
säure.

res Eisenoxyd bleibt, noch mit etwas Wasser verbunden, zurück. Erst wenn die Entwicklung der schweflichten Säure aufgehört hat, wird bei verstärkter Hitze auch dieses zerlegt; Schwefelsäure und Wasser entweichen entweder als erstes Hydrat, oder als ein Gemenge vom zweiten Hydrat mit wasserfreier Schwefelsäure, und Eisenoxyd bleibt zurück. Die Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls geschieht in eigenen Fabriken, deren Anlage nur da möglich ist, wo man den Eisenvitriol sehr wohlfeil erzeugen kann; die Gegend von Carlsbad und der Harz ist in dieser Hinsicht am meisten begünstigt. Die Gewinnung des Eisenvitriols selbst werde ich bei diesem Salze anführen. Er wird zuerst auf einer Platte in der freien Luft so lange erwärmt, bis er alles Wasser verloren hat, welches man, ohne ihn zu zerlegen, austreiben kann; dann bringt man ihn in steinerne Kruken, welche man an jeder Seite eines Galeerenofens in drei Reihen über einander legt. In jeder Reihe stehen zwanzig solcher Kruken neben einander. Die Kruken der einen und der anderen Seite des Galeerenofens berühren sich an ihren hinteren Enden, so dafs, da der Galeerenofen in der Mitte keine Zwischenwand hat, 120 Kruken durch eine Feuerung erhitzt werden. Die Länge der Kruken beträgt $1\frac{1}{2}$ Fufs, der Durchmesser 3 Zoll. Sie werden langsam erwärmt, bis die Schwefelsäure sich zu entwickeln anfängt; dann wird eine Vorlage *I*, worin man $\frac{1}{4}$ Pfund



Wasser vorschlägt, angelegt, und zwar so, dafs die Vorlage mit ihrem Halse in die

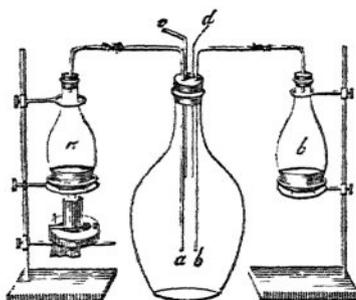
Kruke *V* hineingeht, um das Hineinfallen des Kittes, womit die Vorlage an die Kruke angekittet wird, in die Schwefelsäure zu verhüten. Vier Mal wird die Kruke mit dem calcinirten Eisenvitriol gefüllt und abdestillirt, bis die Schwefelsäure die gehörige Concentration erreicht hat. Man kann gleichfalls gewöhnliche Schwefelsäure in Nordhäuser Vitriolöl umändern, wenn man sie auf Eisen-

oxyd gießt, die so entstandene Verbindung eine Zeit lang erhitzt, bis ein Theil des Wassers abdestillirt ist, und dann stärker erwärmt, indem man eine Vorlage anlegt; auf diese Weise kann man dasselbe Eisenoxyd mehrere Male benutzen. Auch durch Erhitzen des sauren schwefelsauren Kali's oder Natrons kann man Nordhäuser Vitriolöl gewinnen, indem neutrale schwefelsaure Salze zurückbleiben. Das Nordhäuser Vitriolöl wird hauptsächlich zur Auflösung des Indigo's verwandt.

446. Die Darstellung der englischen oder der gewöhnlichen Schwefelsäure beruht darauf, daß, wenn schweflichte Säure, welche man durch Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft erzeugt, mit Stickstoffoxyd und feuchter atmosphärischer Luft gemengt wird, Stickstoffoxyd sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und salpetrichte Säure bildet, welche den erhaltenen Sauerstoff an die schweflichte Säure abgiebt, die dadurch in Schwefelsäure umgeändert wird. Im Kleinen kann man diesen Versuch in einem großen Glasgefäß anstellen, in welches man aus einem Kolben *n* schweflichte

Darstellung
der gewöhnlichen
Schwefelsäure

im Kleinen.



Säure, die man, wie ich bald weitläufiger anführen werde, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zerschnittenem Kupferblech dargestellt, hineintreten läßt; sobald die schweflichte Säure anfängt sich zu entwickeln, gießt man Salpetersäure auf zerschnittenes Kupferblech, welches sich

in einem anderen Kolben *b* befindet. Ohne dafs man Wärme anzuwenden nöthig hat, wirkt das Kupferblech auf die Salpetersäure, und Stickstoffoxyd tritt in das grofse Glasgefäfs; rothe Dämpfe, salpetrichte Säure nämlich, werden dadurch gebildet, dafs es Sauerstoff aus der Luft, welche sich in dem Gefäfs befindet, aufnimmt, und diese geben an die schweflichte Säure den erhaltenen Sauerstoff ab, welche sich damit zu Schwefelsäure verbindet. Eine nothwendige Bedingung zur Schwefelsäurebildung ist zwar, dafs etwas Feuchtigkeit gegenwärtig sei, denn trockene schweflichte Säure wirkt nicht auf salpetrichte Säure; das Stickstoffoxyd enthält jedoch hinreichend Wasserdämpfe beigemischt, auch kann man auf den Boden des Glasgefäfses etwas Wasser giefsen. Leitet man die Operation so, dafs in dem Glasgefäfs ein grofser Ueberschufs von atmosphärischer Luft und schweflichter Säure ist, indem man unausgesetzt schweflichte Säure hineintreten läfst, und Luft durch ein Rohr *c* hineinbläst, so bildet sich fortdauernd Schwefelsäure, welche niederfällt und von dem, unten im Glasgefäfs befindlichen Wasser aufgenommen wird. Da die Umwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure darauf beruht, dafs das Stickstoffoxyd aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, dieses an die schweflichte Säure abgibt und wieder zu Stickstoffoxyd wird, und dann wiederum Sauerstoff aufnimmt und an die schweflichte Säure abgibt, so kann, indem dieser Procefs viele Male sich wiederholt, eine sehr kleine Menge Stickstoffoxyd dazu dienen, um aus einer grofsen Menge atmosphärischer Luft den Sauerstoff auf eine grofse Menge schweflichter Säure zu übertragen; zuletzt bleibt Stickstoffoxyd bei der ihres Sauerstoffs beraubten Luft, welche aus dem Gefäfs herausgeschafft werden mufs, um neuer Luft Platz zu machen, beigemischt zurück und kann nicht weiter benutzt werden. — Im Grofsen rechnet man, dafs bei dieser Bildung der Schwefelsäure auf 100 Th. Schwefel, oder auf 199,42 Th.

Stickstoffoxyd
überträgt den
Sauerstoff der
Luft an die
schweflichte
Säure.

schweflichter Säure, ungefähr 2,96 Stickstoffoxyd nothwendig sind; da diese nur 1,58 Th. Sauerstoff enthalten, so sieht man daraus, dafs das Stickstoffoxyd durch seinen Sauerstoffgehalt zur Bildung der Schwefelsäure nichts hat beitragen können.

447. Leitet man die Operation in dem Glasgefäße dagegen so, dafs eine grofse Menge Stickstoffoxyd mit schweflichter Säure und atmosphärischer Luft sich mischt, so bemerkt man, wie ein fester Körper sich bildet, der theils an die Wände des Gefäßes sich ansetzt, theils in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich, erscheint und zu Boden fällt. Dieser Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetrichter Säure, welche ich schon früher erwähnt habe. Kommt dieser krystallisirte Körper mit Wasser in Berührung, so zersetzt er sich in Schwefelsäure und in Salpetersäure, welche vom Wasser aufgelöst werden, und in Stickstoffoxyd, welches entweicht; findet bei der Darstellung der Schwefelsäure die Bildung dieses festen Körpers statt, so mufs man, da bei seiner Zersetzung ein Drittel der salpetrichten Säure für den weiteren Procefs verloren geht, eine grofse Menge Stickstoffoxyd anwenden, wenn die Schwefelsäurebildung nicht bald aufhören soll. Wenn man vieles und reines Wasser auf den Boden der Flasche gegossen hat, so verschluckt dieses die schweflichte Säure, und die Schwefelsäurebildung wird dadurch gleichfalls verhindert.

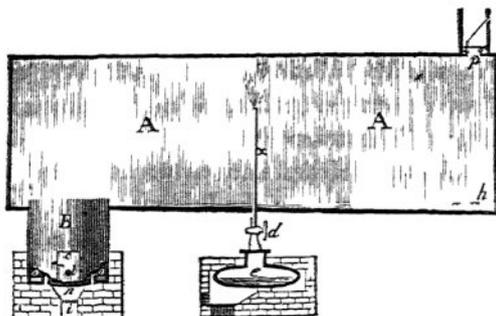
448. Alle diese Erscheinungen, welche man so im Kleinen verfolgen kann, wiederholen sich bei der Darstellung der Schwefelsäure im Grofsen. Durch eine genaue Berücksichtigung der Umstände, welche dabei statt finden, ist man dahin gelangt, den Schwefel, welchen man anwendet, mit einem Aufwande von höchstens 8 p. C. Salpeter, fast ohne Verlust, in Schwefelsäure zu verwandeln. Man hat dazu verschiedene Vorrichtungen angewandt; bei allen verbrennt man den Schwefel in atmos-

Bildung der
schwefelsauren
salpetrichten
Säure.

Darstellung
der Schwefel-
säure
im Grofsen,

in
verschlossener
Kammer,

phärischer Luft, und läßt die gebildete schweflichte Säure in einen großen vierkantigen Raum *AA*, dessen Wände, Decke und Boden aus zusammengefügtten Bleiplatten bestehen, in die sogenannte Bleikammer, hineintreten. Zwei dieser Vorrichtungen verdienen besonders erwähnt zu werden, wovon bei der einen die Verbrennung im verschlossenen Raum, bei der anderen unter fortdauerndem Luftzuge statt findet. Bei der ersten Vorrichtung ist an dem einen Ende der Kammer, welche 15 Fufs hoch, 27 Fufs breit und 50 Fufs lang ist, am Boden ein Cylinder *B* von Blei angebracht, dessen oberer Rand 10 Zoll über den Boden der Kammer hervorragt, und dessen un-



terer Rand mit einer Rinne versehen ist, worin man verdünnte Schwefelsäure *o* in solcher Menge sich concentriren läßt, daß die Wände des Cylinders durch den brennenden Schwefel nicht zu stark erhitzt werden; dieser Cylinder ruht auf einem Mauerwerke, in dessen Mitte sich eine eiserne Schüssel *n* befindet, welche, indem man auf dem Rost *i* Feuer macht, so stark erwärmt wird, daß Schwefel, welcher darauf geworfen wird, sich entzündet. Durch die Thür *c* trägt man alsdann den Schwefel ein, ungefähr 100 Pfund, und in die große Schüssel stellt man mehrere kleine mit einem Gemenge aus Salpeter und Schwefelsäure. Der Schwefel verbrennt, bildet schweflichte Säure, und die Salpetersäure, welche aus dem Sal-

peter ausgetrieben wird, oxydirt einen geringen Theil davon, so dafs, wenn der Schwefel verbrannt ist, in der Kammer ein inniges Gemenge von atmosphärischer Luft, welche nur einen Theil ihres Sauerstoffs verloren hat, von salpetricher Säure und schweflichter Säure sich befindet. Läßt man nun aus einem Dampfkessel *e*, indem man den Hahn *d* öffnet, Wasserdämpfe in die Bleikammer hineintreten, so findet die Einwirkung der salpetrichten Säure auf die schweflichte Säure statt, welche, indem das Stickstoffoxyd den Sauerstoff der Luft daran überträgt, in Schwefelsäure verwandelt wird, die tropfbar-flüssig zu Boden fällt; es entsteht dann eine Luftverdünnung in der Kammer, und man muß, damit die Wände nicht zusammengedrückt werden, sogleich, wenn man die Wasserdämpfe hineintreten läßt, das Loch *l* in der Thüre öffnen. Auf 100 Pfund Schwefel läßt man eben so viel Wasserdampf hineintreten, welcher so stark hineinströmen muß, dafs dadurch eine Bewegung und innige Mischung der Gasarten in der Kammer hervorgebracht wird. Ist die Bildung der Schwefelsäure vollendet, so öffnet man die Thür *c* im Cylinder *B* und zwei Ventile *p*, welche an den beiden Ecken der Kammer sich befinden, und der Seite, wo der Cylinder angebracht ist, entgegengesetzt sind. Diese Ventile werden mit Wasser abgesperrt; oberhalb derselben ist ein hoher Schornstein aufgeführt, um durch einen raschen Luftzug, welcher durch die in der Kammer befindliche warme Luft erzeugt wird, die Kammer mit neuer Luft zu füllen. Bildet die her austretende Luft rothe Dämpfe, so hat sich wenig Salpetersäure gebildet. Man kann das Eintragen des Schwefels täglich drei Mal wiederholen.

449. Die zweite Vorrichtung, die gewöhnliche Schwefelsäure darzustellen, ist dadurch von der ersteren verschieden, dafs ein fortdauernder Zug in den Kammern und ein ununterbrochenes Verbrennen des Schwefels statt findet. Die Verbrennung des Schwefels geschieht auf dem

bei
fortdauerndem
Luftzug.

Boden eines Ofens, welcher vor der Kammer angebracht ist, und die Form eines gewöhnlichen Backofens oder einer Muffel hat; der Boden desselben besteht aus einer eisernen Platte, welche man von unten erwärmen kann. Vorn ist der Ofen mit einer Thüre versehen, durch welche man, indem man sie mehr oder weniger öffnet, den Luftzug reguliren kann, und hinten hat er oben ein Rohr, welches in die Bleikammer führt. In den brennenden Schwefel stellt man SchaaLEN mit Salpeter, welcher durch die schweflichte Säure zerlegt wird, indem Schwefelsäure sich bildet und Stickstoffoxyd entweicht, so daß in die Kammer fortwährend ein Gemenge von schweflichter Säure, Stickstoffoxyd und atmosphärischer Luft, welche noch sehr viel Sauerstoff enthält, hineinströmt. In der Kammer geht nun der Zersetzungsproceß, so wie ich ihn schon angeführt habe, vor sich. Die Luft, welcher man ihren Sauerstoff entzogen hat, geht, mit etwas Stickstoffoxyd gemengt, am entgegengesetzten Ende der Kammer durch einen Schornstein heraus, in welchem man den Zug durch eine Klappe regulirt. Sowohl um das nöthige Wasser hineinzubringen, als um die gehörige Temperatur zu erhalten, leitet man gleichfalls Wasserdämpfe in die Kammer. Statt einer Kammer hat man mit Vortheil mehrere kleinere Kammern mit einander vereinigt. Vorn an der ersten Kammer ist der Ofen zur Verbrennung des Schwefels angebracht, und die Gasarten strömen aus einer Kammer in die andere; aus der letzten treten sie aber in einen sanft geneigten Kanal und entweichen durch einen Schornstein, welcher am Ende dieses Kanales angebracht ist. Man giebt jetzt dieser Methode vor der ersteren den Vorzug.

Concentration
der
Schwefelsäure

450. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit in den Kammern, sowohl bei der einen als bei der andern Vorrichtung, muß nicht unter 1,35 und nicht über 1,5 sein. Im ersteren Falle wird zu viel schweflichte Säure, und im zweiten zu viel salpetrichte Säure absorbirt. Die Säure

läßt man mittelst eines Hebers aus der Kammer herausfließen, und concentrirt sie in bleiernen Pfannen, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,75 hat, oder ihr Kochpunkt bis 210° gestiegen ist; versucht man sie stärker zu concentriren, so wird sie vom Blei zersetzt, und die Pfannen werden zerstört. Die letzte Concentration geschieht entweder in Glasretorten, die man in einem Ga-leerenofen erhitzt, oder in einer großen Platina-Retorte. Die concentrirte Säure, welche man auf diese Weise erhält, hat ein specifisches Gewicht von 1,85.

in bleiernen
Pfannen,

in Glas- oder
Platina-Retor-
ten.

451. Bei der Concentration der Schwefelsäure und Salpetersäure ist zu bemerken, daß die übergehende Flüssigkeit nur einen geringeren Theil an Säure enthält; dieses rührt daher, daß, wenn die Flüssigkeit in der Retorte kocht, das Wasser, welches sich von den Säuren losreißt, im flüssigen Zustande die Temperatur der Säure hat, indem es aber gasförmig wird, so viel Wärme verschluckt (bindet), daß der Dampf desselben eigentlich nur die Temperatur des Kochpunktes des Wassers hat, und indem er als Dampf mit der heißen Flüssigkeit und den heißen Wänden der Gefäße in Berührung kommt, mehr erwärmt wird. Er nimmt daher eine dieser Temperatur entsprechende Menge an Säure nach der Tension der Dämpfe derselben auf, welche, da der Kochpunkt, insbesondere der Schwefelsäure, um 226° höher als der Kochpunkt des Wassers ist, nur sehr gering sein kann. Ich werde im physikalischen Theile dieses Lehrbuches weitläufig auf diese Erscheinung zurückkommen.

Es geht dabei
nur wenig
Säure mit
über.

452. Die concentrirte Schwefelsäure enthält manchmal Salpetersäure, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde, saures schwefelsaures Kali und andere Substanzen; um diese davon zu trennen, muß man sie der Destillation unterwerfen, welches jedoch gewöhnlich nur für pharmaceutische und chemische Zwecke geschieht. — Man nimmt dazu am besten eine Säure, welche beim Verdünnen keine Trübung zeigt, — ein Beweis, daß sie

Destillation
der Schwefel-
säure.

nicht viel fremde Bestandtheile enthält; die Destillation selbst geschieht in gläsernen Retorten. Das Stofsen der Säure verhindert man, wie ich beim Kochen der Flüssigkeiten im Allgemeinen anführen werde, dadurch, daß man einige Stückchen Platina hineinlegt; wenn aber, nachdem ein Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist, ein Theil der aufgelösten Substanzen sich ausscheidet und auf den Boden absetzt, so hilft das Platina nicht mehr. Man muß deswegen die Retorte so in ein Sandbad stellen, daß auf dem Boden der Kapelle sich viel Sand befindet, zwischen den Wänden der Retorte und der Kapelle dagegen nur ein kleiner Zwischenraum vorhanden ist; alsdann findet das Kochen der Schwefelsäure nur von den Seitenwänden der Retorte aus statt, und nicht vom Boden. Die zuerst übergegangene Säure wird als salpetersäurehaltig verworfen, und die Destillation wird unterbrochen, wenn drei Viertel der angewandten Säure übergegangen sind. In Fabriken concentrirt man häufig die bei der Concentration übergegangene verdünnte Schwefelsäure, und bringt sie als destillirte Schwefelsäure in den Handel. Man muß diese Säure stets auf Salpetersäure untersuchen.

Zersetzung
der Schwefel-
säure.

453. Verschiedene Metalle und andere brennbare Körper zerlegen die Schwefelsäure, wenn sie damit erhitzt werden, indem sie ihr ein Drittel ihres Sauerstoffs entziehen; selten tritt der Fall ein, daß der Sauerstoff ihr gänzlich entzogen wird und sich Schwefel ausscheidet, oder ein Schwefelmetall sich bildet. Die meisten organischen Verbindungen zersetzt sie durch ihre Verwandtschaft zum Wasser, und sie färben sich schwarz, wenn sie in Schwefelsäure getaucht werden; so ist es z. B. mit Holz oder mit Kork der Fall. Diese schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Wasserstoff und Sauerstoff, als in der Verbindung vorher enthalten war. Bleiben diese Substanzen lange mit der Schwefelsäure in Verbindung, so färbt sie selbst sich schwarz; diese Farbe verschwindet aber, wenn man die

die Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt, und es entweicht alsdann, da die Kohle die Schwefelsäure zerlegt, schweflichte Säure und Kohlensäure.

454. Die Schwefelsäure ist sowohl in wissenschaftlicher als technischer Hinsicht von so großer Wichtigkeit, daß ich bei vielen Gelegenheiten theils die Zersetzungen, welche sie hervorbringt, theils die Verbindungen, welche sie bildet, anzuführen, und deswegen jetzt nicht besonders dabei zu verweilen nöthig habe; sie gehört zu den stärksten Säuren, und steht nur bei einigen wenigen Basen anderen Säuren, bei der Kalkerde z. B., der Oxalsäure an Verwandtschaft nach. Bei den meisten Metallen werde ich wichtige schwefelsaure Salze anzuführen haben. Mit den Alkalien verbindet sie sich zu neutralen, und in zwei Verhältnissen zu sauren Salzen; mit den alkalischen Erdarten zu neutralen, und mit den meisten anderen Basen zu neutralen und basischen Salzen. Die neutralen schwefelsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erdarten verändern die Pflanzenfarben nicht. Die schwefelsauren Salze sind größtentheils in Wasser löslich; schwefelsaure Kalkerde, Strontianerde und schwefelsaures Bleioxyd sind nur wenig löslich. Die schwefelsaure Baryterde ist sowohl in Säuren als in Wasser vollkommen unlöslich, und daher für die Erkennung und Bestimmung sowohl der Schwefelsäure als der Baryterde sehr wichtig.

Die Schwefelsäure ist in vielfacher Hinsicht wichtig.

2. Schweflichte Säure.

455. Brennt Schwefel in Sauerstoffgas oder in freier Luft, so bildet er, indem er sich mit dem Sauerstoffgase verbindet, ein farbloses Gas, welches durch einen unangenehmen Geschmack und eigenthümlichen Geruch, der hinreichend genug als der des brennenden Schwefels bekannt ist, sich auszeichnet. Eingeathmet reizt die schweflichte Säure zum Husten, in größerer Quantität bewirkt sie Erstickung, in geringerer Quantität ist sie vollkom-

Schweflichte Säure bildet sich

beim Verbrennen des Schwefels,

wenn Schwefelsäure durch Kupfer, durch Quecksilber u. s. w. zersetzt wird,

men unschädlich. Wird die Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen erhitzt, z. B. mit Kupfer, Quecksilber oder Silber, so giebt die eine Hälfte der Säure ein Drittel ihres Sauerstoffs an die Metalle ab, und die schwefelichte Säure, welche dadurch entsteht, entweicht gasförmig.

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ Quecksilber} \\
 97 \text{ Schwefels.} \\
 \left. \begin{array}{l} (31,8 \text{ Schwf.} \\ (47,4 \text{ Saurst.} \\ (17,8 \text{ Wasser} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 147,5 \text{ schwfls.} \{ 39,6 \text{ Schwefels. d. Sst. } 23,7 \\ \text{Quecksilboxd.} \{ 107,9 \text{ Qecksilboxd.} \quad - \quad 7,9 \\ 31,7 \text{ schweflichte Säure d. Sst. } 15,8. \\ 17,8 \text{ Wasser.} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Die schweflichte Säure bereitet man am bequemsten in einem Kolben, worin man Kupfer oder Quecksilber mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure übergießt und über einer Spirituslampe erhitzt. Man läßt sie zuerst in eine Vorlage treten, und dann, um sie trocken zu erhalten, über Chlorcalcium streichen; den Apparat stellt man so zusammen, wie bei der Darstellung des Chlorschwefels (s. 73.) Die schweflichte Säure enthält jedoch immer etwas Schwefelsäure, so daß man diese Bereitungsart nur anwenden darf, wenn man keiner chemisch reinen schweflichten Säure bedarf. Chemisch rein erhält man sie, wenn man Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Schwefel mengt und erhitzt. Nimmt man auf 1 Th. Schwefel $5\frac{1}{2}$ Th. Braunstein, so bleibt Manganoxydul; nimmt man dagegen $1\frac{1}{3}$ Th. Braunstein, so bleibt Schwefelmangan zurück.

wenn Mangansuperoxyd mit Schwefel erhitzt wird.

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ Schwefel} \\
 542,7 \text{ Mangansupoxd.} \\
 \left. \begin{array}{l} (343,9 \text{ Mang.} \\ (198,8 \text{ Saurst.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 199,4 \text{ schwflichte Sre. d. Sst. } 99,4 \\ 443,3 \text{ Manganoxydul} \quad - \quad 99,4 \end{array} \right. \\
 100 \text{ Schwefel} \\
 135,7 \text{ Mangansupoxd.} \\
 \left. \begin{array}{l} (86,0 \text{ Mangan} \\ (49,7 \text{ Sauerst.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 99,7 \text{ schflicht. S.} = \left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ Schfl.} \\ 49,7 \text{ Sst.} \end{array} \right. \\ 136,0 \text{ Schflmang.} = \left\{ \begin{array}{l} 86,0 \text{ Mang.} \\ 50 \text{ Schfl.} \end{array} \right. \end{array} \right.
 \end{array}$$

Darstellung der flüssigen

456. Mit der schweflichten Säure wird, wenn man sie auf diese Weise bereitet, ein wenig Schwefel über-

geführt, der sich jedoch leicht daraus absetzt; da sie von Wasser absorbiert wird, muß man sie über Quecksilber auffangen. Erkalte man das Gas ungefähr bis -20° , so wird es tropfbar-flüssig, welches man sehr leicht bewirkt, wenn man das sich entwickelnde Gas durch ein mit Schnee umgebenes Rohr streichen läßt, und in ein Gefäß, welches man in ein Gemenge von Chlorcalcium und Schnee stellt, hineinleitet. Die tropfbar-flüssige schweflichte Säure, welche man so erhält, ist sehr leicht-flüssig, vollkommen farblos, hat ein spezifisches Gewicht von 1,42, und kocht bei -10° . Will man sie in größerer Menge aufbewahren, so muß man sie in einem starken Glase verdichten, dieses sorgfältig, während es in der kalten Mischung steht, verschließen, und den Stöpsel mit Bindfaden darauf befestigen; denn bei 15° beträgt der Druck ihrer Dämpfe schon drei Atmosphären. Am bequemsten bewahrt man sie in einer kleinen Kugel auf, indem man die sich entwickelnde schweflichte Säure in einer Kugel, welche in der Mitte eines Rohres ausgeblasen ist, erkaltet, und die beiden Enden des



Rohres, noch während die Kugel e in der Mischung liegt, mit dem Löthrohre oder mit einer Spirituslampe zuschmilzt. Da der Aether, welcher bei 32° kocht, bei seinem Verdampfen schon eine sehr große Kälte hervorbringt, so ist es natürlich, daß die flüssige schweflichte Säure diese Erscheinung noch viel auffallender zeigt. Umgibt man eine Thermometerkugel mit Kattun, und tröpfelt die Säure darauf, so wird das Quecksilber fest. Ein Alkoholthermometer, worauf man auf ähnliche Weise die schweflichte Säure tröpfelt, zeigt -57° , und unter der Glocke der Luftpumpe -68° , wenn man fort-dauernd auspumpt; natürlich muß die Temperatur der Atmosphäre bei diesen Versuchen ebenfalls niedrig sein.

457. Eine Auflösung der schweflichten Säure in Wasser erhält man, wenn man das Rohr, woraus die

schweflichten
Säure.

Oxydation der
schweflichten
Säure.

schweflichte Säure entweicht, in Wasser leitet; trocken mit Chlor, Jod oder Brom in Berührung gebracht, verändert sie sich nicht; läßt man Wasser hinzutreten, so verbindet sich der Wasserstoff desselben sogleich mit diesen Substanzen, und der Sauerstoff mit der schweflichten Säure zu Schwefelsäure. Sauerstoff und schweflichte Säure wirken trocken gleichfalls nicht auf einander, verbinden sich jedoch, obgleich langsam, wenn sie über Wasser aufbewahrt werden. Erhitzt man in einem Gemenge von schweflichter Säure und Sauerstoffgas, welches in einer gekrümmten Glocke (s. 432.) über Quecksilber befindlich ist, Platinaschwamm, so verschwindet ein Theil des Gasmenges, indem sich wasserfreie Schwefelsäure bildet. Eine Auflösung eines schweflichtsauren Salzes nimmt gleichfalls rasch aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein schwefelsaures.

Bleichen mit
schweflichter
Säure

458. Verschiedene vegetabilische und animalische Stoffe verlieren durch die schweflichte Säure ihre Farbe, indem sie dem Farbestoffe entweder Sauerstoff entzieht und so die Farbe zerstört wird, oder indem sie sich damit verbindet und farblose Verbindungen bildet, auf ähnliche Weise, wie z. B. die rothe Farbe der Orseille mit den Alkalien blaue Verbindungen liefert. Dieser letzte Fall scheint bei der Rose einzutreten, bei welcher die Schwefelsäure, indem sie die schweflichte Säure aus der gebleichten Rose austreibt, die Farbe wiederum herstellt. Der erste Fall tritt beim Bleichen von wollenen Zeugen ein.

im Großen.

Das Bleichen mit schweflichter Säure geschieht in besonderen Kammern, in welche ein Gefäß mit angezündetem Schwefel hineingestellt wird, nachdem man vorher die Zeuge angefeuchtet auf Stöcken hineingehangen hat, und darauf alle Oeffnungen der Kammer sorgfältig verschließt; das Wasser, womit die Zeuge befeuchtet worden sind, absorbirt die durch das Verbrennen gebildete schweflichte Säure, und befördert die Einwirkung der-

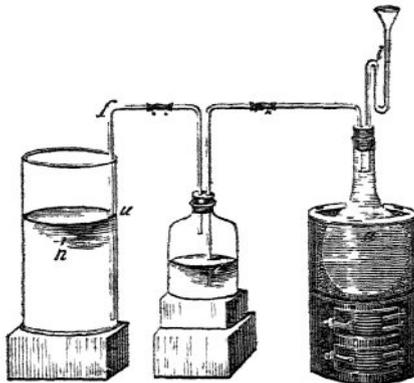
selben auf die Zeuge. Räucherungen mit schweflichter Säure wendet man gegen Krätze und andere Hautkrankheiten an, wozu man die Apparate so einrichten muß, daß der Kopf des Kranken frei herausieht, und er keine schweflichte Säure einathmen kann.

459. Die schweflichte Säure hat nur eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Basen. Von den meisten Säuren, z. B. von der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, wird sie aus ihren Verbindungen ausgetrieben; dagegen treibt sie wiederum die Kohlensäure aus, so daß durch Zerlegung der kohlen-sauren Salze man sich die schweflichtsauren verschafft. Da man, um diese in hinreichender Menge zu erhalten, einer großen Menge schweflichter Säure bedarf, so wendet man zur Zerlegung der Schwefelsäure Holz an, dessen Sauerstoff und Wasserstoff sich mit einander zu Wasser verbinden, und dessen Kohle der Schwefelsäure ein Drittel ihres Sauerstoffs entzieht, so daß die ganze Quantität der Schwefelsäure zerlegt wird, und Kohlensäure, schweflichte Säure und Wasser sich bilden. Dieselbe Darstellungsart kann man bei der Unterschwefelsäure anwenden. Einen Kolben α ,

Darstellung
schweflicht-
saurer Salze.

Bereitung der
Säure dazu
in größerer
Menge.

Schwefelsäure
wird durch
Kohle oder
Holz zerlegt.



welchen man in ein Sandbad stellt, füllt man zur Hälfte

mit Holzstückchen, gießt Schwefelsäure hinein, und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Kork. In das eine Loch des Korkes steckt man ein Rohr, durch das die Gasarten in eine Flasche mit Wasser i gehen, aus der sie durch ein zweites Rohr f in ein größeres Gefäß h geleitet werden. Durch das andere Loch des Korkes geht ein Rohr l , welches man zwei Mal umgebogen hat und mit einem Trichter versehen kann; in dieses Rohr gießt man Schwefelsäure hinein, wodurch die äußere Luft abgesperrt wird. Sollte durch irgend einen Zufall eine Verstopfung in der Leitungsröhre stattfinden, so kann das Gas durch dieses Rohr einen Ausweg nehmen, und findet eine Erkaltung in dem Apparate statt, so kann die Flüssigkeit, in welche das Entbindungsrohr hineingeht, nicht in den Kolben zurücktreten, wenn die Höhe des Entbindungsrohres, von der Oberfläche der Flüssigkeit h an gerechnet, also die Entfernung von u bis f , zwei Mal so groß ist, als die Entfernung der unteren Krümmung des Rohres l von der oberen; denn sobald das Wasser in dem Entbindungsrohre so hoch gestiegen ist, daß es dem Gewichte der Schwefelsäure das Gleichgewicht hält, so wird, wenn der Druck innerhalb des Kolbens noch mehr abnimmt, die äußere Luft die Schwefelsäure in den Kolben hineindrängen und durch das Rohr eindringen. Weil das Gelingen der Operation durch ein solches Rohr gesichert wird, so pflegt man es ein Sicherheitsrohr zu nennen. Den Kork übergießt man mit Gypsbrei (entwässertem Gyps, welchen man mit Wasser angerührt hat); nach kurzer Zeit wird dieser fest und bewirkt einen vollkommen luftdichten Verschluss. Um ihn bequem und in einer recht



dicken Lage herumgießen zu können, legt man um den Hals des Kolbens einen Papierstreifen, welchen man fest bindet, und gießt den Gypsbrei in die oberhalb des Korkes dadurch gebildete Tute; das Papier nimmt man wieder weg, wenn der Gyps

fest geworden ist. Wenn der Kolben die gehörige Temperatur erreicht hat, so entwickelt sich sehr regelmäsig ein Gemenge von Kohlensäure und schweflichter Säure. Leitet man dieses Gasgemenge in eine Auflösung von kohlen-saurem Kali, Natron oder Ammoniak, so bilden sich saure kohlen-saure Salze und schweflichtsaure Salze; nachher wird aber die Kohlensäure durch die schweflichte Säure vollständig ausgetrieben. Da dabei ein starkes Aufbrausen statt findet, so muß man das Entbindungsrohr in ein weites Glas, worin man die Auflösung des kohlen-sauren Salzes gießt, hineinleiten. Das schweflichtsaure Natron kann man, da es sehr gut krystallisirt, am leichtesten von Schwefelsäure ganz rein erhalten und zur Darstellung der in Wasser unlöslichen Verbindungen am besten anwenden.

Kohlensäure Salze werden durch schweflichte Säure zersetzt.

460. Die schweflichte Säure verbindet sich mit dem Kali in zwei Verhältnissen, zu einem neutralen und zu einem sauren Salze; mit den übrigen Basen aber nur in einem Verhältnisse, zu einem neutralen Salze. Die neutralen schwefelsauren Alkalien ändern die rothen Pflanzenfarben in blaue um. Schweflichtsaures Natron, Kali und Ammoniak sind leicht löslich; die schweflichtsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so wie die meisten übrigen schweflichtsauren Salze, sind in Wasser unlöslich, aber in wässriger schweflichter Säure löslich; die schweflichtsaure Bittererde ist in Wasser etwas löslich. Einige Metalloxyde werden durch die schweflichte Säure, indem sie sich dabei in Schwefelsäure umändert, schon bei der gewöhnlichen Temperatur reducirt, wie z. B. Goldoxyd; andere, wenn sie damit erwärmt werden, z. B. Silberoxyd und Quecksilberoxyd; andere verlieren nur einen Theil ihres Sauerstoffs, Eisenoxyd z. B. wird in Eisenoxydul, und Kupferoxyd in Kupferoxydul umgeändert. Die schweflichtsauren Salze sind nur von sehr geringem Interesse, so daß sich selten eine Gelegenheit darbieten wird, späterhin etwas davon zu erwähnen.

Eigenschaften der schweflichtsauren Salze.

Schweflichte
Säure und
Schwefelsäure.

Läßt man zu wasserfreier Schwefelsäure schweflichtsaures Gas treten, so erhält man eine stark rauchende Flüssigkeit, welche so viel schweflichte Säure enthält, daß der Sauerstoff derselben sich zu dem der Schwefelsäure wie 1:3 verhält.

3. Unterschwefelsäure.

Pb₂O u S₂O
= Pb O S₃O.

461. Kommt schweflichte Säure mit Superoxyden in Berührung, so wird Schwefelsäure gebildet, indem das Superoxyd einen Theil seines Sauerstoffs abgibt; braunes Bleioxyd z. B. und schweflichte Säure geben neutrales schwefelsaures Bleioxyd.

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ schweflichte} \\ \text{Säure d. Sst. 49,86} \\ 372,54 \text{ Bleisuper-} \\ \text{oxyd d. Sst. 49,86} \end{array} \right\} = 472,54 \text{ schwfsl. Bleiox.} = \left\{ \begin{array}{l} 134,93 \text{ Schwfsl.} \\ \text{d. Sst. 74,79} \\ 347,61 \text{ Bleioxd.} \\ \text{d. Sst. 24,93} \end{array} \right.$$

Darstellung
des über-
schwefelsau-
ren Mangan-
oxydul.

Mn₂O u 2S₄O
= Mn O 2S₅O.

462. Nur das Mangansuperoxyd macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Die Quantität schweflichter Säure, an welche es seinen Sauerstoff abgibt, ist doppelt so groß, als die, woran das Bleisuperoxyd dieselbe Menge abgibt; dadurch entsteht eine Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, welche gerade in der Mitte zwischen der Schwefelsäure und der schweflichten Säure liegt.

$$\left. \begin{array}{l} 200 \text{ schweflichte} \\ \text{Säure d. Sst. 99,72} \\ 136,07 \text{ Mangansu-} \\ \text{peroxyd. d. Sst. 49,86} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 336,07 \text{ unter-} \\ \text{schwefsl. Man-} \\ \text{ganoxydul} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 224,93 \text{ Unterschwefel-} \\ \text{säure d. Sst. 129,65} \\ 111,14 \text{ Manganox-} \\ \text{ydul d. Sst. 29,93} \end{array} \right.$$

Das Resultat der Einwirkung der schweflichten Säure und des Mangansuperoxyds sollte also eigentlich nur neutrales unterschwefelsaures Manganoxydul sein; die Zerlegung erfolgt jedoch nie ganz auf diese Weise, indem nämlich stets ein Theil des Mangansuperoxyds, welcher selbst ein Drittel der angewandten Menge betragen kann, durch Umstände, welche noch nicht gehörig ermittelt sind, auf ähnliche Weise, wie das Bleisuperoxyd, sich

zur schweflichten Säure verhält und schwefelsaures Manganoxydul bildet.

Um schweflichte Säure auf Mangansuperoxyd einwirken zu lassen, reibt man dieses zu einem sehr feinen Pulver, schüttet es in ein großes offenes Gefäß, übergießt es mit Wasser, und läßt nun schweflichte Säure durch die Flüssigkeit hindurchströmen; man wendet dazu denselben Apparat wie zur Darstellung der schweflichtsauren Salze an.

463. Die Auflösung des schwefelsauren und unterschwefelsauren Manganoxyduls filtrirt man, und setzt so lange eine Auflösung von Schwefelbarium hinzu, dessen Bereitung ich beim Barium anführen werde, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Schwefel verbindet sich mit dem Mangan zu Schwefelmangan, welches, da es in Wasser unlöslich ist, niederfällt; das Barium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Manganoxyduls, und die gebildete Baryterde mit der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure. Die schwefelsaure Baryterde fällt als unlöslich zu Boden, und die unterschwefelsaure Baryterde bleibt in der Auflösung. Die Flüssigkeit, welche man von den unlöslichen Verbindungen durch Filtration trennt, wird abgedampft, und die unterschwefelsaure Baryterde durch Krystallisation daraus gewonnen.

Darstellung
der unter-
schwefelsau-
ren Baryterde,

Aus der unterschwefelsauren Baryterde gewinnt man die Unterschwefelsäure, wenn man zu 100 Th. des Salzes, nachdem man es in Wasser aufgelöst hat, $18\frac{3}{4}$ Th. Schwefelsäure hinzusetzt; diese Menge reicht nämlich gerade hin, um mit der Baryterde schwefelsaure Baryterde zu bilden, welche man, da sie in Wasser und Säuren unlöslich ist, von der Auflösung der Unterschwefelsäure durch Filtration trennt.

der Unter-
schwefelsäure.

464. Die Auflösung der Unterschwefelsäure kann man durch Abdampfen unter der Luftpumpe bis zu einem specifischen Gewichte von 1,347 concentriren; versucht man sie stärker zu concentriren, so wird sie zerlegt,

Eigenschaften
der Unter-
schwefelsäure.

Schwefelsäure bleibt zurück, und schweflichte Säure entweicht. Sie bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, und wird weder von Chlor, noch von Salpetersäure in Schwefelsäure umgeändert.

Darstellung
und Eigen-
schaften der
unterschwefel-
sauren Salze.

465. Die unterschwefelsauren Salze erhält man, wenn man zu einer Auflösung von unterschwefelsaurer Baryterde eine Auflösung eines schwefelsauren Salzes so lange hinzusetzt, als noch eine Fällung entsteht; es fällt schwefelsaure Baryterde nieder, und aus der Auflösung gewinnt man das unterschwefelsaure Salz durch Auflösen und Krystallisiren. Will man eine Basis mit der Unterschweifelsäure verbinden, deren schwefelsaures Salz unlöslich oder wenig löslich ist, z. B. Strontianerde, Silberoxyd oder Bleioxyd, so fällt man die Baryterde aus dem unterschwefelsauren Salze zuerst mit Schwefelsäure, und löst in der Unterschweifelsäure die reine Basis oder die kohlen-saure Verbindung derselben auf. Die Alkalien und alkalischen Erdarten bilden nur neutrale Verbindungen mit der Unterschweifelsäure, die die Pflanzenfarben nicht verändern. Alle unterschwefelsauren Salze sind leicht löslich in Wasser, und mit wenig Ausnahmen kann man sie in schönen und gut bestimmbaren Krystallen erhalten; da sie durch diese Eigenschaft für die Krystallographie von Wichtigkeit sind, so werde ich nur in dieser Hinsicht wieder darauf zurückkommen.

4. Unterschweiflichte Säure.

Schweflicht-
saures
Natron mit
Schwefel ge-
kocht giebt
unterschwefel-
lichtsaures
Natron.

NaOS2O u. S
 $= \text{NaO2S2O}$.

466. Kocht man eine Auflösung von krystallisirtem schweflichtsauren Natron, oder von einem andern schweflichtsauren Salze, so lange mit einem Ueberschusse von Schwefel ein, bis dieser schmilzt, so hat sich die schweflichte Säure, indem sie Schwefel aufnahm, in eine neue Säure umgeändert, in die unterschweiflichte Säure, deren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erdarten die Pflanzenfarben nicht verändern; das unterschweiflichtsaure Natron erhält man leicht krystallisirt, wenn man

die mit Schwefel eingedampfte Auflösung des schweflichtsauren Natrons in etwas Wasser auflöst und krystallisiren läßt.

467. Die unterschweflichte Säure kann nicht aus ihren Verbindungen, ohne dafs sie sich zersetzt, getrennt werden; setzt man eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, zu einem unterschweflichtsauren Salze hinzu, so bleibt zwar die Auflösung einige Augenblicke klar, gleich nachher aber trübt sie sich, Schwefel setzt sich ab, und schweflichte Säure entweicht, die man sogleich durch den Geruch erkennt. Von der Kohlensäure und schweflichten Säure werden die unterschweflichtsauren Salze nicht zersetzt.

Die unterschweflichte Säure kann nicht für sich existiren.

Die unterschweflichte Säure bildet sich bei verschiedenen Gelegenheiten auf eine so interessante Weise, dafs ich die wichtigsten Erscheinungen, welche dabei statt finden, anführen werde.

468. Legt man ein Stückchen Zink in wäßrige schweflichte Säure, so löst es sich darin auf, ohne dafs eine Gasentwicklung statt findet. Setzt man zu dieser Auflösung Salzsäure hinzu, so scheidet sich Schwefel aus; es hatte sich also unterschweflichtsaures Zinkoxyd gebildet. Dampft man die Auflösung ein, so erhält man Krystalle von schweflichtsaurem Zinkoxyd, welches in schweflichter Säure gelöst war, und das unterschweflichtsaure Zinkoxyd bleibt in der Auflösung zurück; es bildet sich also bei der Auflösung des Zinks unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd, und zwar in einem Verhältnifs, dafs in jedem der beiden Salze gleich viel Zinkoxyd enthalten ist.

Zink und schweflichte Säure geben unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd.

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ Zink} \\
 \\
 149,2 \text{ schweflichte} \\
 \text{Sre. d. Sst. } 74,55
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 137,07 \text{ unterschwef-} \\
 \text{lichts. Zinkoxyd} \\
 \\
 112,13 \text{ schweflichts.} \\
 \text{Zinkoxyd}
 \end{array} \right\} = \begin{array}{l}
 \left\{ \begin{array}{l}
 62,4 \text{ Zinkoxyd d. Sst. } 12,4 \\
 47,61 \text{ unterschweflichte} \\
 \text{Säure d. Sst. } 24,8
 \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 62,4 \text{ Zinkoxyd d. Sst. } 12,4 \\
 49,73 \text{ schweflichte Säure} \\
 \text{d. Sst. } 24,8
 \end{array} \right.
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 22\text{Zn u. } 3 \cdot \text{S } 2\text{O} \\
 = \text{Zn O S } 2\text{O} \\
 \text{u. } \text{Zn O } 2\text{S } 2\text{O.}
 \end{array}$$

469. Setzt man eine Auflösung von Schwefelna- Schwefelna-

trium u. s. w. geben an der Luft Metall-oxyle und unterschweflichtsaure Salze.

2 • NaS u. 40 = NaO u. Na O2S2O. Säure zu einem neutralen Salze, und die andere, welche im Beginn frei in der Auflösung sich befindet, zieht nach und nach Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich in ein kohlen-saures Salz.

Kali u. s. w. mit Schwefel gekocht geben Schwefelme-talle und un-terschweflicht-saure Salze.

470. Wird Kali, Natron, Lithion, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde mit überflüssigem Schwefel gekocht, so findet eine Zersetzung statt. Das Metalloxyd zerfällt in drei Theile; zwei Theile davon geben Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Schwefel zu unterschweflichter Säure verbindet, die sich mit dem dritten Antheile zu einem neutralen Salze vereinigt, und das Metall verbindet sich mit dem Schwefel zur höchsten Schwefelungsstufe. Beim Kalium sind in dieser fünf Mal so viel Schwefel enthalten, als in der niedrigsten Schwefelungsstufe, welche dem Oxyde entspricht.

3 • KO u. 12S = 2 • K5S u. KO2S2O.

100 Schwfl.	} 49,414 un- ter- schwfl. Kali	} = { 24,944 un- terschw. Sre. = { 16,666 Schwfl. 8,279 Sauerst.
	} = { 24,47 Kali	} = { 20,331 Kalium. 4,139 Sauerst.
73,42 Kali	} 123,995 Schwflkalium.	} = { 40,662 Kalium 83,333 Schwefel

Hat die atmosphärische Luft zu einer Auflösung dieser Verbindungen in Wasser freien Zutritt, so setzt sich Schwefel ab, und die Auflösung enthält zuletzt nur ein unterschweflichtsaures Salz; läßt man schweflichte Säure durch eine Auflösung dieser Verbindung streichen, so wird sie so lange absorbirt, bis das Schwefelmetall in ein unterschweflichtsaures Salz umgeändert ist.

Eigenschaften der un-terschweflicht-sauren Salze.

471. Die unterschweflichtsauren Salze sind fast alle leicht in Wasser löslich, nur die unterschweflichtsaure Baryterde ist wenig darin löslich. Das unterschweflichtsaure Kali verbindet sich mit vielen unterschweflichtsau-

ren Salzen zu Doppelsalzen, z. B. mit dem unterschweflichtsauren Silberoxyd. Für sich wird unterschweflichtsaures Silberoxyd, besonders wenn es ein Wenig erwärmt wird, in Schwefelsäure und Schwefelsilber zerlegt; einige andere Metallsalze erleiden eine ähnliche Zersetzung.

Die Zusammensetzung der Säuren des Schwefels und der Salze dieser Säuren.

472. Beim Blei werde ich anführen, wie man sich reines Bleioxyd verschafft; reducirt man dieses durch Wasserstoff, nach einer Methode, die ich schon früherhin angeführt habe (s. 32.), so findet man, daß 100 Th. Blei mit 7,725 Th. Sauerstoff verbunden sind. Setzt man zu reinem Bleioxyd Schwefelsäure im Ueberschuß hinzu und glüht die ganze Masse, so geht die Schwefelsäure fort, welche sich nicht chemisch mit dem Blei verbindet. 107,725 Th. Bleioxyd mit Schwefelsäure übergossen, geben nach dem Glühen 146,44 Th. schwefelsaures Bleioxyd, worin also 38,715 Th. Schwefelsäure enthalten sind. Nimmt man nun eine gewogene Menge Schwefelblei und oxydirt es mit rauchender Salpetersäure, so wird es in neutrales schwefelsaures Blei umgeändert; dieses wird geglüht und gewogen. Zieht man das Gewicht des angewandten Schwefelbleies von dem des schwefelsauren Bleioxyds ab, so erhält man die Quantität des Sauerstoffs, wodurch das Blei und der Schwefel oxydirt worden ist. Aus diesem Versuche findet man, daß, um 146,44 Th. schwefelsaures Blei zu bilden, 115,54 Th. Schwefelblei nöthig sind, welche also (146,44 — 115,54) 30,90 Th. Sauerstoff aufnehmen; von diesem verbinden sich 7,725 Th. Sauerstoff mit 100 Th. Blei zu Bleioxyd, und 23,175 Th. Sauerstoff mit 15,54 Th. Schwefel zu Schwefelsäure. Durch eine einfache Rechnung findet man hieraus, wie viel Sauerstoff sich mit 100 Th. Schwefel verbindet, wie viel Sauerstoff in 100 Th. Schwefelsäure enthalten ist, und wie sich der Sauerstoff der Säure zum

Bestimmung
der Zusam-
mensetzung
der Schwefel-
säure und
ihrer Salze,

Sauerstoff der Basis in den neutralen schwefelsauren Salzen verhält.

$$15,54 : 23,175 :: 100 : 149,13$$

$$38,715 : 23,175 :: 100 : 59,86$$

$$7,725 : 23,157 :: 1 : 3.$$

der sauren
und basischen,

In den sauren und basischen Verbindungen hat man die Menge der Schwefelsäure, indem man sie mit Baryterde verbindet, bestimmt. Die schwefelsaure Baryterde besteht aus 34,37 Th. Schwefelsäure und 65,63 Th. Baryterde; wie man ihre Zusammensetzung ermittelt hat, werde ich beim Barium anführen.

der schwefel-
lichten Säure
und ihrer
Salze,

473. Uebergießt man schweflichtsaure Baryterde mit rauchender Salpetersäure, so wird die schweflichte Säure zu Schwefelsäure oxydirt; sie beträgt gerade so viel, daß die Baryterde damit die neutrale Verbindung bildet. Bestimmt man, wie viel die schweflichtsaure Baryterde an Gewicht zunimmt, wenn sie sich in schwefelsaure Baryterde umändert, so erhält man die Sauerstoffmenge, welche die schweflichte Säure, um Schwefelsäure zu bilden, aufnimmt; sie beträgt darnach die Hälfte von der, welche sie schon enthält.

100 schweflichts. Baryterde } 107,363 schwe- { 70,46 Baryterde d. Sst. 7,363
Salpetersäure } fels. Baryterde { 36,90 Schwefels. - 22,09.

Zugleich folgt aus diesem Versuche, daß der Sauerstoff der Säure zu dem Sauerstoff der Basis in den neutralen schweflichtsauren Salzen sich wie 1 zu 2 verhält. Mit diesem Resultate stimmt auch das specifische Gewicht der schweflichten Säure überein, wenn man dabei berücksichtigt, daß es etwas zu hoch ausfällt, weil bei der Temperatur, wobei es bestimmt worden ist, das schweflichtsaure Gas nicht ganz dem Mariotteschen Gesetze unterworfen ist. Das specifische Gewicht hat man nämlich zu 2,247 gefunden; wenn das Sauerstoffgas die Quantität Schwefel, womit es sich nach dem oben angeführten Versuche verbindet, aufnimmt, ohne sein Volumen zu verändern, so hätte es 2,2116 betragen sollen. Directe Ver-

suche über Verbrennung des Schwefels im Sauerstoff führen gleichfalls zu demselben Resultat. Man wendet dazu eine Verbindung von Schwefel und Quecksilber, den Zinnober, an, welche man (s. 432.) auf ähnliche Weise in Sauerstoffgas, wie das Kalium in das Stickstoffoxydulgas, hineinbringt, und darin viel stärker als den reinen Schwefel, ehe eine Verflüchtigung statt findet, erhitzen kann; der Schwefel verbindet sich dabei mit dem Sauerstoff, bildet schweflichte Säure, und das Quecksilber wird metallisch ausgeschieden. Aus 100 M. Sauerstoff hat man bei der gewöhnlichen Temperatur 97 M. schweflichter Säure erhalten. Würde man diesen Versuch bei einer Temperatur von 40° anstellen, so würde man aus 100 M. Sauerstoff 100 M. schweflichte Säure erhalten, weil bei dieser Temperatur die schweflichte Säure schon dem Mariotteschen Gesetze folgt.

Verschiedene schwefelsaure Salze zerlegen sich bei einer starken Rothglühhitze, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, in Kupferoxyd, welches zurückbleibt, und in Sauerstoff und schweflichte Säure, welche entweichen. Fängt man das Gemenge über Quecksilber auf und bringt etwas Kaliumoxydhydrat hinein, so werden dadurch von 3 Th. des Gasgemenges 2 Th. absorbiert, welche schweflichte Säure sind, und 1 Th. Sauerstoffgas bleibt zurück.

474. Glüht man unterschwefelsaure Baryterde, so entweicht schweflichte Säure, und schwefelsaure Baryterde bleibt zurück.

der Unterschwefelsäure und ihrer Salze.

100 unterschwefels. Baryterde	78,42 schwefels. Baryterde	51,46 Baryterde d. Saurst. 5,38
		26,96 Schwfsls. { d. Saurst. 16,14 d. Schwf. 10,82
	21,58 schweflichte Säure	{ d. Saurst. 10,76 d. Schwf. 10,82.

Die Unterschwefelsäure enthält also auf 21,64 Th. Schwefel 26,90 Th. Sauerstoff, oder auf 100 Th. Schwefel 124,28 Th. Sauerstoff, und die neutralen unterschwefelsauren Salze sind so zusammengesetzt, daß der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 5 : 1 sich

verhält. Dieses Resultat wird noch durch die Oxydation der unterschwefelsauren Baryterde durch Salpetersäure bestätigt. Ein Theil der gebildeten Schwefelsäure bleibt mit der Baryterde als unlösliche Verbindung zurück, die andere Hälfte löst sich in dem darauf gegossenen Wasser auf, und kann durch Filtration von dem unlöslichen Salze getrennt und durch ein Baryterdesalz gefällt werden. Die zuerst erhaltene Menge schwefelsaurer Baryterde wiegt genau eben so viel, als die zweite.

der unterschweflichten Säure und ihrer Salze.

475. Da die neutralen schweflichtsauren Salze sich in unterschweflichtsaure, bloß dadurch, daß mehr Schwefel hinzukommt, umändern, so braucht man, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln, nur die Quantität des hinzugekommenen Schwefels zu bestimmen. Oxydirt man unterschweflichtsaure Baryterde vermittelst der Salpetersäure, und bestimmt dann die Menge der Schwefelsäure, wie beim unterschwefelsauren Baryt, so findet man, daß die Schwefelsäure, welche mit der Baryterde verbunden zurückbleibt, eben so viel beträgt, als die, welche in der Flüssigkeit sich auflöst, und die gebildete Schwefelsäure ist also bei derselben Menge Baryterde doppelt so groß, als wenn man schweflichtsauren Baryt oxydirt; folglich kommt zur schweflichten Säure, wenn sie in unterschweflichte Säure umgeändert wird, noch eben so viel Schwefel hinzu, als sie enthält, und es sind also 100 Th. Schwefel mit 49,71 Th. Sauerstoff darin verbunden. Da die neutralen schweflichtsauren Salze sich, indem sie Schwefel aufnehmen, in unterschweflichtsaure verändern, so verhält sich in diesen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2.

Aus dem specifischen Gewichte des Schwefelgases ergeben sich folgende Verhältnisse:

Wie sind die Säuren des Schwefels dem Maaße nach zusammengesetzt?	$\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas	+ 3 M. Sauerstoffgas	= 2 M. gasförmige Schwefelsäure,
	$\frac{1}{3}$ -	- + 2 $\frac{1}{2}$ -	= Unterschwefelsäure,
	$\frac{1}{3}$ -	- + 2 -	= gasförmige schweflichte Säure,
	$\frac{1}{3}$ -	- + 1 -	= Unterschweflichte Säure.

III. Selen und Sauerstoff.

- | | | | |
|---------------------|---|-----------|----------------------|
| 1. Selenichte Säure | = | 100 Selen | + 40,436 Sauerstoff. |
| 2. Selensäure | = | - | + 60,654 - |

1. Selenichte Säure.

476. Erhitzt man Selen in einem offenen Rohr, so entzündet es sich, und in dem kälteren Theile des Rohres setzt sich selenichte Säure in Krystallen an. Am bequemsten erhält man sie, wenn man Selen mit Salpetersäure übergießt und erwärmt; ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Operation. Dampf man die erhaltene Auflösung ab, so bleibt die selenichte Säure als eine weißliche Masse zurück, welche stärker erhitzt sich sublimiren läßt, ohne vorher zu schmelzen; sie hat im gasförmigen Zustande ganz die gelblichgrüne Farbe des Chlorgases, und setzt sich an die kälteren Theile des Apparates in langen Prismen an. Diese Krystalle enthalten kein Wasser, ziehen schnell aus der Luft Feuchtigkeit an, und verbinden sich damit ohne zu zerfließen. In Wasser ist die selenichte Säure sehr leicht löslich. Das specifische Gewicht der gasförmigen selenichten Säure hat man zu 4,0 gefunden; 1 M. derselben enthält daher 1 M. Sauerstoffgas.

Darstellung
der selenichten
Säure,

Eigenschaften
derselben.

477. Durch verschiedene Metalle, z. B. durch Zink oder Eisen, wird die selenichte Säure aus ihrer Auflösung gefällt, indem sie ihren Sauerstoff abgibt. Schweflichte Säure reducirt die selenichte Säure am leichtesten. Man setzt zu ihrer Auflösung oder zu der Auflösung eines selenichtsäuren Salzes zuerst Salzsäure, und dann schweflichtsaures Ammoniak oder Natron hinzu; die ausgetriebene schweflichte Säure verwandelt sich in Schwefelsäure, und das Selen scheidet sich aus der kalten Flüssigkeit als dunkelrother Niederschlag aus, welcher beinahe schwarz erscheint, wenn man die Flüssigkeit erwärmt und kocht, wodurch das Selen zusammenbackt. Nur durch Kochen wird das Selen vollständig ausgefällt.

Reduction
durch schwef-
lichte Säure.

Selenichtsaurer
Salze.

478. Die selenichte Säure hat grofse Verwandtschaft zu den Basen; der Salpetersäure entzieht sie das Silberoxyd und das Bleioxyd, der Schwefelsäure steht sie jedoch in dieser Hinsicht nach. Mit den Alkalien verbindet sie sich in drei verschiedenen Verhältnissen, zu einer neutralen und zu zwei sauren Verbindungen. Mit den alkalischen Erden verbindet sie sich zu einer neutralen und zu einer sauren Verbindung, welche alle löslich sind; das saure selenichtsaurer Natron krystallisirt sehr gut, was bei den übrigen nicht der Fall ist. Mit den meisten anderen Metalloxyden, z. B. dem Bleioxyd, dem Silberoxyd, verbindet sie sich nur zu einer neutralen Verbindung, mit dem Kupferoxyd jedoch auch zu einer basischen. Man erhält diese Salze, wenn man zu den Basen selbst oder ihren kohlen-sauren Verbindungen die selenichte Säure hinzusetzt; die unlöslichen Verbindungen stellt man am bequemsten dar, wenn man eine Auflösung der verschiedenen Salze mit einer Auflösung eines selenichtsaurer Alkali's fällt. Die meisten dieser neutralen selenichtsaurer Salze, z. B. die der Erdarten, sind unlöslich; die sauren sind löslich. In den neutralen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 2, in den sauren wie 1 : 4, und in der zweiten Reihe der sauren Verbindung, welche die Alkalien bilden, wie 1 : 8. Das selenichtsaurer Ammoniak wird, wenn es erhitzt wird, in Selen, Wasser und Stickstoffgas zerlegt, wobei zugleich Ammoniak entweicht.

2. Selensäure.

Darstellung
der Selensäure.

479. Die Selensäure bildet sich nur, wenn Selen oder Selenverbindungen mit einem salpetersaurer Salze, besonders mit salpetersaurer Kali oder Natron, geglüht werden; die Salpetersäure giebt an das Selen einen Theil ihres Sauerstoffs ab, und die Verwandtschaft des Kali's oder Natrons zu der sich bildenden Selensäure bewirkt, dafs diese höchste Oxydationsstufe gebildet wird. Um

sie rein zu erhalten, löst man Selen in Salpetersäure auf, welche man in Ueberschufs anwendet, und setzt, um jede Spur von Schwefelsäure zu trennen, zur Auflösung der selenichten Säure salzsauren Baryt hinzu; dann sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, welches frei von Schwefelsäure sein muß. Die Auflösung wird nun zur Trockne abgedampft; das selenichtsäure und salpetersäure Natron, die man so erhalten hat, schmilzt man über der Spirituslampe in einem porzellanenen Gefäße, und trennt das selensaure Natron durch Krystallisation. Das selensaure Natron löst man wieder auf, läßt es noch ein Mal krystallisiren, und es ist dann vollkommen rein; um die Selensäure daraus zu gewinnen, fällt man es mit salpetersaurem Bleioxyd. Das rein ausgewaschene selensaure Bleioxyd, das im Wasser eben so unlöslich als das schwefelsäure ist, übergießt man mit Wasser und zersetzt es durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welches das Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt und die Selensäure nicht zersetzt; die Flüssigkeit, welche die Selensäure aufgelöst enthält, wird filtrirt und etwas eingekocht, damit, wenn sie etwas Schwefelwasserstoff enthält, dieser ausgetrieben wird. Dafs sie rein von fixen Bestandtheilen sei, erkennt man leicht daran, dafs sie sich ohne Rückstand verflüchtigt; wenn sie, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, keinen Niederschlag mit salzsaurem Baryt giebt, ist sie rein von Schwefelsäure; enthält sie Salpetersäure, so geht diese bei der Concentration fort.

480. Die Selensäure, welche man durch Concentration dieser Flüssigkeit erhält, bildet eine vollkommen farblose Flüssigkeit, welche bis 280° C. erhitzt werden kann, ohne bedeutend zersetzt zu werden. Jenseits dieser Temperatur fängt die Zersetzung an und findet bei 290° C. mit vieler Heftigkeit statt; sie zersetzt sich in Sauerstoff und selenichte Säure. Selensäure bis 165° C. erhitzt, hatte ein specifisches Gewicht von 2,524, bis 267° von 2,60, bis 285 von 2,625; diese enthält jedoch schon

Selensäure
und Wasser.

etwas selenichte Säure. Die Selensäure, wie man sie nach der angeführten Methode erhält, ist wasserhaltig, die Quantität des Wassers ist jedoch schwer zu bestimmen; schon unter 280° fängt sie an, sich etwas zu zersetzen. Eine Säure, die über 280° erhitzt worden war, und deren Gehalt an selenichter Säure abgezogen wurde, enthielt 84,21 Th. Selensäure und 15,75 Th. Wasser; verhält sich der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure wie 1:3, so enthalten 100 Th. derselben 87,62 Th. Säure und 12,28 Th. Wasser. Unstreitig zersetzt sich die Selensäure schon, ehe sie die letzten Antheile des zu dieser Verbindung gehörenden Wassers verloren hat, und verhält sich, wie die Schwefelsäure sich verhalten würde, wenn diese sich schon bei 280° zersetzte, da sie erst bei 326° so viel Wasser verloren hat, daß eine wasserhaltige Säure entsteht, die den neutralen schwefelsauren Salzen analog zusammengesetzt ist.

Eigenschaften
der Selensäure.

481. Die Selensäure hat eine große Verwandtschaft zum Wasser, und erhitzt sich damit eben so stark, als die Schwefelsäure. Gegen Schwefelwasserstoff verhält sie sich wie die Schwefelsäure; sie wird nicht davon zersetzt. Man kann sich deswegen des Schwefelwasserstoffs bedienen, um sie aus ihren Verbindungen mit Bleioxyd, oder besser noch aus ihrer krystallisirten und in Wasser löslichen Verbindung mit Kupferoxyd auszuscheiden. Gegen Chlorwasserstoffsäure verhält sie sich ganz eigenthümlich: wird sie damit gekocht, so wird selenichte Säure und Chlor gebildet. Chlorwasserstoffsäure und Selensäure verhalten sich eben so, wie ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure; sie lösen Gold und Platina auf. Die Selensäure löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und Kupfer unter Bildung von selenichter Säure auf; sie löst gleichfalls Gold, aber nicht Platina auf. Schweflichte Säure wirkt durchaus nicht auf Selensäure, statt daß sie dagegen die niedrigere Oxydationsstufe leicht reducirt. Will man daher Selen aus einer Flüssigkeit, die Selensäure enthält,

ausscheiden, so muß man dieselbe zuerst mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und alsdann schweflichte Säure zusetzen.

Die Selensäure steht nur der Schwefelsäure an Verwandtschaft zu den Basen etwas nach, so daß z. B. die selensaure Baryterde nicht vollkommen durch Schwefelsäure zerlegt wird; sie gehört folglich zu den stärksten Säuren.

482. Die Selensäure und die selensauren Salze sind dadurch besonders wichtig geworden, daß die Säure selbst sowohl als die Salze derselben nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, wie die Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze, so daß für jedes schwefelsaure Salz ein entsprechendes selensaures existirt. Die selensauren Salze sind außerdem den schwefelsauren in ihren Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit in Wasser, so ähnlich, daß sich bei ihnen alle Erscheinungen, welche man bei den schwefelsauren Salzen beobachtet hat, nur mit einigen wenig wesentlichen Modificationen, wiederholen. Außerdem hat jedes selensaure Salz dieselbe Krystallform, wie das entsprechende schwefelsaure, so daß diese Salze den besten und sichersten Beweis darbieten, daß gleiche Krystallformen eine Zusammensetzung nach denselben Verhältnissen anzeigen. Beim selensauren Kali z. B. hatte man dieselbe Form beobachtet, wie beim schwefelsauren; aus dieser Gleichheit der Form konnte man schließen, daß der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Säure, wie in dem schwefelsauren Salze, sich wie 1:3 verhalte, und daß die Säure 3 Proportionen Sauerstoff enthalte. Man konnte im Voraus bestimmen, welche selensaure Salze man krystallisirt erhalten kann, und mit welchen Formen; die Darstellung der Salze selbst bestätigte jedes Mal, was man vermuthet hatte. Da die selensauren Salze in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse haben, so werde ich in dem physikalischen Theil, worin der Zusammenhang zwischen der Form und der Zusammensetzung der Körper abgehandelt werden wird,

Die selensauren Salze sind wie die schwefelsauren Salze zusammengesetzt,

haben ähnliche Eigenschaften

und dieselbe Krystallform.

auf sie wieder zurückkommen. Man nennt die Substanzen, welche dieselbe Krystallform haben, isomorph.

Das Selenoxyd.

483. Aufser der Selensäure und selenichten Säure existirt noch eine Oxydationsstufe des Selens, das Selenoxyd, welches zugleich mit der selenichten Säure, wenn Selen in atmosphärischer Luft erhitzt wird, sich bildet. Der eigenthümliche Rettiggeruch, welchen das Selen alsdann verbreitet, rührt von diesem Oxyde her. Es ist gasförmig; geschüttelt mit Wasser, nimmt dieses etwas davon auf, und erhält dadurch gleichfalls den Rettiggeruch. Mit Alkalien oder Säuren verbindet es sich nicht.

Zusammensetzung der Säuren des Selens und ihrer Salze.

Zusammensetzung der selenichten Säure,

484. 100 Th. Selen, welche man im Ueberschufs mit Chlor behandelt hat, geben 279 Th. Chlorselen; bringt man dazu Wasser, so erhält man nur selenichte Säure und Chlorwasserstoffsäure, und findet daraus, nach einer schon früher angeführten Berechnungsmethode (s. 82.), dafs sich 100 Th. Selen mit 40,436 Th. Sauerstoff verbinden. Bestimmt man im neutralen selenichtsauren Baryt den Baryt mit Schwefelsäure, so findet man, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:2 sich verhalte.

der Selensäure und ihrer Salze.

485. Wird wasserfreies selensaures Natron mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, und die gebildete selenichte Säure durch schweflichtsaurer Ammoniak zerlegt, so erhält man das Selen ausgeschieden. Dampft man die davon filtrirte Auflösung ab, nachdem man etwas Schwefelsäure hinzugesetzt hat, und glüht den Rückstand, so erhält man schwefelsaures Natron, worin man die Menge Natriumoxyd durch andere Versuche kennt; was Natriumoxyd und Selen weniger wiegen, als das angewandte Salz, ist Sauerstoff, welcher mit dem Selen zu Selensäure verbunden war. Aus einem solchen Versuch fand man, dafs 100 Th. Selen mit 60,6 Th. Sauerstoff verbunden waren, und dafs der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure sich

wie 1:3 verhalte. In der selenichten Säure und in der Selensäure verhalten sich also die Sauerstoffmengen, welche mit derselben Menge Selen verbunden sind, wie 2:3.

IV. Phosphor und Sauerstoff.

1. Phosphorsäure	=	100	Phosphor	+	127,458	Sauerstoff.
2. Phosphorichte Säure	=	-		+	76,475	-
3. Unterphosphorichte Säure	=	-		+	25,492	-
4. Phosphoroxyd	=	-		+	16,994	-

I. Phosphorsäure.

486. Wenn man in einem langen Rohre, das an beiden Enden offen ist, ein kleines Stückchen Phosphor, welches man in das eine Ende hineingelegt hat, verbrennt, indem fortdauernd die Luft durch dieses Rohr streicht, so setzt sich eine weiße, dem Spinnweben ähnliche Masse an die Wände des Rohres an, welche sich, wenn die Luft vollkommen trocken war, von einer Stelle zur andern verflüchtigen läßt. Diese weiße Substanz ist wasserfreie Phosphorsäure, wenn atmosphärische Luft, wasserfreie phosphorichte Säure dagegen, wenn Phosphor im Ueberschuss vorhanden war. In Wasser geworfen, entwickelt diese wasserfreie Phosphorsäure sehr viel Wärme, und zischt, als wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht; es entsteht dabei eine chemische Verbindung der Säure mit Wasser. Bei den gewöhnlichen Methoden, die Phosphorsäure darzustellen, erhält man stets diese wasserhaltige Verbindung.

Darstellung
der wasser-
freien Phos-
phorsäure.

487. Am reinsten erhält man die Phosphorsäure, wenn man reinen Phosphor mittelst Salpetersäure oxydirt; man wendet auf 1 Th. Phosphor 13 Th. verdünnte Salpetersäure (von 1,200 spec. Gewichte) an. Diese verdünnte Säure gießt man in eine Retorte, welche man in eine Kapelle stellt und erwärmt; den Phosphor wirft man nach und nach durch den Tubulus in die Retorte hinein. Die Salpetersäure wird zersetzt, Stickstoffoxyd entwickelt sich, und ein Theil Salpetersäure und etwas Phosphor destilliren in die Vorlage über. Von Zeit zu Zeit gießt

Darstellung
der reinen
Phosphor-
säure.

man, was übergegangen ist, in die Retorte wieder zurück. Ist der Phosphor vollständig aufgelöst, so enthält die Auflösung hauptsächlich phosphorichte Säure; dampft man diese bis zur Hälfte ab, so findet eine starke Gasentwicklung statt, indem sich Phosphorsäure bildet, und man setzt alsdann noch so lange Salpetersäure zu, bis die Gasentwicklung aufhört. Sollte der Phosphor arsenikhaltig gewesen sein, so muß man die in einer Platinaschaale bis 190° eingedampfte Flüssigkeit mit 3 Th. Wasser verdünnen, in die Auflösung Schwefelwasserstoff leiten, bis sie damit gesättigt ist, und dann einige Tage an einen gelinde erwärmten Ort hinstellen. Der Arsenik sondert sich vollständig als Schwefelarsenik ab. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man ein und glüht den Rückstand gelinde in einer Platinaschaale.

Eigenschaften
derselben.

488. Diese wasserhaltige Phosphorsäure verflüchtigt sich bei einer starken Rothglühhitze vollständig; schmelzend fließt sie wie Oel, und beim Erkalten bildet sie ein farbloses, klares Glas, das Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und sich leicht in Wasser auflöst. Sie enthält im geschmolzenen Zustande wahrscheinlich 11,2 p. C. Wasser, so daß der Sauerstoff des Wassers darin zum Sauerstoff der Phosphorsäure wie 1 : 5 sich verhält. Läßt man die glasige Phosphorsäure sehr langsam aus der Luft Wasser anziehen, so tritt ein Punkt ein, bei welchem sich in der syrupsdicken Flüssigkeit große Krystalle bilden, deren Wassergehalt noch nicht untersucht ist.

Zersetzt
kieselsaure
Verbindungen,
das Glas
u s. w.

489. Schmilzt man Phosphorsäure im gewöhnlichen Tiegel, oder in Porzellan- oder Glasgefäßen, so wirkt sie zerlegend darauf ein; beim Erkalten giebt sie alsdann nicht mehr ein klares Glas, und wenn man sie in Wasser auflöst, so scheidet sich Kieselerde aus. Sind die Verunreinigungen bedeutend, so zerfließt sie nicht mehr an der Luft, und löst sich auch nicht mehr in Wasser auf, indem alsdann saure phosphorsaure Salze gebildet werden; dasselbe findet statt, wenn die Phosphorsäure Kalkerde enthält.

Eine nicht ganz vollkommen reine Phosphorsäure gewinnt man aus den gebrannten Knochen, welche $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts phosphorsaurer Kalkerde enthalten. Man läßt nämlich 1 Th. gebrannter Knochen mit $\frac{4}{3}$ Th. Schwefelsäure, welche man mit 10 Th. Wasser verdünnt hat, einen Tag lang digeriren; hierdurch bildet sich schwefelsaure Kalkerde, wovon 1 Th. 240 Th. Wasser zur Auflösung bedarf, Phosphorsäure und saure phosphorsaure Kalkerde, die sehr leicht löslich in Wasser ist, daher von der schwefelsauren Kalkerde, welche ungelöst bleibt, durch Filtration geschieden wird. Zu der Auflösung setzt man alsdann Ammoniak hinzu. Alle Kalkerde fällt als basisch phosphorsaure Kalkerde, welche unlöslich ist, nieder, und phosphorsaures Ammoniak mit etwas schwefelsaurem Ammoniak bleiben in der Auflösung zurück. Dampft man diese ein und glüht die Salze, so entweicht das schwefelsaure Ammoniak, und das phosphorsaure wird zerlegt, indem Ammoniak ausgetrieben wird und Phosphorsäure zurückbleibt.

Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen.

Die Phosphorsäure hat große Verwandtschaft zu den Basen. Bei der gewöhnlichen Temperatur steht sie zwar in dieser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nach; bei einer erhöhten treibt sie diese jedoch aus, da sie schwerer zu verflüchtigen ist. Sie verbindet sich wenigstens in drei verschiedenen Verhältnissen mit den Basen, in denen das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 5 zu 1, zu 2 oder zu 3 ist.

490. Die Phosphorsäure und die phosphorsaurer Salze zeigen auf eine recht interessante Weise eine Erscheinung, welche ich schon weitläufig erwähnt habe: daß nämlich eine und dieselbe chemische Verbindung, je nachdem man sie auf eine verschiedene Weise dargestellt oder behandelt hat, verschiedene Eigenschaften, sowohl in physikalischer als chemischer Hinsicht, besitzen könne.

Drei isomere Phosphorsäuren.

Die Phosphorsäure kann man in drei verschiedenen Modificationen erhalten, und in diesen bildet sie drei

von einander verschiedene Reihen von Salzen, nämlich als Phosphorsäure, als Paraphosphorsäure und als Metaphosphorsäure. Die Umänderung dieser Modificationen der Phosphorsäure in einander ist von der Quantität der Basis, mit welcher sie verbunden ist, abhängig. Ist so viel Basis vorhanden, daß der Sauerstoff derselben zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält, so bildet sich nur Phosphorsäure. Dieses findet gleichfalls statt, wenn man ein schon gebildetes metaphosphorsaures oder paraphosphorsaures Salz mit dem nöthigen Zusatz an Basis, damit dieses Verhältniß herauskommt, glüht; das Wasser kann in diesen Verbindungen die Stelle einer Basis vertreten. Das phosphorsaure Natron, in welchem der Sauerstoff des Natrons sich zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 verhält, bleibt beim Erhitzen unverändert, so lange es noch so viel Wasser enthält, daß der Sauerstoff desselben zu dem der Säure sich wie 1 : 5 verhält; wird dieses ausgetrieben, so ändert es sich in das paraphosphorsaure um. Das Natronsalz, in dem der Sauerstoff des Natrons zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5 sich verhält, verändert sich nicht, so lange so viel Wasser darin vorhanden ist, daß sich der Sauerstoff desselben zu dem der Säure wie 2 : 5 verhält; treibt man die Hälfte des Wassers aus, so daß der Sauerstoff des Wassers und der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 sich verhält, so wird es paraphosphorsaures, und treibt man alles Wasser aus, metaphosphorsaures Natron. Dampft man eine Auflösung von gewöhnlicher Phosphorsäure ein und glüht sie stark, so erhält man Metaphosphorsäure; glüht man sie bis ungefähr 213°, so hat sie sich größtentheils in Paraphosphorsäure umgeändert. Bei der wasserhaltigen Säure ist es schwer, den Punkt, wo Paraphosphorsäure vorhanden ist, genau zu treffen, da diese sich bei erhöhter Temperatur in Metaphosphorsäure umändert, und diese Umänderungen nur vom Wassergehalte abhängig sind.

Eigenschaften
der paraphos-

491. Das phosphorsaure Natron kann man in einer Retorte, um den Luftzutritt abzuhalten, und um die Gas-

arten, welche sich entwickeln könnten, aufzufangen, erhitzen und glühen; man wird dann finden, daß es sich, ohne daß etwas hinzukommt oder etwas anderes als Wasser fortgeht, in ein Salz umändert, welches, in Wasser gelöst, ohne Rückstand, wenn man das Wasser verdampfen läßt, in Krystallen anschießt, deren Form ganz verschieden von der des vorher angewandten Salzes ist. Diese Krystalle fatesciren nicht an der Luft; der Sauerstoff des Natrons verhält sich darin zum Sauerstoff des Krystallisationswassers wie 1:5, die Krystalle der ungeglühten Salze dagegen enthalten mehr Wasser, und wenn sie bei der gewöhnlichen Temperatur gebildet sind, fatesciren sie. Durch diese Eigenschaften des geglühten phosphorsauren Natrons ist es möglich, auch bei den in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salzen leicht zu ermitteln, ob die Phosphorsäure, welche sie enthalten, der des geglühten, oder der des ungeglühten Natronsalzes entspricht. Man kocht nämlich die unlöslichen Salze mit kohlensaurem Natron; es bleibt alsdann eine kohlen-saure Verbindung ungelöst zurück, und phosphorsaures Natron ist in der Auflösung enthalten. Auf diese Weise findet man, daß die Niederschläge, welche das geglühte phosphorsaure Natron in den Auflösungen von den Salzen der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, des Zinkoxyds, Silberoxyds u. s. w. hervorbringt, die Phosphorsäure wie im geglühten phosphorsauren Natron enthalten; die Niederschläge dagegen, welche man mit dem ungeglühten phosphorsauren Natron erhält, geben, auf ähnliche Weise behandelt, das gewöhnliche phosphorsaure Natron. Das phosphorsaure Natron bringt in den Silbersalzen, z. B. in salpetersaurem Silberoxyd, einen gelben Niederschlag hervor, worin der Sauerstoff des Silberoxyds zu dem der Phosphorsäure sich wie 3:5 verhält, das paraphosphorsaure einen weißen, in welchem der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 2:5 verhält. Dasselbe ist auch mit der bis zu dem angegebenen Punkte geglühten Phosphorsäure der Fall.

phorsauren
und phosphor-
sauren Salze,

Wird aus der paraphosphorsauren Baryterde die Säure durch Schwefelsäure, oder aus dem paraphosphorsauren Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, so fällt sie die Silbersalze weiß; mit Natron gesättigt, giebt sie dagegen das gewöhnliche phosphorsaure Salz.

der metaphos-
phorsauren
Salze.

492. Glüht man saures phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Natron-Ammoniak, welches man sich leicht verschaffen kann, bis zur Rothglühhitze, so erhält man das metaphosphorsaure Natron als eine geschmolzene Masse, welche sich in wenig Wasser auflöst. Die Auflösung reagirt nur schwach sauer, sie ist fast als neutral anzusehen; mit kohlenurem Natron versetzt, findet kein Aufbrausen statt. Die Auflösung fällt Kalkerde und Silberoxydsalze als eine terpenthinartige Masse. Eingedampft, bildet sie eine klebrige Flüssigkeit; wird diese bis 205° erhitzt, so ändert sich das Salz in paraphosphorsaures Natron um; mit Natron im Ueberschuss versetzt, abgedampft und erhitzt, giebt sie gewöhnliches phosphorsaures Natron. Aus einer syrupsdicken Auflösung, welche mehrere Jahre stand, krystallisirte gleichfalls gewöhnliches saures phosphorsaures Natron heraus. Glüht man Phosphorsäure sehr stark, so erhält man Metaphosphorsäure, welche das Eiweiß fällt; läßt man eine Auflösung derselben einige Wochen stehen, so fällt sie das Eiweiß nicht mehr, die Silberauflösung dagegen gelb, und hat sich in gewöhnliche Phosphorsäure umgeändert. An eine andere Basis, als Silberoxyd, gebunden, giebt sie gewöhnliche phosphorsaure Salze.

Wie sind
diese Modifi-
cationen zu
erklären?

493. Vergleicht man die Zusammensetzung der Salze dieser drei Modificationen mit den sogenannten sauren schwefelsauren Salzen, welche unbestreitbar Verbindungen von Schwefelsäurehydrat mit neutralen schwefelsauren Salzen sind, so könnte man daraus schliessen, daß die Phosphorsäure in jeder Modification in einem verschiedenen Verhältniß mit der Basis sich verbindet, daß sich nämlich in den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Basen zu dem der Säuren wie 3 : 5 verhält,

Erste
Erklärungsart.

dafs also das gewöhnliche phosphorsaure Natron aus 2 At. phosphorsaurem Natron und 1 Atome Phosphorsäurehydrat ($\overset{3}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + 2\overset{3}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$), und das saure phosphorsaure Natron aus 1 Atome phosphorsaurem Natron und 1 Atome Phosphorsäurehydrat ($\overset{3}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \overset{3}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$), das basische aber, welches als das eigentliche neutrale anzusehen wäre, aus phosphorsaurem Natron ohne Phosphorsäurehydrat ($\overset{3}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$) bestehe. In den neutralen paraphosphorsauren Salzen würde dagegen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 2:5 sich verhalten ($\overset{2}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$), und das saure paraphosphorsaurer Natron würde darnach aus 1 Atome Phosphorsäurehydrat und 1 Atome phosphorsaurem Natron ($\overset{3}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \overset{2}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$) bestehen. In den neutralen metaphosphorsauren Salzen würde aber kein Wasser als Basis enthalten sein, und der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1:5 sich verhalten. Diese Ansicht wird dadurch noch unterstützt, dafs man zu dem metaphosphorsaurer Natron Basis im Ueberschufs zusetzen kann, ohne dafs es etwas davon aufnimmt; dafs man ferner Natron im Ueberschufs zum paraphosphorsaurer Natron zusetzen und die Auflösung eindampfen kann, und paraphosphorsaurer Natron unverändert erhält, während man, wenn man zu gewöhnlichem phosphorsaurer Natron Natron im Ueberschufs zusetzt und unter der Luftpumpe beim Ausschluß der Luft, damit keine Kohlensäure angezogen wird, die Auflösung krystallisiren läfst, eine Verbindung in schönen Krystallen erhält, in welchen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 3:5 sich verhält, und welche man entwässern und glühen kann, ohne dafs sie sich verändert.

Was jedoch die Verwandtschaft zu den Basen anbelangt, so stehen die drei Säuren einander sehr nahe, so dafs darin, wie bei schwachen Säuren, welche vorzugsweise basische, und bei starken, die mehr neutrale Verbindungen eingehen, der Grund in den ungleichen Sättigungsverhältnissen nicht zu suchen ist. Zuerst ist in den Salzen von der Anzahl Atome, welche in der Säure ent-

Zweite
Erklärungsart.

halten ist, die Quantität Basis, welche sich mit der Säure verbindet, abhängig. Wenn eine Säure sich aber in verschiedenen Verhältnissen mit Basen verbindet, so sind es hauptsächlich die schwachen Basen und starken Säuren, oder starke Basen und schwache Säuren, welche mehrere Verbindungen eingehen, weil nur ein Theil der chemischen Verwandtschaftskraft der Säure aufgehoben wird; doch ist dieses keinesweges eine allgemeine Regel, die Chlorsäure z. B. liefert nur neutrale Salze, während die Chromsäure mit dem Kali sich zu zwei sauren Salzen vereinigt. Die Ursache, warum in einigen Fällen mehrere Verbindungen, in anderen nur eine statt findet, hängt also theils von der chemischen Anziehungskraft, theils davon ab, wie die Atome sich an einander legen und nähern können, damit diese Kraft wirksam werden kann. Dieser letztere Fall tritt wahrscheinlich bei den drei Modificationen der Phosphorsäure ein. Die Atome in der Phosphorsäure können sich, wie dieses aus den Versuchen folgt, bald zu der einen, bald zu der anderen Modification verbinden, und haben alsdann eine gewisse Beständigkeit; es ist daher ganz natürlich, dafs die Gegenwart einer geringeren oder gröfseren Menge Basis auf das gegenseitige Verhalten der Atome gegen einander Einfluß hat. Denken wir uns, dafs, wie bei der Schwefelsäure, 3 Atome Sauerstoff um 1 Atom Schwefel, bei den phosphorsauren Salzen 3 Atome Basis um 1 Atom Phosphorsäure liegen, welche durch chemische Verwandtschaftskraft auf die Phosphorsäure wirken, so wird, wenn 1 Atom weggenommen wird, der Antheil der Phosphorsäure, neben welchem dieses Atom lag, nicht mehr davon angezogen, und es wird eine Kraft frei, durch welche ein anderes Verhalten der Atome der Säure zu einander nothwendiger Weise statt haben wird. Ist diese Kraft stark genug, und ist die Beschaffenheit der Säure so, dafs sie leicht in andere Modificationen übergeht, so wird eine modificirte Säure entstehen. Da wir jedoch zu diesen Betrachtungen nur durch das Verhalten der

Phosphorsäure geführt werden, und wir ähnliche Erscheinungen bei anderen Säuren oder Basen noch nicht beobachtet haben, so müssen wir sie als vorläufige Versuche, diese Erscheinungen zu erklären, ansehen. Nach dieser Ansicht ist dennoch die Sättigungscapacität der Säure dieselbe, und in den neutralen Salzen würde der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1:5 sich verhalten; wenn aber ein zweites und drittes Atom sich an die Säure legt, so wirken diese auf die Säure und bewirken zwei Modificationen derselben. Die Metaphosphorsäure verbindet sich nur in einem Verhältnisse mit den Basen, und verhindert, wie bei anderen Säuren, die Anordnung ihrer Theile, dafs sie sich mit den Basen in mehreren Verhältnissen verbinden kann; läfst man aber eine Basis bei einer erhöhten Temperatur, wodurch diese Anordnung verändert wird, darauf einwirken, so findet die Veränderung statt. Diese Veränderung erleidet das metaphosphorsaure Natron, die Metaphosphorsäure und Paraphosphorsäure, wenn sie in Wasser aufgelöst werden und längere Zeit stehen; sie erfolgt aber nicht, wenn, wie beim paraphosphorsauren Natron und den paraphosphorsauren Salzen, die Basis durch grofse Verwandtschaft zu der Säure diese in ihrer Modification beständiger macht.

494. Bei diesen drei Modificationen der Phosphorsäure konnte die Frage entstehen, ob es die ungleiche Innigkeit der Verbindung der Elemente der Phosphorsäure unter einander, oder der Phosphorsäure mit den Basen sei, wodurch diese drei verschiedenen Reihen von Salzen hervorgebracht werden. Sowohl die Uebertragung der Säuren an verschiedene Basen, ohne dafs sie sich verändern, als auch andere analoge Erscheinungen, z. B. die Verbindungen verschiedener Kohlenwasserstoffarten, bei denen wir durch ihr specifisches Gewicht eine ungleiche Innigkeit der Verbindung der Elemente nachweisen können, sprechen unstreitig dafür, dafs diese Erscheinungen von der Art und Weise, wie die Elemente der Phosphorsäure mit einander verbunden sind, hervor-

Die drei Säuren sind isomerisch.

gebracht werden. Bei den nicht an Basen oder Wasser gebundenen Säuren würden wir jedoch nach der zweiten Erklärungsart nicht berechtigt sein, diese drei Modificationen anzunehmen, wovon zwei wahrscheinlich nur durch die mit ihnen verbundene Anzahl Atome Basis existiren können.

Isomerische
phosphorsaure
Salze.

495. Uebrigens kommen auch bei den phosphorsauren Salzen Verbindungen von ungleicher Innigkeit zwischen Basis und Säure vor. Das saure phosphorsaure Natron, wenn es über 250° und nicht bis zum vollen Glühen erhitzt wird, das saure phosphorsaure Kali und die saure phosphorsaure Kalkerde, wenn sie stark geglüht werden, sind in Wasser vollkommen unlöslich, und doch mit dem metaphosphorsauren ganz gleich zusammengesetzt. Auf solche Verbindungen werde ich insbesondere bei der Kieselsäure zurückkommen.

2. Phosphorichte Säure.

Wasserfreie
phosphorichte
Säure.

496. Wasserfrei erhält man die phosphorichte Säure, wenn man in ein gebogenes, 10 Zoll langes Rohr, woran man das eine Ende bis auf eine kleine Oeffnung zugeblasen hat, nahe der Oeffnung ein Stückchen Phosphor hineinlegt und bis zur Entzündung erhitzt; da ein Ueberschufs von Phosphor verhältnißmäfsig zu der geringen Menge Luft, welche durch die kleine Oeffnung einströmen kann, vorhanden ist, so bildet sich phosphorichte Säure, die, von dem langsamen Luftstrome fortgerissen, sich als Mehl an die oberen Theile der Röhre anlegt. Der Phosphor muß von Zeit zu Zeit erwärmt werden, wenn er aufhört zu brennen. Die wasserfreie phosphorichte Säure läßt sich von einer Stelle zur anderen sublimiren, und in Wasser löst sie sich leicht auf; an der Luft entzündet sie sich und bildet Phosphorsäure.

Darstellung
der wasserhaltigen
Säure.

497. Mit Wasser verbunden, erhält man die phosphorichte Säure, wenn Chlorphosphor allmählig zu Wasser hinzugesetzt wird, und Chlorwasserstoffsäure entweicht
größ-

größtentheils als Gas; was noch davon zurückbleibt, geht fort, wenn man die Auflösung der phosphorichten Säure in Wasser bis zur Syrupsconsistenz abdampft. Läßt man diese concentrirte Säure ganz langsam noch mehr verdunsten, so erhält man Krystalle, welche aus phosphorichter Säure und Wasser bestehen; erhitzt, zerlegt sich diese Verbindung so, daß Phosphorwasserstoffgas entweicht und Phosphorsäure gebildet wird, welche theils dadurch entsteht, daß ein Theil phosphorichter Säure mit dem Sauerstoff des zersetzten Wassers sich verbindet, theils dadurch, daß ein anderer Theil der phosphorichten Säure Phosphor abgiebt, welcher sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet.

498. Phosphorichte Säure der Luft ausgesetzt, besonders im verdünnten Zustande, verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff derselben zu Phosphorsäure; eben so entzieht sie vielen Metalloxyden ihren Sauerstoff, und Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden für sich und in ihrer Verbindung mit Säuren leicht dadurch reducirt. Quecksilberchloridauflösung wird durch wenig phosphorichte Säure zu Quecksilberchlorür, und durch einen Ueberschuß zu metallischem Quecksilber reducirt, indem das Wasser dabei zerlegt wird. Der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit der phosphorichten Säure, und der Wasserstoff des Wassers entzieht dem Quecksilberchlorid Chlor, und bildet damit Chlorwasserstoffsäure.

Eigenschaften derselben.

499. Daß Phosphor, wenn er der Luft ausgesetzt wird, leuchtet, und daß dabei phosphorichte Säure gebildet wird, habe ich schon früher angeführt (s. 61.).

Oxydation des Phosphors in der Luft.



Um größere Mengen Phosphor auf diese Weise zu oxydiren, steckt man jede einzelne Stange Phosphor in ein Glasrohr, welches unten eine enge Oeffnung hat, und legt die Glasröhren in einen Trichter, welcher in die Oeffnung einer Flasche gestellt wird. Um den Staub abzuhalten, bedeckt



man das Ganze mit einer Glocke, ohne dafs jedoch der freie Zutritt der atmosphärischen Luft gehindert ist. — Wollte man die Phosphorstangen ohne jene Glasröhren in den Trichter legen, so würden sie sich bald bis zur Entzündung erhitzen. — Bei dieser Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft bildet sich zwar stets zuerst phosphorichte Säure; da diese aber fortwährend mit der Luft in Berührung bleibt, ändert sie sich zuletzt ganz in Phosphorsäure um, so dafs eine Auflösung derselben eine Quecksilberchloridauflösung nicht mehr fällt. Mit Unrecht hat man daher angenommen, dafs auf diese Weise eine eigene Säure, die phosphatische Säure, gebildet werde.

Phosphoricht-
saure Salze.

500. Die phosphorichte Säure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, von denen ich jedoch, da sie weder in theoretischer noch in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit sind, wenig anzuführen habe. Die phosphorichtsauren Alkalien sind löslich und deliquesiren. Mit den alkalischen Erden und den meisten übrigen Basen bildet die phosphorichte Säure schwerlösliche Salze; geglüht geben sie Phosphorwasserstoffgas, indem phosphorsaure Salze zurückbleiben.

3. Unterphosphorichte Säure.

Darstellung
der unterphos-
phorichten
Saure,

501. Bei dem Phosphorwasserstoffgase habe ich schon angeführt (s. 63.), dafs, wenn man Phosphor mit Auflösungen von Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde kocht, Wasser zerlegt werde, Phosphorwasserstoffgas sich bilde, und ein phosphorsaures und unterphosphorichtsaures Salz entstehe. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs zuerst stets ein unterphosphorichtsaures Salz gebildet wird, welches durch die alkalische Auflösung, die im Ueberschufs vorhanden ist, in ein phosphorsaures umgeändert wird; denn wenn man die unterphosphorichtsauren Salze mit einer Auflösung eines Alkali kocht, so bewirkt dieses durch seine Verwandtschaft zu

der sich bildenden Phosphorsäure, welche eine größere Menge Basis sättigt, als die unterphosphorichte Säure, eine Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas entweicht, und die unterphosphorichte Säure wird zu Phosphorsäure oxydirt. Wenn man daher das Kalihydrat statt in Wasser in Alkohol auflöst, und Phosphor damit kocht, so enthält der Phosphorwasserstoff, welcher sich entwickelt, sehr wenig Wasserstoffgas; setzt man alsdann zu der Auflösung, die man mit Alkohol verdünnt, zweifach kohlen-saures Kali hinzu, um das Kalihydrat in kohlen-saures Kali umzuändern, welches unlöslich in Alkohol ist, und trennt sie vom ausgeschiedenen kohlen-sauren Kali durch Filtration, so erhält man durch Abdampfen daraus unter-phosphorichtsames Kali. Am besten erhält man die unterphosphorichte Säure und ihre Salze, wenn man eine Auflösung von Barythydrat so lange zusammen mit Phosphor kocht, bis der Phosphor aufgelöst ist; die filtrirte Auflösung enthält unterphosphorichte Säure und Baryt.

502. Setzt man so viel Schwefelsäure hinzu, bis die Baryterde gefällt ist, so enthält die Flüssigkeit nur unterphosphorichte Säure, welche man bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampfen kann; krystallisirt kann man sie nicht erhalten, denn stärker abgedampft zerlegt sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas.

Eigenschaften
derselben.

503. Die unterphosphorichtsamen Salze der Alkalien erhält man, wenn man unterphosphorichtsamen Baryterde oder unterphosphorichtsamen Kalkerde, welche man eben so wie das Barytsalz darstellt, mit den Auflösungen der kohlen-sauren Alkalien fällt; die übrigen Salze durch Auflösung der Basis in unterphosphorichte Säure. Sie sind alle sehr leicht in Wasser löslich; das Kali-, Natron- und Ammoniak-salz zerfließt. Die unterphosphorichtsamen Kalkerde, Strontianerde, Magnesia, das unterphosphorichtsamen Nickeloxyd und Kobaltoxyd und viele andere Salze kann man schön krystallisirt erhalten: diese zerfließen nicht an der Luft. Erhitzt, entwickeln

Die unter-
phosphoricht-
samen Salze.

die unterphosphorichtsauren Salze Phosphorwasserstoff, indem ein neutrales phosphorsaures Salz zurückbleibt; werden sie mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man ein saures phosphorsaures Salz. Die unterphosphorichtsaure Kalkerde bildet mit mehreren anderen unterphosphorichtsauren Salzen Doppelsalze. Die unterphosphorichtsauren Salze sind nur der unterphosphorichten Säure wegen interessant; ich werde daher auf diese Salze nicht wieder zurückkommen.

4. Phosphoroxyd.

Darstellung
des Phosphor-
oxyds.

504. Läßt man zu Phosphor, welchen man durch Aufgießen von heißem Wasser geschmolzen hat, durch ein enge Rohr Sauerstoffgas strömen, indem man das



enge Rohr an eine mit Sauerstoffgas gefüllte Blase befestigt, woraus man das Gas durch gelindes Drücken herauspresst, so brennt der Phosphor unter dem Wasser, Phosphorsäure bildet sich, welche sich im Wasser auflöst, und rothe Flocken schwimmen darin. Wäscht man

diese, und erhitzt sie in einer Retorte mittelst eines Metallbades, so bleibt, nachdem der Phosphor überdestillirt ist, eine zinnoberrothe Masse zurück, welche

Eigenschaften
desselben.

beim Kochpunkte des Quecksilbers sich noch nicht zersetzt. Bis zur Rothglühhitze beim Zutritt der Luft erhitzt, oder mit Salpetersäure übergossen, entzündet sie sich und ändert sich in Phosphorsäure um; ohne Zutritt der Luft erhitzt, zerlegt sie sich in Phosphorsäure und Phosphor. Reibt man das rothe Phosphoroxyd mit schmelzendem Phosphor zusammen und läßt das Gemenge erkalten, so erhält man es in einem so fein vertheilten Zustande, daß, wenn man etwas davon an die Luft bringt, es sich sogleich entzündet. Aus einem solchen Gemenge bestehen die Phosphorfeuerzeuge; man verfertigt sie, indem man in eine kleine gläserne Flasche etwas Phosphor schüttet, welchen man entzündet und, bis er ver-

lischt, fortdauernd umrührt. Man pflegt, unstreitig weil dadurch die feinere Vertheilung noch vermehrt wird, mit dem Phosphor etwas Magnesia zu mengen.

Zusammensetzung der Säuren des Phosphors und ihrer Salze.

505. Eine Quantität Phosphor wurde mit einem Ueberschuß einer neutralen Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd digerirt; der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff des Silberoxyds, dessen Zusammensetzung man sehr genau kennt, und bildet Phosphorsäure. Aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Silbers kann man also die Menge Sauerstoff berechnen, die sich mit dem angewandten Phosphor verbunden hat; 100 Th. Phosphor nehmen auf diese Weise 127,458 Th. Sauerstoff auf. Geblühten neutralen phosphorsauren Baryt löst man in Salzsäure auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde mit Schwefelsäure; aus dem gewogenen Niederschlage berechnet man, wie viel Baryterde in der phosphorsauren Baryterde enthalten ist, und findet daraus, daß in den neutralen phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie $1:2\frac{1}{2}$ verhält. Indem man bei den sauren und basischen Salzen gleichfalls die Menge der Basis bestimmt, z. B. beim sauren phosphorsauren Kali die Menge des Kali's, und bei der basisch phosphorsauren Kalkerde die Menge der Kalkerde, so findet man, daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den sauren Salzen sich wie $1:5$, in den basischen wie $3:5$ verhält.

506. Der flüssige Chlorphosphor zerlegt das Wasser so, daß phosphorichte Säure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden; diese fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd, und aus dem erhaltenen Chlorsilber, dessen Gehalt an Chlor man kennt, berechnet man, wie ich schon früher angeführt habe (s. 82.), die Zusammensetzung des Chlorphosphors und der phosphorichten Säure.

Zusammensetzung der Phosphorsäure,

ihrer Salze;

der phosphorichten Säure,

100 Th. Phosphor sind darnach mit 76,475 Th. Sauerstoff verbunden; das Verhältniß des Sauerstoffs in beiden Säuren ist daher bei gleicher Menge an Phosphor wie 3:5.

ihrer Salze;

Die neutralen phosphorichtsauren Salze geben, mit Salpetersäure oxydirt, neutrale phosphorsaure Salze; da in diesen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2:5 sich verhält, und der Sauerstoff der phosphorichten Säure bei derselben Menge Phosphor zu dem der Phosphorsäure wie 3:5, so verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den phosphorichtsauren Salzen wie 2:3. Außer diesen neutralen phosphorichtsauren Salzen giebt es auch noch basische.

der unterphosphorichten Säure,

507. Die unterphosphorichtsauren Salze entziehen auf ähnliche Weise, wie die phosphorichtsauren Salze (s. 499.), dem Chlorquecksilber Chlor, indem Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure dabei gebildet werden.

— Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen des Chlors mit dem Quecksilber kennt man, wie ich beim Quecksilber anführen werde, sehr genau. — Setzt man zu einem Ueberschuß des Quecksilberchlorids, welches am meisten Chlor enthält, eine gewogene Quantität unterphosphorichtsaure Baryterde, so wird Quecksilberchlorür gebildet, welches in Wasser unlöslich ist, und aus dessen Gewicht man findet, wie viel Chlor dem Quecksilberchlorid entzogen ist, und wie viel Sauerstoff die unterphosphorichte Säure, um sich in Phosphorsäure umzuändern, durch Zersetzung des Wassers erhalten hat; wie viel Baryterde die unterphosphorichtsaure Baryterde enthält, bestimmt man, indem man sie als schwefelsaure Baryterde fällt.

ihrer Salze;

Oxydirt man die unterphosphorichtsaure Baryterde, oder überhaupt ein neutrales unterphosphorichtsaures Salz, so erhält man ein saures phosphorsaures Salz, woraus man, da man die Zusammensetzung dieser Salze kennt, die Menge Phosphor, welche in dem unterphosphorichtsauren Baryt enthalten ist, bestimmt. Aus diesem Versuche hat man gefunden, daß von dem Sauer-

stoff der Phosphorsäure, welche durch die Oxydation der unterphosphorichten Säure gebildet wird, $\frac{1}{3}$ in der unterphosphorichten Säure enthalten ist, und $\frac{4}{3}$ hinzukommen, und daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den unterphosphorichtsäuren Salzen wie 1:1 sich verhält.

Um die Zusammensetzung des Phosphoroxys zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge Phosphoroxyd mit Salpetersäure oxydirt, mit einer gewogenen Menge Bleioxyd versetzt, und die ganze Masse abgedampft, geglüht und gewogen; was die geglühte Masse mehr wog, als das angewandte Phosphoroxyd und Bleioxyd, war Sauerstoff, welchen das Phosphoroxyd, um Phosphorsäure zu bilden, aufgenommen hatte.

Aus dem specifischen Gewicht des gasförmigen Phosphors folgt, daß

1 M. Phosphorgas	+ 5 M. Sauerstoffgas	= Phosphorsäure,
1 - - -	+ 3 - - -	= phosphorichte Säure,
1 - - -	+ 1 - - -	= unterphosphorichte Säure,
1 - - -	+ $\frac{2}{3}$ - - -	= Phosphoroxyd.

Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff.

508. Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure werden auf gleiche Weise dargestellt; man erhält sie, wenn man auf eine Auflösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontianerde Chlor, Brom oder Jod einwirken läßt. Hat man z. B. so lange Chlor durch eine Auflösung von Kali streichen lassen, bis es nicht mehr absorhirt wird, so haben von 6 Th. Kali 5 Th. ihren Sauerstoff an ein Sechstel des absorhirtten Chlors abgegeben, wodurch Chlorsäure gebildet worden ist, und sich mit den andern fünf Sechsteln des Chlors zu Chlorkalium verbunden; mit dem sechsten Theile des Kali's hat sich die Chlorsäure zu neutralem chlorsauren Kali vereinigt.

Theorie der Bildung der Chlor-, Brom- und Jodsäure.

Kali und Chlor.

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ Kali d. Sst. } 16,95 \\
 75,04 \text{ Chlor}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 100 \\ 75,04 \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 43,30 \text{ chlors. Kali} \\
 131,74 \text{ Chlorkal.}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \left\{ \begin{array}{l} 26,64 \text{ Chlors.} \\ 16,66 \text{ Kali} \end{array} \right. = \left\{ \begin{array}{l} 12,51 \text{ Chlor} \\ 14,125 \text{ Saurst.} \\ 13,841 \text{ Kalium} \\ 2,825 \text{ Saurst.} \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{l} 62,54 \text{ Chlor} \\ 69,20 \text{ Kalium.} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Natron und
Jod.

Das Chlorkalium und chlorsaure Kali trennt man durch Krystallisation; auf diese Darstellung des chlorsauren Kali's werde ich beim Kali selbst weitläufig zurückkommen. Am besten sieht man die angeführte Zersetzungsart, wenn man zu einer heißen Auflösung von Natron so lange Jod unter fortwährendem Kochen hinzusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt gefärbt zu erscheinen. Die Farbe zeigt an, daß schon etwas freies Jod in der Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist; durch einen Tropfen Natronauflösung nimmt man die Farbe weg. War die Auflösung concentrirt, so sondert sich schon beim Auflösen des Jods ein weißes Salz ab; war sie verdünnt, so fällt es erst beim Erkalten nieder. Vollständig kann man Jodnatrium und jodsaures Natron trennen, wenn man zu der Auflösung derselben Alkohol hinzusetzt. Jodnatrium ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich; jodsaures Natron ist nur wenig in Wasser, und gar nicht in Alkohol löslich. Brom verhält sich ganz so, wie Chlor und Jod.

V. Chlor und Sauerstoff.

1. Ueberchlorsäure = 2 M. Chlorgas + 7 M. Sauerstoffgas.
2. Chlorsäure = 2 - - + 5 - -
3. Unterchlorichte Säure = 2 - - + 1 - -

I. Ueberchlorsäure.

Darstellung
des überchlor-
sauren Kali's,

509. Setzt man chlorsaures Kali zu Schwefelsäure hinzu, so wird das Salz und zugleich die Chlorsäure zerlegt; die eine Hälfte der Chlorsäure giebt Sauerstoff an die andere ab, indem eine niedrigere und eine höhere Oxydationsstufe sich bildet, die chlorichte Säure nämlich, welche gasförmig entweicht, und die Ueberchlorsäure,

welche, mit Kali verbunden, zurückbleibt. Die chlorichte Säure zerlegt sich bei dieser Zersetzung sehr leicht in Chlor und Sauerstoff, wobei eine so heftige Explosion statt findet, daß die Gefäße, in welchen man die Operation vornimmt, sehr häufig zertrümmert werden. Ganz gefahrlos bewirkt man diese Zersetzung, wenn man zu 2 Unzen concentrirter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Mengen gepulvertes chlorsaures Kali, welches man vorher geschmolzen hat, hinzusetzt, und die Operation in einer flachen Schaale und in offener Luft vornimmt, so daß der Luftzug die gebildete chlorichte Säure sogleich fortführt; ist das chlorsaure Kali eingetragen, so erwärmt man die Schaale ganz langsam ungefähr bis 100°. Die Salzmasse löst man in kochendem Wasser auf; das überchlorsaure Kali, welches nur sehr wenig in kaltem Wasser löslich ist, krystallisirt aus der Auflösung heraus, und das leichtlösliche saure schwefelsaure Kali bleibt darin zurück. Auf eine einfachere Weise erhält man das überchlorsaure Kali, wenn man aus chlorsaurem Kali so lange Sauerstoff entwickelt, bis die erhitzte Masse anfängt zähe und dickflüssig zu werden, und man die Temperatur erhöhen muß, damit die Sauerstoffentwicklung fortdauert; die Masse besteht alsdann aus einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche man leicht, da das letztere nur in 65 Th. kalten Wassers löslich ist, durch Auflösen und Krystallisiren von einander trennt. Das überchlorsaure Kali wird gebildet, indem ein Theil des chlorsauren Kali's an einen anderen Sauerstoff abgibt; man erhält davon etwas weniger, als die Hälfte des angewandten chlorsauren Kali's beträgt.

510. Um die Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali zu scheiden, setzt man zu einer Auflösung desselben so lange Kieselfluorwasserstoffsäure, deren Darstellung ich bei den Wasserstoffsäuren anführen will, hinzu, als noch eine Trübung der Flüssigkeit erfolgt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet sich nämlich mit dem

der Ueber-
chlorsäure.

Kali zu einer unlöslichen Verbindung; durch Filtration trennt man den Niederschlag von der Auflösung der Ueberchlorsäure. Um diese ganz rein von Kieselflussäure zu erhalten, sättigt man sie mit Baryterde, und dampft die Auflösung des überchlorsauren Baryts ein, bis sie sehr concentrirt ist; dabei scheidet sich jede Spur von kieselflusssaurem Baryt oder Kali ab. Zu dem Barytsalz, welches man in wenig Wasser auflöst, setzt man genau so viel Schwefelsäure, bis eine herausgenommene Probe weder von Schwefelsäure, noch von einer Barytauflösung getrübt wird.

Eigenschaften
derselben.

511. Die Auflösung der Ueberchlorsäure kann man, ohne dafs eine Zersetzung erfolgt, bis zu einem specifischen Gewichte von 1,65 eindampfen, und die Säure, welche bei 200° kocht, überdestilliren. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet, ohne es zu bleichen; sie löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff auf, und wird nicht durch schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, ein Beweis, dafs Chlor und Sauerstoff durch eine grofse Verwandtschaft in dieser Säure mit einander verbunden sind. Destillirt man die Ueberchlorsäure mit der fünffachen Menge Schwefelsäure, so wird der gröfste Theil zersetzt, und ein kleiner Antheil verdichtet sich als eine feste Masse, welche bei 45° schmilzt; sie enthält in diesem Zustande weniger Wasser als die flüssige Säure, und hat dazu eine grofse Verwandtschaft.

Ueberchlorsäure Salze.

512. Die Ueberchlorsäure hat eine so grofse Verwandtschaft zu den Basen, dafs selbst die Schwefelsäure das überchlorsaure Kali bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt. Das überchlorsaure Ammoniak und das überchlorsaure Kali sind nur wenig in Wasser löslich; die übrigen überchlorsauren Salze, nur wenige ausgenommen, zerfliefsen an der Luft, wie z. B. das überchlorsaure Natron, die überchlorsaure Kalkerde, Magnesia und das überchlorsaure Kupferoxyd. Die Ueberchlorsäure

bildet nur neutrale Salze, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; gegläht, entwickeln die Salze, in denen das Metall der Basis eine gröfsere Verwandtschaft zum Chlor als zum Sauerstoff hat, wie dieses z. B. mit dem Kalium und dem Natrium der Fall ist, Sauerstoff, und ein Chlormetall bleibt zurück.

Die Ueberchlorsäure kann man gleichfalls erhalten, wenn man Chlorsäure bis zu einem bestimmten Punkt abdampft, so lange nämlich, als sich noch chlorichte Säure entwickelt, indem die Chlorsäure sich dabei auf ähnliche Weise zersetzt, wie bei der Zerlegung des chlorsauren Kali's durch Schwefelsäure.

2. Chlorsäure.

513. Die Chlorsäure gewinnt man ganz auf dieselbe Weise aus dem chlorsauren Kali, wie die Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali, nur mufs man die Flüssigkeit, wenn man die Baryterde ausgeschieden hat, entweder bei der gewöhnlichen Temperatur unter einer Glocke vermittelst Schwefelsäure, oder bei einer sehr gelinden Temperatur abdampfen; man kann sie zuletzt als eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, wovon ein Tropfen, auf Papier oder Leinwand geworfen, diese augenblicklich bleicht und sie gleich darauf entzündet. Im diluirten Zustande röthet sie zuerst Lackmuspapier und bleicht es erst nachher; Zink löst sie unter Entwicklung von Wasserstoff auf. Mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs übergossen, wird sie vollständig zersetzt, indem Chlor sich ausscheidet und Wasser gebildet wird; schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und andere brennbare Körper zerlegen sie, indem sie sich oxydiren.

514. Die Chlorsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen, mit denen sie nur neutrale Salze, welche die Pflanzenfarben nicht verändern, bildet. Das Kalisalz ist das schwerlöslichste; die übrigen sind sehr leicht löslich. Die chlorsaure Baryterde und Strontianerde, das

Darstellung
der Chlor-
säure.

Chlorsaure
Salze.

chlorsaure Bleioxyd, und besonders das chlorsaure Silberoxyd, kann man in schönen Krystallen erhalten; eben so das chlorsaure Natron und das chlorsaure Ammoniak. Die übrigen Salze zerfliessen fast alle, z. B. die chlorsaure Kalkerde und Magnesia, das chlorsaure Kupferoxyd und Zinkoxyd. Man erhält diese Salze, wenn man entweder chlorsaures Kali mit der in Wasser löslichen Kieselfluorverbindung zersetzt, oder wenn man die Basen zu Chlorsäure hinzusetzt. Nur das chlorsaure Kali und Natron, auf welche ich beim Kalium und Natrium wieder zurückkommen werde, sind wegen ihrer Anwendung von Interesse; die übrigen sind nur als Verbindungen der Chlorsäure interessant.

3. Unterchlorichte Säure.

Darstellung
der unterchlorichten Säure,

515. Gießt man in eine große, mit Chlorgas gefüllte Flasche Quecksilberoxyd, welches man mit der zwölffachen Menge Wassers angerührt hat, verschleifst die Flasche mit einem Kork und schüttelt sie stark, so wird das Chlor vollständig absorbirt, und es bildet sich, wenn man einen Ueberschufs von Quecksilberoxyd angewandt hat, eine unlösliche Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, und im Wasser ist unterchlorichte Säure aufgelöst. Die Flüssigkeit filtrirt man, und destillirt sie im luftleeren Raume; durch Rectificiren erhält man sie concentrirt. Im concentrirten Zustande ist die Auflösung schwach gelblich gefärbt; der Geruch derselben ist von dem des Chlors etwas verschieden. Aus dieser Auflösung kann man sie gasförmig erhalten, wenn man etwas davon in eine über Quecksilber umgestürzte Glocke steigen läßt, und dazu feste salpetersaure Kalkerde in Stücken hineinbringt; diese löst sich in Wasser auf und treibt die Säure aus, welche alsdann vom Quecksilber, wodurch sie zersetzt wurde, durch die Auflösung getrennt ist.

in Wasser
aufgelöst,

als Gas.

Eigenschaften 516. Das Gas ist gelblich, und 1 M. Wasser löst

mehr als 100 M. davon auf. Erwärmt, zersetzt es sich in Chlor und Sauerstoff, mit Explosion und Entwicklung von Wärme und Licht; durch directes Sonnenlicht wird es rasch, aber ohne Explosion, zersetzt. Viele Substanzen, welche man in das Gas hineinbringt, zersetzen es mit Explosion, z. B. Schwefel, Phosphor, verschiedene Metalle, selbst Fließpapier. des Gases,

Hundert Theile des Gases geben durch Wärme zersetzt 150 Th., wovon 100 Th. durch Kali absorbirt werden, folglich Chlor sind; die zurückbleibenden 50 Th. sind Sauerstoff. Ein Maafs der Gasart besteht demnach aus 1 M. Chlor und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff. Läßt man die unterchlorichte Säure auf 1 M. gasförmige Chlorwasserstoffsäure wirken, so bildet sich Wasser und 1 M. Chlor; $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas der Chlorwasserstoffsäure hatte sich demnach mit $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff der unterchlorichten Säure verbunden, und $\frac{1}{2}$ M. Chlor war dadurch frei geworden.

517. In der concentrirten wäßrigen Auflösung zersetzt sich die unterchlorichte Säure bei der gewöhnlichen Temperatur rasch in Chlorsäure und Chlor; Sonnenlicht, Wärme und eckige Körper beschleunigen diese Zersetzung, in einer verdünnten Auflösung erhält sie sich aber viel länger. Wasserstoff wirkt nicht darauf; Schwefel, Phosphor und Arsenik entwickeln Chlor, und Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure bilden sich. Eisen zersetzt sie, indem Chlor sich entwickelt, und Eisenoxyd und Eisenchlorid entstehen; andere Metalle zersetzen sie nur, wenn zugleich eine Säure, womit das Metalloxyd eine lösliche Verbindung eingeht, gegenwärtig ist, und zwar unter Entwicklung von Chlor. Gold und Platina wirken nicht darauf ein. Quecksilber zersetzt sie sogleich, indem Quecksilberoxydchlorid gebildet wird. Silber entwickelt Sauerstoff, indem sich Chlorsilber bildet. der wäßrige
Auflösung.

Von Brom und Jod wird sie, indem sich Bromsäure und Jodsäure bilden, zerlegt. Ihr Verhalten gegen Brom zeigt, daß sie eine noch stärker oxydirende Substanz als

Salpetersäure ist. Viele Metalloxyde werden dadurch höher oxydirt, z. B. das Chromoxyd zu Chromsäure; einige Chlormetalle, z. B. Chlormangan, werden dadurch in Oxyde verwandelt, indem sich Chlor entwickelt.

der unterchlorich-
richtsauren
Salze.

518. Die unterchlorichte Säure kann man mit starken Basen direct verbinden, wenn man die Auflösung derselben zu der Basis allmählig zusetzt, und bei jedem Zusatz die Flüssigkeit abkühlt; ein Ueberschufs von Basis macht die Verbindung beständiger, so kann man sie mit Kali, Natron, Baryt, Kalk, Magnesia u. s. w. verbinden. Fällt man die Auflösung des Baryt- und Kalksalzes mit schwefelsauren Salzen, so kann man die Säure auch mit anderen Metalloxyden verbunden erhalten. Die unterchlorichsauren Salze der starken Basen zersetzen sich durch eine geringe Temperaturerhöhung und durch das Sonnenlicht sehr leicht, indem chloresaurer Salze und Chlormetalle sich bilden. Das Kali-, Natron-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalz kann man ohne Zersetzung unter der Glocke der Luftpumpe trocken erhalten.

An Verwandtschaft steht diese Säure der Kohlensäure gleich; sie kann die Kohlensäure austreiben, und wird durch einen Strom Kohlensäure aus ihren Verbindungen ausgeschieden. Die unterchlorichsauren Salze verhalten sich auf ähnliche Weise, was ihre oxydirende Eigenschaften anbetrifft, wie die Auflösung der Säure.

Die Bleich-
flüssigkeiten.

519. In den Bleichflüssigkeiten ist diese Säure die wirksame Substanz; im Großen wird insbesondere ihre Verbindung mit Kalkerde, der Chlorkalk, auf welchen ich bei den Salzen zurückkommen werde, dargestellt, indem man auf Kalkerdehydrat Chlor einwirken läßt. Da die unterchlorichsauren Salze sich in chloresaurer Salze und Chlormetalle zersetzen, so muß von 2 Th. Kalkerde der eine Theil seinen Sauerstoff an die Hälfte des zugeleiteten Chlors abgeben, und Chlorcalcium wird gebildet, während der andere unterchlorichsaure Kalkerde, in welcher der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:1 sich verhält, bildet.

Was die bleichenden Eigenschaften dieser Salze anbelangt, so geben sie ohne Zusatz von Säure Sauerstoff an die Pigmente ab, mit Zusatz von Säure entwickelt sich Chlor, und dieses zersetzt wahrscheinlich Wasser, welches seinen Sauerstoff an die Pigmente abgibt. Das Bleichen durch diese Verbindungen findet also auf ähnliche Weise, wie bei der Rasenbleiche statt, bei welcher, mit Beihülfe von Wasser, durch Einwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff der Luft mit den Pigmenten sich verbindet. Welche neue Produkte die Pigmente, so wie überhaupt der größte Theil der vegetabilischen und animalischen Substanzen, durch Einwirkung des Chlors geben, ist noch nicht untersucht worden.

Wenn man chlorsaures Kali mit diluirter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so erhält man ein Gemenge von unterchlorichter Säure und Chlor. Außer diesen drei Oxydationsstufen sind bis jetzt keine anderen mit Bestimmtheit nachgewiesen worden; da es vielleicht noch eine Oxydationsstufe zwischen der Chlorsäure und der unterchlorichten Säure giebt, so ist es zweckmäßiger, ihr diesen Namen zu geben.

Zusammensetzung der Säuren des Chlors und der Salze derselben.

520. Glüht man chlorsaures Kali, so bleibt Chlor- Zusammen-
setzung
kalium zurück und reines Sauerstoffgas entweicht, welches man sowohl dem Maasse nach bestimmt, und daraus das Gewicht berechnet, als auch aus dem Gewichtsverlust des geglühten Salzes findet; wie viel Chlor mit Kalium verbunden ist, und wie viel Sauerstoff mit dem Kalium sich vereinigt, findet man aus Versuchen, welche ich beim Kalium anführen werde.

$$100 \text{ chlorsaures Kali} = \begin{cases} 60,85 \text{ Chlorkalium} = \begin{cases} 31,96 \text{ Kalium.} \\ 28,89 \text{ Chlor.} \end{cases} \\ 39,15 \text{ Sauerstoff.} \end{cases}$$

31,96 Th. Kalium vereinigen sich mit 6,53 Th. Sauerstoff; mit 28,89 Th. Chlor waren also 32,62 (39,15 — 6,53) der Chlor-
säure,

Theile Sauerstoff verbunden, welches auf 100 Th. Chlor 112,956 Th. Sauerstoff beträgt, oder auf 2 M. Chlor 5 M. Sauerstoff $\left(\frac{100}{2,44} : \frac{112,956}{1,1026} :: 2 : 5\right)$. Ausserdem folgt aus

der chlorsauren Salze, diesem Versuche, dafs in den neutralen chlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 5 (6,53 : 32,6) verhält.

der Ueberchlorsäure
und ihrer Salze. 521. Da das überchlorsaure Kali, wenn es durch Hitze zerlegt wird, reines Sauerstoffgas und Chlorkalium giebt, so hat man auf dieselbe Weise, wie beim chlorsauren Kali, gefunden, dafs 100 Th. Chlor in der Ueberchlorsäure mit 158,138 Th. Sauerstoff, oder 2 M. Chlor mit 7 M. Sauerstoff darin verbunden sind, und dafs in den überchlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 7 sich verhalte.

Die Zusammensetzung der unterchlorichten Säure habe ich schon angeführt.

VI. Jod und Sauerstoff.

1. Ueberjodsäure = 1 M. Jodgas + 3½ M. Sauerstoffgas,
2. Jodsäure = 1 - - + 2½ - -
3. Jodichte Säure = 1 - - + 1

1. Ueberjodsäure.

Darstellung der Ueberjodsäure. 522. Leitet man in eine Auflösung von jodsaurem Natron, zu welcher man Natron hinzusetzt, Chlor, so scheidet sich basisches überjodsaures Natron als ein schweres krystallinisches Pulver aus. Löst man dieses in Salpetersäure auf, und setzt zu der Auflösung salpetersaures Silberoxyd hinzu, so fällt überjodsaures Silberoxyd nieder, welches man durch Auflösen in warmer Salpetersäure beim Erkalten in Krystallen erhält. Mit Wasser übergossen, zerlegt sich dieses Salz in basisches überjodsaures Silberoxyd, welches ungelöst zurückbleibt, und in Ueberjodsäure, welche sich in Wasser auflöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfen die Ueberjodsäure in Krystallen, welche, der Luft ausgesetzt, sich nicht

Eigenschaften derselben.

nicht verändern und erhitzt Sauerstoff abgeben, indem sich zuerst Jodsäure bildet, welche, wenn man das Erhitzen fortsetzt, sich in Jod und Sauerstoff zerlegt; mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sie Chlor, und Jodsäure bleibt zurück. Die überjodsäuren Salze sind noch wenig untersucht.

2. Jodsäure.

523. Wenn man Jod mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure in einem Kolben erwärmt, und das Jod, welches im Halse des Kolbens sich ansetzt, mit der Säure wieder herunterspült, so oxydirt sich das Jod vollständig zu Jodsäure, welche, indem man die Salpetersäure zum größten Theil verdampft, aus der erkalteten Flüssigkeit in schönen Krystallen sich aussondert. Man erhält sie gleichfalls, wenn man 1 Th. jodsaures Natron in 4 Th. Schwefelsäure, wozu man etwas Wasser hinzugesetzt hat, auflöst, und die Auflösung bis zum Kochen erhitzt; beim Erkalten krystallisirt sie aus der Auflösung heraus, worauf man sie auf ein Stückchen Thon legt, welches die anhängende saure Flüssigkeit einsaugt. Löst man sie nachher in warmer Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder auf, so erhält man sie in schönen Krystallen. Sie ist leicht in Wasser, jedoch nur sehr wenig in Alkohol löslich; werden Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, zu ihrer Auflösung in Wasser gesetzt, so entziehen diese der Auflösung das Wasser, und die Jodsäure krystallisirt heraus. Die Krystalle sind wasserfrei, verändern sich nicht in trockener Luft, und erhitzt zerlegen sie sich in Jod und Sauerstoffgas; sie lösen sich sehr leicht in Wasser auf. Die Auflösung der Jodsäure oxydirt alle Metalle, selbst Platina und Gold. Mit Kali, Natron und Ammoniak verbindet sich die Jodsäure zu neutralen, in Wasser löslichen Salzen, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; mit Kali außerdem noch zu sauren Salzen. Die Verbindung der Jodsäure mit der

Darstellung
der Jodsäure,

Eigenschaften
derselben,

Salze dersel-
ben.

Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, dem Bleioxyd, dem Silberoxyd, so wie mit den meisten Metalloxyden, ist nur sehr wenig in Wasser löslich, so dafs, wenn man ein jodsaures Salz zu einer Auflösung eines Salzes dieser Basen hinzufügt, gewöhnlich ein krystallinischer Niederschlag entsteht.

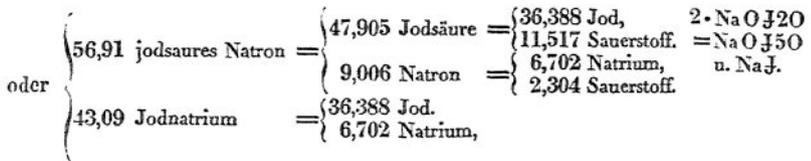
3. Jodichte Säure.

Darstellung
des jodichtsau-
ren Natrons.

524. Wenn man zu einer Auflösung von Natron so viel Jod hinzugesetzt hat, bis sie eine braune Färbung anzunehmen anfängt, und diese Auflösung bei ungefähr 0° hinstellt, so sondern sich daraus Krystalle aus, von denen man nicht mit Sicherheit bestimmen kann, ob sie eine Verbindung des Natrons mit einer besonderen Oxydationsstufe des Jods sind, oder eine Verbindung von jodsaurem Natron mit Jodnatrium. Nur mit Natron ist es bisher gelungen, eine solche Verbindung darzustellen; setzt man eine Auflösung des jodichtsauen Natrons zu der Auflösung verschiedener anderer Salze, z. B. zu einem Kalksalze, so fällt jodsaure Kalkerde nieder und ein Jodmetall bleibt in der Auflösung zurück. Setzt man zu einer Auflösung von jodichtsauem Natron Alkohol hinzu, so fällt jodsaures Natron, als in Alkohol unlöslich, zu Boden und Jodnatrium löst sich auf. Setzt man Salpetersäure zu der Auflösung hinzu, so fällt Jod nieder und Jodsäure bleibt in der Auflösung. Sieht man dieses Salz als jodichtsaueres Natron an, so verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:2; sieht man es als eine Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron an, so ist in beiden Verbindungen eine gleiche Menge Jod enthalten. Das Salz enthält außerdem 34,13 p. C. Krystallisationswasser.

Ihre Existenz
ist problemat-
isch.

$$100 \text{ jodichtsaueres Natron} = \begin{cases} 81,99 \text{ jodichte Säure} \\ 18,01 \text{ Natron} \end{cases} = \begin{cases} \{ 72,776 \text{ Jod,} \\ 9,214 \text{ Sauerstoff.} \\ \{ 13,403 \text{ Natrium,} \\ 4,607 \text{ Sauerstoff.} \end{cases}$$



525. Um die Zusammensetzung der Ueberjodsäure und überjodsauren Salze zu bestimmen, wurde neutrales Silbersalz untersucht, indem sowohl die Sauerstoffmenge, welche es beim Glühen entwickelte, bestimmt wurde, als der Silbergehalt mittelst Chlorwasserstoffsäure; darnach sind darin mit 100 Th. Jod 44,32 Th. Sauerstoff verbunden, und der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff der Säure in den neutralen Salzen wie 1:7, und in den basischen wie 2:7.

Zusammensetzung der Ueberjodsäure und ihrer Salze,

526. Die Zusammensetzung der Jodsäure und jodsauren Salze hat man auf dieselbe Weise bestimmt, wie die der Chlorsäure und chlorsauren Salze, indem man eine gewogene Quantität jodsaures Kali glühte, welches in Jodkalium und Sauerstoff dadurch zerlegt wird, und das Gewicht von beiden bestimmte. Nach diesem Versuche verbinden sich 100 Th. Jod mit 31,66 Th. Sauerstoff, und der Sauerstoff der Basis verhält sich in den neutralen Salzen zum Sauerstoff der Säure wie 1:5.

der Jodsäure und ihrer Salze,

527. Vom jodichtsauren Natron wurde eine gewogene Quantität mit Alkohol übergossen, und das Gewicht des zurückgebliebenen jodsauren Natrons und das des aufgelösten Jodnatriums bestimmt. Da man nun die Zusammensetzung beider kennt, so berechnet man aus diesem Versuche, wie viel Sauerstoff mit dem Jod verbunden ist; 100 Th. Jod verbinden sich darnach mit 12,66 Th. Sauerstoff zu jodichter Säure, und im Natronsalze ist der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 2:1.

des jodichtsauren Natrons.

VII. Brom und Sauerstoff.

Bromsäure = 1 M. Bromgas + 2½ M. Sauerstoffgas

Bromsäure.

Darstellung
der Brom-
säure.

528. Bromsauren Baryt, welcher sich als ein krystallinisches Pulver ausscheidet, wenn man zu einer concentrirten Barytauflösung Brom hinzusetzt, löst man in warmem Wasser auf, worin er leicht löslich ist, und setzt so viel Schwefelsäure hinzu, daß eine herausgenommene Probe weder von Schwefelsäure, noch von einer Barytauflösung gefällt wird. Man kann die Auflösung, welche man so erhält, und die farblos ist, bis zur Syrupsdicke eindampfen; länger erwärmt, destillirt sie zum Theil über, zum Theil wird sie zersetzt. Die Bromsäure oxydirt, wie die Jod- und Chlorsäure, sehr viele Substanzen; ihre Salze haben viel Aehnlichkeit mit den jodsauren Salzen.

Außer der Bromsäure kennt man keine andere Oxydationsstufe des Broms mit Bestimmtheit; übrigens ist es nicht unwahrscheinlich, daß es unterbromichtsaurer Salze giebt, welche den unterchlorichtsaurer analog sich verhalten, und welche man auf ähnliche Weise, wie diese, erhält.

Zusammen-
setzung der
Bromsäure
und ihrer
Salze.

Die Zusammensetzung der Bromsäure hat man auf dieselbe Weise, wie die der Chlor- und Jodsäure, durch Glühen des bromsauren Kali's bestimmt; 100 Th. Brom verbinden sich mit 51,11 Th. Sauerstoff, und der Sauerstoff der Bromsäure verhält sich zum Sauerstoff der Basis in den bromsauren Salzen wie 5:1.

VIII. Kohlenstoff und Sauerstoff.

1. Kohlensäure	= 100 Kohle	+265,23	Sauerstoff.
2. Oxalsäure	= -	+198,92	-
3. Kohlenoxyd	= -	+132,615	-
4. Croconsäure	= -	+106,1	-
5. Honigsteinsäure	= -	+ 99,46	-

1. Kohlensäure.

529. Wie sich die Kohlensäure bei den gewöhnlichen Verbrennungsprozessen bildet, und wie sie zusammengesetzt ist, habe ich schon bei verschiedenen Gelegenheiten erwähnt; rein kann man sie sich am bequemsten aus ihren Verbindungen mit der Kalkerde darstellen, welche in der Natur sehr verbreitet ist. Marmor nämlich, Kreide, Kalkstein und die Muschelschaalen bestehen aus reiner kohlenaurer Kalkerde; was sich sonst darin findet, sind fremde beigemengte Substanzen. Setzt man zur kohlenaurer Kalkerde eine starke Säure hinzu, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, so verbinden sich diese mit der Kalkerde, und die Kohlensäure wird ausgetrieben. Zur Darstellung derselben wendet man ganz denselben Apparat an, wie zur Darstellung des Wasserstoffgases (s. 18.). Die Kreide, den Marmor, oder, wenn man ganz reine Kohlensäure haben will, kohlenaurer Kalk, welchen man zu diesem Endzweck bereitet, übergießt man mit Wasser, und gießt von Zeit zu Zeit die Säure durch den Trichter hinein. Wendet man Schwefelsäure an, so bildet sich schwefelsaure Kalkerde, welche nur sehr wenig löslich in Wasser ist; man muß alsdann die Kreide oder den Marmor sehr fein gepulvert anwenden, weil einzelne große Stücke sich bald auf der Oberfläche in schwefelsaure Kalkerde umändern und mit einer Rinde überzogen werden, welche die inneren Theile vor dem Angriffe der Schwefelsäure schützt. Bequemer kann man die Kohlensäure durch Salpetersäure oder Salzsäure gewinnen; sie enthält aber alsdann stets einen kleinen Antheil dieser Säuren.

Darstellung
der gasförmigen
Kohlensäure,

der flüssigen.

530. Die Kohlensäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Luft ein farbloses Gas, welches unter einem Druck von 36 Atmosphären bei 0° , und von 73 Atmosphären bei 30° tropfbar-flüssig wird. Um sie tropfbar-flüssig zu erhalten, wendet man einen ähnlichen Apparat an, wie zur Darstellung des tropfbar-flüssigen Cyans, nur muß das Glasrohr sehr stark sein. Man gießt in das eine Ende zuerst etwas Schwefelsäure, und schiebt dann kohlenensaures Ammoniak, welches man in sehr dünnes Platinblech eingewickelt hat, bis nahe an die Schwefelsäure hinein; wenn man das andere Ende des Rohres zugeschmolzen hat, dreht man dasselbe, bis die Schwefelsäure mit dem kohlen-sauren Ammoniak in Berührung kommt. Erkalte man nun das zuletzt zugeschmolzene Ende, so destillirt dort-hin die Kohlensäure als eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit über. Die flüssige Kohlensäure ist in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, dagegen nur schwer löslich in Wasser, so daß sie sich nicht damit mischt. Läßt man sie ausströmen, so kann man dadurch die niedrigste Temperatur, welche man bisher erreicht hat, hervorbringen; sie sinkt bis auf -100° . Bei dieser Temperatur soll die Kohlensäure fest werden. Auf das specifische Gewicht der flüssigen Kohlensäure und ihre Ausdehnung durch die Wärme werde ich im physikalischen Theile zurückkommen; die Beobachtungen darüber sind noch unzureichend.

Eigenschaften derselben.

Kohlensäure und Wasser.

531. Wie sich die Kohlensäure zum Wasser verhält, werde ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuches bei dem Verhalten der Gasarten zu Flüssigkeiten weitläufig entwickeln; auch werde ich bei den Mineralquellen auf diesen Gegenstand zurückkommen. Ein Maass Wasser nimmt bei der gewöhnlichen Temperatur 1 Maass Kohlensäure auf, bei einer niedrigern Temperatur mehr; bei zunehmendem Druck stets dieselbe Menge dem Maasse nach, dem Gewichte nach also im Verhältnifs des ange-

wandten Drucks. Da sie demnach nur wenig von Wasser absorbirt wird, so kann man sie für die gewöhnlichen Versuche über Wasser auffangen. Das kohlen-saure Wasser — so nennt man Wasser, welches mit Kohlen-säure gesättigt ist — hat ein specifisches Gewicht von 1,0015, röthet das Lackmuspapier, und zeichnet sich durch einen angenehm stechenden, schwach säuerlichen Geschmack aus.

532. Taucht man einen brennenden Körper in Kohlen-säure, so verlischt er augenblicklich. Der Sauerstoff ist in der Kohlen-säure so fest gebunden, dafs nur, wenn man über glühenden kohlen-sauren Kalk Phosphordämpfe leitet, die Kohle ausgeschieden wird, indem sich Phosphorsäure bildet. Andere brennbare Körper, z. B. Kohle, entziehen nur bei der Glühhitze der Kohlen-säure die Hälfte ihres Sauerstoffs, wobei Kohlenoxyd gebildet wird. Die Kohlen-säure kann aus diesem Grunde den Athmungs-prozefs nicht unterhalten; doch kann in der Luft 5 p. C. dem Maafse nach Kohlen-säure enthalten sein, ohne dafs sie schädlich wirkt.

Brennende Körper verlischen darin.

533. Da das specifische Gewicht der Kohlen-säure (1,524, s. 110.) gröfser ist, als das der Luft, so kann man aus einem mit Kohlen-säure gefüllten Cylinder das Gas in einen anderen, den man darunter hält, giefsen. Legt man ein Thier, z. B. eine Maus, auf den Boden des letzteren, so stirbt es, wenn das Gas hinunterfließt, unter Zuckungen; giefst man das Gas auf ein brennendes Licht, so verlischt es. Die Kohlen-säure verhält sich jedoch in diesem Falle nicht wie Oel und Wasser, sondern wie eine concentrirte Zuckerauflösung, oder wie Schwefelsäure zum Wasser; denn eine Zeit lang mit atmosphärischer Luft in Berührung, verbreitet sich die Kohlen-säure ganz gleichmäfsig in derselben, eben so wie die Zuckerauflösung in Wasser, wenn man sie damit umrührt.

Ist schwerer als die Luft

534. Die Kohlen-säure hat im gasförmigen Zustande

Geruch und

Geschmack derselben. einen eigenthümlich sauren Geruch, und einen etwas zusammenziehenden sauren Geschmack; sie röthet das blaue Lackmuspapier, in der Luft wird dieses aber, wenn die Kohlensäure verfliegt, wieder blau.

Vorkommen. 535. Die Kohlensäure bildet sich bei sehr vielen chemischen Prozessen, beim Athmen, bei der Gährung, bei der Fäulnifs. Sie findet sich in der atmosphärischen Luft, wie ich schon angeführt habe, und dringt an mehreren Stellen aus der Erdoberfläche, entweder in Wasser aufgelöst in den Mineralquellen, oder selbst auch als gasförmige Kohlensäure, als Gasquelle hervor; auch auf diese Erscheinung werde ich bei den Quellen wieder zurückkommen.

Kohlensaure Salze. 536. Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, so dafs es nur sehr wenig Säuren giebt, von denen sie nicht ausgetrieben wird; ihre Verbindungen sind aber so wichtig, dafs ich fast bei jeder Basis ein kohlensaures Salz anzuführen habe. Sie bildet saure, neutrale und basische Salze. Die auflösllichen kohlensauren Salze verändern die rothen Pflanzenfarben in blaue.

2. Oxalsäure, Kleesäure.

Darstellung der Oxalsäure mittelst Zuckers und Salpetersäure. 537. Am bequemsten gewinnt man die Oxalsäure, wenn man Zucker und verdünnte Salpetersäure zusammen erwärmt; die Salpetersäure giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an den Zucker, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, ab, Stickstoffoxyd und Kohlensäure entweichen, und Wasser und Oxalsäure werden gebildet, indem nur ein Theil der Kohle sich mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet. Aus der Flüssigkeit scheidet man die Oxalsäure, welche bei der gewöhnlichen Temperatur nur in 9 Th. Wassers löslich ist, sehr leicht durch Krystallisation aus. Auf 1 Th. Zucker nimmt man 6 Th. verdünnte Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, und erwärmt die Auflösung in einer Retorte, oder auch in einer offenen Schaal, so lange,

als noch Stickstoffoxyd sich entwickelt; beim Erkalten der erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt ein Theil der gebildeten Oxalsäure heraus, von welchem man die Flüssigkeit abgießt, um sie einzudampfen und durch Krystallisiren noch mehr Oxalsäure zu erhalten. Giebt die Flüssigkeit, bis zur Syrupsdicke eingedampft, keine Krystalle ab, so setzt man noch $1\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure hinzu, und gewinnt daraus wieder eine Quantität Oxalsäure, indem man auf dieselbe Weise verfährt, wie bei der Darstellung der ersten Menge. Die erhaltenen Krystalle sind noch mit Salpetersäure verunreinigt; man läßt sie daher an einer warmen Stelle eine Zeit lang liegen, worauf die Salpetersäure verfliegt, und wenn man die Säure wieder auflöst und krystallisiren läßt, erhält man sie in der Regel rein, sonst muß man diese Operation noch ein Mal wiederholen. Von 1 Th. Zucker erhält man $\frac{1}{4}$ Oxalsäure.

538. 100 Th. Oxalsäure verlieren, in trockner Luft erwärmt, 28 Th. Wasser und zerfallen zu einem Pulver; länger erwärmt, entweicht, ohne daß die Säure selbst zersetzt wird, kein Wasser mehr. Mengt man sie aber mit Bleioxyd, wovon man einen Ueberschuß anwendet, etwa das Fünffache, und befördert durch einen Zusatz von Wasser die Verbindung der Säure mit dem Bleioxyd, so kann man noch 14 Th. Wasser durch Trocknen des Salzes mehr austreiben, so daß also 100 Th. der Krystalle, wenn sie mit einer Basis verbunden werden, 42 Th. Wasser abgeben. Es folgt daraus, daß die Oxalsäure sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasser verbindet; 100 Th. Oxalsäure sind in den gewöhnlichen Krystallen mit 72,4 Th. Wasser, und in dem fatescirten Pulver mit 24,1 Th. Wasser verbunden. Der Luft ausgesetzt, zieht die fatescirte Säure das abgegebene Wasser in kurzer Zeit wieder an.

539. Entzieht man der Oxalsäure alles Wasser, so zerlegt sie sich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Man wendet dazu concentrirte Schwefelsäure oder Nordhäu-

Hydrate der
Oxalsäure.

Sie zerfällt in
Kohlensäure
und Kohlen-
oxyd.

ser Vitriolöl an, erwärmt die Schwefelsäure, und wirft die Krystalle hinein; die Gasarten entwickeln sich unter Aufbrausen. War die Oxalsäure rein, so findet dabei durchaus kein Schwarzwerden der Schwefelsäure statt. Die Oxalsäure verhält sich also gegen Wasser so, wie die Salpetersäure, welche, wenn man ihr durch Schwefelsäure die letzte Proportion Wasser entzieht, in salpetriche Salpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

Erstes Hydrat
derselben,

540. Läßt man die Krystalle der Oxalsäure an einer warmen Stelle fatesciren, und stellt sie nachher in einer Retorte in warmen Sand, so sublimirt sie sich fast ganz unverändert; man erhält schöne Krystalle, deren Form bestimmbar ist, und welche eine Proportion, oder auf 100 Th. Oxalsäure 24,1 Th. Wasser enthalten. Erwärmt

Destillations-
produkte der-
selben.

man die Krystalle rasch, so schmelzen sie bei 98° zu einer klaren Flüssigkeit, welche, etwas stärker erwärmt, sich zersetzt, indem Kohlensäure und Kohlenoxydgas gasförmig entweichen, und Wasser und Ameisensäure, auf die ich späterhin zurückkommen werde, überdestilliren; ein großer Theil der Oxalsäure geht, nachdem die Destillation des Wassers aufgehört hat, unzersetzt über. Leitet man die Destillation der Oxalsäure so, daß sie beim Ueberdestilliren durch ein heißes Rohr geht, so wird sie vollständig zersetzt, wenn man z. B. die Krystalle in ein unten zugeschmolzenes Rohr legt, welches man mit einer Spirituslampe etwas oberhalb der Krystalle rothglühend erhält.

Ist eine starke
Säure.

541. Die Oxalsäure hat eine sehr große Verwandtschaft zu den Basen; 1 Th. der Säure in 200,000 Th. Wassers aufgelöst, röthet noch das blaue Lackmuspapier. Eine Gypsauflösung wird durch die Oxalsäure gefällt, sie entzieht also der Schwefelsäure die Kalkerde; das oxalsäure Bleioxyd wird dagegen durch die Schwefelsäure zerlegt, so daß also an Verwandtschaft zu den Basen Schwefelsäure und Oxalsäure einander gleich stehen. Mit den Alkalien vereinigt sie sich in drei verschiedenen Ver-

Oxalsäure
Salze.

hältnissen zu neutralen Salzen, welche die Pflanzenfarben nicht verändern, und zu zwei Klassen von sauren Verbindungen. Die alkalischen Salze sind löslich, die übrigen dagegen entweder sehr wenig löslich, oder ganz unlöslich, wie z. B. die oxalsaure Kalkerde; man bedient sich aus diesem Grunde der Oxalsäure oder des neutralen oxalsauren Ammoniaks, um Kalkerde von anderen Substanzen zu trennen.

542. Die Oxalsäure ist nicht allein als eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff und als starke Säure von Interesse, sondern auch wegen ihrer großen Verbreitung in den Pflanzen, und weil sie sich bei vielen Gelegenheiten bildet, von großer Wichtigkeit. Im Sauerklee und vielen anderen Pflanzen kommt sie als saures oxalsaures Kali vor; mit Kalkerde verbunden, kommt sie fast in allen Pflanzen vor. In verschiedenen Lichenarten beträgt die oxalsaure Kalkerde die Hälfte vom Gewicht der Pflanze. Aus dem sauren oxalsauren Kali stellte man früher die Oxalsäure dar, indem man es mit kohlen-saurem Kali sättigte, mit essigsaurem Bleioxyd die Oxalsäure fällte, und das oxalsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zerlegte. Sie bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die meisten organischen Substanzen, und am reinsten erhält man sie aus dem Zucker; Stärke, Holz, Leim, Seide geben noch mehr Säure, als der Zucker, aber eine unreinere. Die Oxalsäure bildet sich gleichfalls, wenn man organische Substanzen, z. B. Zucker, Seide, Baumwolle, Holz, Weinstein-säure, mit einem Ueberschufs, etwa mit dem Fünffachen ihres Gewichtes Kaliumoxydhydrat erhitzt.

543. Ausserdem erhält man die Oxalsäure auch aus Substanzen, welche mit der organischen Natur in keiner Verbindung stehen. Die schwarze Masse, welche bei der Darstellung des Kaliums aus Kohle und kohlen-saurem Kali mit dem Kalium übergeht, giebt, wenn sie mit Wasser behandelt wird, oxalsaures Kali in großer Menge.

Vorkommen

in Pflanzen.

Bildung durch
Einwirkung
von Salpeter-
säure,

von Kali,

aus unorgani-
schen Substan-
zen.

Läfst man Cyangas in wässerichtes Ammoniak treten, so bildet sich, nebst anderen Verbindungen, auch oxalsaureres Ammoniak.

3. Kohlenoxyd.

Darstellung
des Kohlen-
oxydgases,

indem Koh-
lensäure über
Kohle geleitet
wird,



544. Kohlensäure, welche man über glühende Kohlen streichen läfst, nimmt noch ein Mal so viel Kohle auf, als sie enthält; man erhält eine farblose Gasart, welche bei keinem Druck und keiner Temperatur flüssig dargestellt werden kann, und wovon das Wasser nur $\frac{1}{15}$ seines Volumens absorbirt. Man hat diese Gasart, welche sich weder mit Basen, noch mit Säuren zu Salzen verbindet, Kohlenoxydgas genannt. Am besten stellt man

es dar, wenn man in einen Ofen 3 Flintenläufe hineinlegt, welche mit ihren Enden aus dem Ofen herausragen; die Flintenläufe werden mit gut und frisch ausgeglühten Kohlen

gefüllt und bis zum Rothglühen erhitzt. Das eine Ende des ersten Flintenlaufes *b* ist mit einer Flasche, worin man die Kohlensäure entwickelt, verbunden; das andere Ende steht mit dem einen Ende des zweiten *c*, und das andere Ende des zweiten mit dem einen Ende des dritten *a*, und dessen anderes Ende mit einem Gasbehälter durch Glasröhren, welche vermittelst Kautschuckröhren mit einander verbunden sind, in Verbindung, so dafs die Kohlensäure drei Mal durch den Ofen gehen mufs, ehe sie in den Gasbehälter gelangt. Will man das Kohlenoxydgas von Kohlensäure vollkommen reinigen, so schüttelt man es mit einer Auflösung von Kalihydrat. Kohlenoxydgas wird gleichfalls gebildet, wenn man verschiedene kohlensaurere Salze, z. B. kohlensaurer Kalkerde oder Baryterde, oder schwer zu oxydirende Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd oder Eisenoxyd, mit Kohle mengt und bis zum Rothglühen erhitzt. Kohlensäure, welche man über Eisen, Zink oder Zinn bei einer erhöhten Temperatur streichen

indem kohlen-
saure Salze
und Kohle
geglüht wer-
den,

läßt, giebt an diese die Hälfte ihres Sauerstoffs ab, indem dadurch Kohlenoxydgas gebildet wird; rein kann man es erhalten, wenn man 1 Th. saures oxalsaures Kali in 5 Th. Schwefelsäure auflöst, damit vorsichtig erhitzt, und das sich entwickelnde Gasgemenge durch ein langes Rohr mit geschmolzenem Kalihydrat streichen läßt, das sich mit der Kohlensäure verbindet. Zu Versuchen im Großen stellt man das Kohlenoxydgas am besten dar, wenn man einen größeren Ofen, ungefähr einen solchen, wie man zur Darstellung der Salpetersäure anwendet, ganz mit Kohlen füllt und durch einen Blasebalg in starke Gluth bringt; die atmosphärische Luft, welche vermittelt des gewöhnlichen Zuges alsdann durch den Ofen geht, trifft einen Ueberschuß von glühenden Kohlen, so daß die Gasarten, welche oben aus dem Ofen entweichen, aus einem Gemenge von Kohlenoxyd-, Wasserstoff- und Stickstoffgas bestehen. Steckt man oben auf den Ofen ein in einen rechten Winkel gebogenes Rohr auf, oder bringt man oben zur Seite verschiedene Oeffnungen an dem Ofen an, worin man Röhre hineinsteckt, indem man die obere Oeffnung des Ofens verschließt, so kann man das Verhalten des Kohlenoxydgases und des Wasserstoffgases zu vielen Substanzen, welche man in diese Röhre hineinlegt, untersuchen. Da die Gasarten, welche sich bei vielen technischen Operationen aus dem Ofen, besonders bei der Darstellung des Eisens aus den Hohöfen, entwickeln, aus dem angeführten Gasgemenge bestehen, so sind diese Versuche von solcher Wichtigkeit, daß ich bei dem Eisen noch besonders darauf zurückkommen werde.

545. In atmosphärischer Luft brennt das Kohlenoxydgas mit einer schönen blauen Flamme, wobei sich Kohlensäure bildet; 1 M. Kohlenoxydgas verbindet sich mit $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas zu 1 M. Kohlensäure. Stellt man diesen Versuch in einem verschlossenen Glasrohr an, und entzündet das Gemenge durch den electricischen Funken,

Chemisches
Verhalten des-
selben.

so muß man, da zum ersten Mal die Verbrennung nicht vollständig erfolgt, ihn zu wiederholten Malen durchschlagen lassen; die gebildete Kohlensäure läßt man durch Kaliumoxydhydrat, welches auf Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas nicht einwirkt, absorbiren.

Ist ein Gift.

546. Das Kohlenoxydgas wirkt eingeathmet giftig; kleine Thiere sterben sogleich darin; mit atmosphärischer Luft eingeathmet, bewirkt es Schwindel und Ohnmacht. Es bildet sich jedes Mal, wenn zu stark glühenden Kohlen ein geringer Luftzutritt statt findet, z. B. wenn man mit glühenden Kohlen gefüllte Töpfe in Zimmer stellt, welches in vielen Gegenden, theils zum Erwärmen, theils zu häuslichen Geschäften, geschieht; das Kopfweh und unbehagliche Gefühl, wovon man in kurzer Zeit in solchem Zimmer befallen wird, rührt von eingeathmetem Kohlenoxydgase her. Verschieden vom Kohlenoxydgase ist aber diejenige Substanz, welche sich, wenn man die Klappe in dem Ofen zu früh verschlossen hat, aus dem nicht vollkommen in Kohle umgeänderten Holz, Torf oder anderen Feuerungsmaterialien entwickelt und so häufig Unglücksfälle veranlaßt; schon durch ihren intensiven Geruch unterscheidet sich diese vom Kohlenoxydgase, welches nur sehr schwach riecht.

4. Croconsäure.

Darstellung
der Crocon-
säure.

547. Man erhält Croconsäure mit Kali verbunden, wenn man die schwarze Masse, welche bei der Darstellung des Kaliums mit dem Kalium in der Vorlage sich findet, nach und nach in Wasser einträgt, und die Auflösung verdampfen läßt; das croconsaure Kali, welches nur wenig löslich in Wasser ist, krystallisirt leicht heraus. Uebergießt man das croconsaure Kali mit Alkohol, wozu man weniger Schwefelsäure, als zur vollständigen Zersetzung des croconsauren Kali's nothwendig ist, hinzugesetzt hat, so bleibt schwefelsaures Kali ungelöst zurück, und die Croconsäure löst sich auf; beim Verdampfen der

Auflösung erhält man die Säure in gelben Krystallen. Erhitzt, zerlegt sie sich und läßt Kohle zurück. Sie scheint große Verwandtschaft zu den Basen zu besitzen; mit mehreren derselben bildet sie in Wasser unlösliche Verbindungen. Die schwarze Masse, welche man bei der Darstellung des Kaliums erhält, kann man auch erhalten, wenn man reines Kohlenoxydgas zu Kalium, das man in einer Glaskugel schmilzt, leitet. Sie bildet sich unter Feuererscheinung; der Luft ausgesetzt, entzündet sich diese Masse mit Explosion; über Wasser gebracht, sondern sich schwarze Flocken ab, kohlenhaltiges Wasserstoffgas entwickelt sich, und aus der Auflösung erhält man oxalsaures und croconsaures Kali.

5. Honigsteinsäure.

548. Die Honigsteinsäure kommt nur in der Natur vor, und zwar mit Alaunerde verbunden im Honigstein, einem seltenen Mineral. Um sie auszuschneiden, digerirt man den gepulverten Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit, und läßt sie krystallisiren; die Krystalle des honigsteinsauren Ammoniak löst man wieder in Wasser auf, und fällt sie mit essigsaurem Bleioxyd, welches man, nachdem man es filtrirt und ausgewaschen hat, mit Wasser versetzt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wodurch Schwefelblei und Wasser gebildet werden. Die Honigsteinsäure löst sich im Wasser auf, und aus der Flüssigkeit kann man dieselbe sodann durch Abdampfen als ein weißes Pulver erhalten, welches kaum eine Spur von Krystallisation zeigt. Mit Säuren, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, behandelt, erleidet sie keine Veränderung, und man kann sie bis zu einer ziemlich hohen Temperatur erhitzen, ehe sie zerlegt wird; mit Schwefelsäure übergossen, kann man sie so stark erhitzen, bis die Schwefelsäure verfliegt, und erst bei der Rothglühhitze zersetzt sie sich und hinterläßt Kohle. Die Honigsteinsäure hat eine große Ver-

Darstellung
der Honig-
steinsäure.

wandtschaft zu den Basen, und verbindet sich mit den meisten zu neutralen Salzen, welche unlöslich in Wasser sind; nur die Salze der Alkalien sind löslich. Mit Kali bildet sie auch eine saure Verbindung, welche sehr wenig löslich in Wasser ist.

Zusammensetzung der Verbindungen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs und der kohlen-sauren, oxalsauren, croconsauren und honigsteinsauren Salze.

Zusammen-
setzung der
Kohlensäure,

der neutralen
kohlen-sauren,

der sauren
kohlen-sauren
Salze,

des Kohlen-

549. Wie man die Zusammensetzung der Kohlen-säure gefunden hat, habe ich schon früher angeführt (s. 110.); die Zusammensetzung der neutralen kohlen-sauren Salze findet man schon durch Bestimmung des Gewichts-verlustes, welche mehrere kohlen-saure Salze, z. B. koh-lensaures Bleioxyd, kohlen-saure Kalkerde, beim Glühen erleiden, indem sie ihre Kohlensäure abgeben. Genauer bestimmt man überhaupt den Gehalt der Kohlensäure, wenn man in ein nach einem bestimmten Maafse getheiltes Rohr zu einer gewogenen Quantität des kohlen-sauren Salzes Salzsäure treten läßt, und die Menge Koh-lensäure, welche sich bildet, bestimmt; aus den Maafs-theilen, welche man so erhält, berechnet man leicht das Gewicht derselben. Wenn man saures kohlen-saures Kali oder Natron glüht, so entweicht Kohlensäure, und die neutrale Verbindung bleibt zurück. Nimmt man zwei gleiche Quantitäten eines dieser sauren Salze, glüht die eine, und zerlegt in einem Rohr über Quecksilber die geglühte und ungeglühte Quantität, so giebt diese zwei Mal so viel Kohlensäure dem Maafse nach, als jene, wor-aus also folgt, dafs das saure Salz doppelt so viel Koh-lensäure enthält, als das neutrale. Auf die angeführte Weise hat man gefunden, dafs der Sauerstoff der Basis in den neutralen Salzen wie 1:2, in den sauren Salzen wie 1:4, und in den basischen wie 1:1 sich verhält.

550. Da 1 M. Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff auf-nimmt,

nimmt, um 1 M. Kohlensäure zu bilden, und da 1 M. Kohlensäure aus 1 M. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas besteht, so enthält 1 M. Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas; das spec. Gewicht des Kohlenoxydgases muſs folglich 0,9727 ($0,5513 + 0,4214$) sein, und 100 Th. Kohle sind darin mit $132,615 \left(\frac{0,5513}{0,4214} \right)$ Th. Sauerstoff verbunden.

551. Fängt man das Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches man erhält, wenn man Oxalsäure mit einem Ueberschuſs von Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, über Quecksilber auf, bringt darauf ein Stückchen Kalihydrat hinein, so verbindet sich die Kohlensäure damit, und das Kohlenoxydgas bleibt zurück; und zwar beträgt dieses, wenn man das Gasgemenge erst auffängt, nachdem die atmosphärische Luft aus der Retorte vollständig ausgetrieben ist, genau die Hälfte des Gasgemenges. In der Oxalsäure sind folglich 100 Th. Kohle mit $198,92 \left(\frac{397,845}{200} \right)$ Th. Sauerstoff verbunden.

Verschiedene oxalsaure Salze, z. B. oxalsaures Silberoxyd, werden, wenn man sie glüht, so zerlegt, daſs sich nur Kohlensäure entwickelt und das Metall rein zurückbleibt. Da die Oxalsäure, um in Kohlensäure umgeändert zu werden, noch ein Drittel Sauerstoff mehr bedarf, als sie enthält, so folgt daraus, daſs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den neutralen oxalsauren Salzen wie 1 : 3 sich verhält. Andere oxalsaure Salze, z. B. oxalsaures Kali oder Natron, entwickeln, wenn sie geglüht werden, Kohlenoxydgas und ein neutrales kohlen-saures Salz bleibt zurück, woraus gleichfalls das so eben angeführte Verhältniſs in der Säure und Basis folgt. In den sauren Verbindungen der Oxalsäure mit Basen läſst sich die Zusammensetzung gleichfalls auf eine einfache Weise bestimmen. Nimmt man zwei gleiche Gewichtstheile saures oxalsaures Kali, und verwandelt den einen durch Glü-

oxydgases,

der neutralen oxalsauren,

der sauren oxalsauren Salze,

hen in neutrales kohlen-saures Kali, so treibt, wenn man beide zusammen in Wasser auflöst, die überschüssige Säure der nicht geglühten Quantität die Kohlensäure der geglühten vollständig aus, und die Auflösung enthält nur neutrales oxalsaures Kali, welches man durch rothes und blaues Lackmuspapier sogleich erkennt; folglich ist im sauren oxalsauren Kali doppelt so viel Säure als im neutralen enthalten. Stellt man einen ähnlichen Versuch mit dem Salze an, welches am meisten Säure enthält, so muß man 3 Theile des Salzes in kohlen-saures Kali umändern, um mit dem vierten ungeglühten Theil neutrales oxalsaures Kali zu erhalten; in diesem oxalsauren Salze ist also vier Mal mehr Säure als im neutralen enthalten.

des croconsau-
ren Kali's,

552. Das croconsaure Kali wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und eine andere Menge bei Zutritt der Luft geglüht, und so die Zusammensetzung der Säuren und der Salze bestimmt.

der Honig-
steinsäure und
ihrer Salze,

553. Die Zusammensetzung der Honigsteinsäure und neutralen honigsteinsäuren Salze hat man bestimmt, indem man eine gewogene Menge honigsteinsäures Silberoxyd, in welchem man den Gehalt an Silberoxyd durch einen besonderen Versuch bestimmte, mit Kupferoxyd glühte; von Wasser zeigte sich keine Spur. Aus der erhaltenen Kohlensäure wurde die Kohle berechnet, und das Gewicht des Silberoxyds und der Kohle vom Gewichte des honigsteinsäuren Silberoxyds abgezogen, gab den Sauerstoffgehalt der Säure. Nach diesen Untersuchungen sind 100 Theile Kohle in der Honigsteinsäure mit 99,46 Theilen Sauerstoff verbunden, und der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff der Säure in den neutralen honigsteinsäuren Salzen wie 1 : 4.

dieser Säure
dem Maafse
nach,

554. Geht man von der Voraussetzung aus, daß in der Kohlensäure $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas mit 1 M. Sauerstoff verbunden ist, so sind die Oxydationsstufen der Kohle auf folgende Weise dem Maafse nach zusammengesetzt:

2 M. Kohlensäuregas	=	1 M. Kohlenstoffgas	+ 2 M. Sauerstoffgas.
Oxalsäure	=	-	+ 1½ -
2 M. Kohlenoxydgas	=	-	+ 1 -
Honigsteinsäure	=	-	+ ¾ -
Croconsäure	=	-	+ ⅓ -

XI. Kiesel und Sauerstoff.

Kieselsäure = 100 Kiesel + 108,18 Sauerstoff.

Kieselsäure.

555. Wie verbreitet die Kieselsäure ist, habe ich schon früher erwähnt, doch werde ich auf die verschiedenen Arten, unter denen sie sowohl als ihre Verbindung auf der Erdoberfläche vorkommen, in einer besonderen Abtheilung weitläufig zurückkommen. Sie kommt gewöhnlich im krystallisirten Zustande vor, oft in schönen durchsichtigen, farblosen Krystallen, welche durch eine bedeutende Härte sich auszeichnen und ein specifisches Gewicht von 2,6 haben. In der stärksten Hitze, welche man im Schmelzofen hervorbringen kann, ist sie unschmelzbar; nur durch eine Flamme, in welcher reines Sauerstoffgas die Verbrennung bewirkt (s. 13.), schmilzt sie zu einem klaren Glase. Quarz- und Bergkrystall sind fast vollkommen reine Kieselerde. In diesem krystallisirten Zustande wird sie weder von Wasser, noch von Säuren angegriffen, und verhält sich bei der gewöhnlichen Temperatur gegen alle Substanzen, die Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, indifferent. Bei einer erhöhten Temperatur dagegen gehört sie zu den stärksten Säuren, so dafs sie nicht allein die Kohlensäure, sondern sogar auch die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen, z. B. aus denen mit Natron oder Kali, austreibt. Einige ihrer Verbindungen mit Kali und Natron sind in Wasser löslich, und wenn man aus dieser Verbindung die Kieselsäure durch eine stärkere Säure ausscheidet, so erhält man sie mit ganz anderen Eigenschaften, als sie im krystallisirten Zustande besitzt, so dafs bei der Kieselsäure

Vorkommen
der Kiesel-
säure.

Quarz.

Eigenschaften
des Quarzes

in zwei Zu-
ständen.

die Erscheinungen, welche ich bei der Phosphorsäure und Paraphosphorsäure erwähnt habe, sich wiederholen. Schmilzt man nämlich 1 Th. gepulverten Quarz mit 4 Th. kohlen-sauren Kali's, so wird so viel Kohlensäure ausgetrieben, bis der Sauerstoff des freigewordenen Kali's zum Sauerstoff der Kieselsäure wie 1 : 2 sich verhält; das überschüssig zugesetzte kohlen-saure Kali wird nicht weiter zerlegt, und die geschmolzene Masse löst sich vollkommen in Wasser auf. Verdünnt man diese Auflösung, so daſs auf 1 Th. des kieselsauren Kali's etwa 20 Th. Wasser kommen, und setzt so viel Säure zur Auflösung hinzu, daſs das Kali genau gesättigt ist, so scheidet sich keine Kieselsäure aus; sie bleibt im Wasser gelöst. Setzt man aber die Säure zu einer concentrirten Auflösung des kieselsauren Kali's hinzu, so scheidet sich die Kieselerde als Gallerte aus, und löst sich nicht auf, wenn man auch viel mehr Wasser hinzusetzt, als das kieselsaure Kali, um nicht durch Säure gefällt zu werden, bedurfte.

Darstellung
der reinen Kie-
selsäure.

Kann in Was-
ser gelöst wer-
den.

Eigenschaften
der reinen Kie-
selsäure.

556. Dampf man die Auflösung der Kieselsäure ab, so scheidet sie sich dabei als eine durchsichtige Gallerte aus, welche, vollkommen getrocknet, ein weißes Pulver bildet; in diesem Zustande ist sie in Wasser und Säuren vollkommen unlöslich. Geglüht giebt sie etwas Wasser ab, welches sie aber nur als poröses Pulver condensirt enthält und, der Luft ausgesetzt, bald wiederum aufnimmt; eine chemische Verbindung der Kieselsäure mit Wasser scheint es nicht zu geben. Will man die Kieselerde zu genauen Versuchen chemisch rein darstellen, so schmilzt man gepulverten Quarz mit kohlen-saurem Kali, übergießt die geschmolzene Masse mit Wasser, sättigt sie mit Salzsäure, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und setzt dann etwas Salzsäure und reines Wasser hinzu, um die darin löslichen Theile wegzunehmen; das Pulver wäscht man aus, glüht und trocknet es.

Kieselsaure
Salze

557. Wenn man zu Auflösungen verschiedener Salze eine Auflösung von kieselsaurem Kali setzt, so fallen in

Wasser unlösliche kieselsaure Verbindungen nieder; auf diese Weise kann man kieselsaure Baryterde, Kalkerde, Thonerde, kieselsaures Bleioxyd u. s. w. darstellen. In diesen Verbindungen ist jedoch die Verwandtschaft der Säure und Basis so schwach, daß sie durch die schwächsten Säuren, z. B. durch die Kohlensäure oder Essigsäure, zerlegt werden. Bei einer erhöhten Temperatur dagegen übertrifft die Kieselerde die stärksten Säuren an Verwandtschaft, so daß ein großer Theil der kieselsauren Verbindungen, welche bei einer erhöhten Temperatur dargestellt worden sind, z. B. Verbindung der Kieselerde mit Thonerde und Kali, mit Talkerde und Kalkerde, durch die stärksten Säuren, die Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, nicht wieder zersetzt werden können.

auf nassem
Wege

bei erhöhter
Temperatur
gebildet.

558. Die Zusammensetzung der Kieselsäure, der einzigen bis jetzt bekannten Oxydationsstufe des Kiesels, hat man dadurch ermittelt, daß man die Gewichtszunahme bestimmt, welche der reine Kiesel erleidet, wenn er sich mit Sauerstoff verbindet; 100 Th. Kiesel verbinden sich darnach mit 108,18 Th. Sauerstoff, und in 100 Th. Kieselsäure sind also 48,04 Th. Kiesel und 51,96 Th. Sauerstoff enthalten. Das Gesetz, nach welchem die kieselsauren Salze zusammengesetzt sind, hat man durch die Bestimmung des Gewichts der Kieselsäure und der Basen verschiedener Salze ermittelt; man hat fünf verschiedene Reihen von kieselsauren Salzen gefunden. Es verhält sich in ihnen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 und 1:6; die Verbindungen, in welchen das Verhältniß wie 1:4 und 1:6 ist, sind selten, und welche von den anderen Verbindungen die neutrale sei, kann man durch keine entscheidenden Gründe beweisen.

Zusammen-
setzung der
Kieselsäure.

X. Bor und Sauerstoff.

Borsäure = 100 Bor + 220,26 Sauerstoff.

Borsäure.

Vorkommen
der Borsäure.

559. Die Borsäure kommt sowohl als Borsäure, als auch als borsaures Natron in der Natur vor. Heiße Wasserdämpfe dringen in den vulkanischen Gegenden, nahe bei Siena im Toscanischen, bei Chierchiajo nämlich, Monte Cerbato und anderen Orten, aus der Erde hervor; sie enthalten Schwefelwasserstoff, bituminöse Theile und führen mechanisch Borsäure mit sich herauf. Dringen sie am Abhange der Berge aus der Erde, so entweichen sie frei in die Luft, und das verdichtete Wasser fließt ab; kommen sie jedoch in tiefen Gründen aus der Erde heraus, so kann das Wasser nicht abfließen, die fortdauernd herausdringenden Wasserdämpfe spülen den thonigten Boden auf, und es entstehen Schlammseen, bei denen man zur bequemen Gewinnung der Borsäure verschiedene Vorrichtungen macht. Den Schlamm wäscht man mit kochendem Wasser; die Flüssigkeit, welche man sich absetzen läßt und abgießt, dampft man ein und läßt die Borsäure krystallisiren. Man gewinnt so 3 bis 4 p. C. Borsäure von der angewandten Substanz, und durch Umkrystallisiren erhält man sie ganz rein. Aus dem Borax, welcher aus Natron, Borsäure und Wasser besteht, auf den ich übrigens bei den Natronsalzen zurückkommen werde, gewinnt man die Borsäure, wenn man 1 Th. Borax in 4 Th. warmen Wassers auflöst, und so lange Salzsäure hinzusetzt, bis das Lackmuspapier stark geröthet wird; die Borsäure scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in schuppigen Krystallen aus, und mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und geglüht, um die anhängende Säure fortzuschaffen, erhält man sie rein.

Gewinnung
derselben aus
heißem Quel-
len,aus dem Bo-
rax.Eigenschaften
der Borsäure.

560. Die Borsäure ist farblos, schmilzt bei der Rothglühhitze zu einem farblosen Glase, und 100 Th. Wasser lösen bei 10° 3 Th., bei 100° 8 Th. Borsäure auf. Die

Auflösung hat einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack, röthet das Lackmuspapier und bräunt das gelbe Curcumapapier, welches sonst nur durch die Basen geschieht. Aus der heißen Auflösung krystallisirt sie in blättrigen Krystallen, und enthält alsdann 43,62 Th. Wasser, wovon sie die Hälfte bei einer gelinden Hitze abgiebt, indem sie verwittert; bei einer etwas höheren Temperatur wird die andere Hälfte gleichfalls ausgetrieben, und der Luft ausgesetzt, zieht die geschmolzene Borsäure ihr Wasser wieder an und zerfällt.

561. Bei der gewöhnlichen Temperatur hat sie nur geringe Verwandtschaft zu den Basen; bei einer erhöhten Temperatur treibt sie die stärksten Säuren aus. Sie verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit den Basen. Mengt man Borax (borsaures Natron) und kohlen-saures Natron in einem solchen Verhältniß, daß beide gleichviel Natron enthalten, und glüht es, so wird die Kohlensäure ausgetrieben. Löst man die geschmolzene Masse in Wasser auf und dampft sie ein, so erhält man beim Erkalten derselben borsaures Natron in schönen Krystallen, worin der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1:3 verhält; dieses Salz ist un-streitig als das neutrale anzusehen. Im Borax verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:6.

Borsaure.
Salze.

562. Die Zusammensetzung der Borsäure läßt sich durch die Gewichtszunahme des Bors, wenn es sich zu Borsäure oxydirt, zwar nicht ganz genau, aber doch ziemlich annähernd bestimmen; darnach enthält sie 68 p. C. Sauerstoff. Da aber der Sauerstoff des Natrons und des Wassers im Borax in einem einfachen Verhältniß zu dem der Borsäure, wie bei allen übrigen Salzen, stehen muß, so hat man durch die genaue Bestimmung des Wassers und Natrons den Sauerstoffgehalt noch genauer berechnen können; darnach beträgt er 68,78 p. C.

Zusammen-
setzung der
Borsäure.

B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical.

a) Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

Säuren, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

563. Durch den organischen Prozeß wird in den Pflanzen und Thieren eine sehr große Anzahl von Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs erzeugt, von denen nur wenige, die außerdem auch nur selten vorkommen, die Eigenschaften von Basen besitzen; die meisten verhalten sich entweder indifferent, oder als Säuren. Aus diesen Verbindungen, welche durch den organischen Prozeß entstehen, werden durch Gährung, durch Destillation, durch Oxydation, durch Behandlung mit Säuren und Alkalien viele neue Verbindungen gebildet, welche sich gleichfalls entweder als Säuren, oder indifferent verhalten. Da der wesentliche Charakter einer Säure darin besteht, sich mit den Basen zu Salzen zu verbinden, und alle andere Kennzeichen mehr oder weniger unwesentlich, oder so schwankend sind, daß sie bei vielen Säuren ganz fehlen, so dürfen nur die Verbindungen hier abgehandelt werden, welche eine Reihe von Salzen bilden, und sich besonders in dieser Hinsicht auszeichnen. Viele dieser Verbindungen nämlich verhalten sich nur gegen die stärksten Basen als Säuren, gegen schwache dagegen indifferent, und liefern wenige und keine wichtigen Salze; dahin gehört z. B. der Zucker oder die Stärke. Diese Substanzen, welche in anderer Beziehung zu den wichtigsten der Chemie gehören, würde man mit Unrecht bei den Säuren abhandeln. Die Säuren dagegen, welche durch ihre starke Verwandtschaft zu den Basen eine große Reihe von Salzen bilden, wie z. B. die Weinsteinssäure, oder diejenigen, welche durch ihre Salze besonders wichtig und interessant sind, wie z. B. die Gallussäure, werden passend gleich nach den unorganischen Säuren abgehandelt, weil ihre wichtigste

Eigenschaft darin besteht, daß sie sich mit den Basen verbinden, und die sich von den unorganischen Säuren nur durch ihr zusammengesetztes Radical unterscheiden; denn sie zeigen in ihren Salzen und in ihrem übrigen Verhalten nichts, was sie vorzüglich davon auszeichnete. Außerdem gestattet es diese Anordnung, daß späterhin ihre Salze mit den Salzen der unorganischen Säure bei jedem Metall zusammengestellt werden können.

Wie man die Zusammensetzung einiger dieser Säuren anzusehen berechtigt ist, habe ich schon früher, z. B. bei der Benzoësäure (s. 170—174.) und Essigsäure (s. 123.), angeführt; bei dem größten Theile derselben muß man jedoch darüber noch durch Versuche, oder durch Aufsuchung analoger Fälle etwas Bestimmtes zu ermitteln suchen. Von der Essigsäure, Ameisensäure und anderen Säuren ist schon früher, wenn sie in Beziehung zu anderen Substanzen standen, oder Aufklärungen über wichtige Punkte der Theorie gaben, das, was in dieser Hinsicht von Wichtigkeit ist, angeführt worden. Hier werden auch diese noch wieder nachgeführt, und es wird hier besonders das, was sie als Säure, oder auch in anderen außer den früher erwähnten Beziehungen wichtig macht, angeführt werden.

Die Zusammensetzung dieser Säuren ist dem Maafse nach angegeben. Die Maafse der Elemente entsprechen eben so vielen Atomen derselben; die Maafse zusammen genommen entsprechen einem Atom der Säure, welche sich mit so viel Basis zu einem neutralen Salz verbindet, daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 zu der Anzahl der darin angegebenen Maafse Sauerstoff verhält, bei der Aepfelsäure folglich wie 1 : 4.

I. Essigsäure.

564. Unter den Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist die Essigsäure unstreitig die wichtigste und nützlichste. Sie findet sich Vorkommen fertig gebildet im Saft verschiedener Pflanzen, besonders

der Bäume. Sie bildet sich bei der trocknen Destillation der meisten nicht flüchtigen organischen Verbindungen, beim Hindurchleiten der flüchtigen Verbindungen durch nicht zu stark glühende Röhren, und daher auch bei der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen; ferner durch Oxydation des Alkohols, worauf die gewöhnliche Bereitungsweise der Essigsäure beruht, nach welcher man geistige Flüssigkeiten: Branntwein, Wein oder Bier, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung bringt. Mit Wasser verdünnt, wird sie als Essig, theils um den Speisen einen angenehmen Geschmack zu geben, theils um sie zugleich verdaulicher zu machen, theils um sie vor Fäulniß zu schützen, allgemein im gewöhnlichen Leben angewandt. Obgleich sie eine schwache Säure ist, so bildet sie dessen ungeachtet eine große Anzahl von wichtigen Salzen, welche ich bei den verschiedenen Basen selbst anführen werde.

und Gewinnungsarten der Essigsäure.

Essigsäure wird bei der Destillation des Holzes gebildet.

565. Da die Essigsäure sich bei der Verkohlung des Holzes bildet, so hat man versucht, sowohl durch Canäle, welche man unter dem Meiler (s. 349.) angebracht hat, als auch durch Destillation in großen eisernen Cylindern, sie zu gewinnen; die besten Resultate erhielt man bei der Destillation. Welche Erscheinungen dabei statt finden, habe ich schon früher (s. 348.) erwähnt. Die beiden Flüssigkeiten, welche sich beim Erkalten der Gasarten entwickeln, trennen sich, wenn man sie etwas stehen läßt, von einander, und durch Auspumpen oder Abzapfen kann man, wenn die Darstellung in einem großen Maafsstabe ausgeführt wird, die wässerige leicht von der ölartigen scheiden. Die wässerige Flüssigkeit, welche größten Theils aus einer Auflösung von Essigsäure und Brandöl in Wasser besteht, wird mit Kalk oder Kreide, welche beide aus Kohlensäure und Kalkerde bestehen, gesättigt; das aufgelöste Brandöl sondert sich größten Theils aus, die Kohlensäure entweicht, und die Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von essigsau-

Reinigung derselben.

rer Kalkerde. Diese dampft man bis zu einem specifischen Gewichte von 1,116 ein, und setzt schwefelsaures Natron hinzu; die Basen tauschen alsdann ihre Säuren aus, schwefelsaure Kalkerde, welche nur in 500 Th. Wasser löslich ist, sondert sich aus, und essigsaures Natron bleibt in der Auflösung. Diese dampft man, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,23 bis 1,24 zeigt, ab, und läßt sie in besonderen Gefäßen krystallisiren. Die Mutterlauge dampft man ein, gewinnt neue Krystalle, und wiederholt diese Operation so häufig, bis man keine Krystalle mehr erhält; was zuletzt nicht krystallisirt, wird beim freien Zutritt der Luft verbrannt und giebt kohlen-saures Natron als Rückstand. Das krystallisirte essigsaure Natron wird in einem großen eisernen Kessel sehr vorsichtig so stark erhitzt, daß das Brandöl vollständig zersetzt wird, dann in Wasser aufgelöst, und die Auflösung filtrirt und abgedampft; sie giebt vollkommen reine Krystalle von essigsaurem Natron. Man setzt zu diesen Krystallen, nachdem man sie in einem eisernen Kessel zerstoßen hat, so viel Schwefelsäure hinzu, als nöthig ist, um schwefelsaures Natron zu bilden, welches sich in kleinen Krystallen, oder als Pulver auf dem Boden des Gefäßes ansetzt; die Flüssigkeit, welche darauf schwimmt, besteht aus der ausgeschiedenen Essigsäure, welche noch etwas schwefelsaures Natron aufgelöst enthält. Durch Destillation gewinnt man sie rein; die zuletzt übergehende Säure ist gefärbt und etwas empyreumatisch. Für den Tischgebrauch muß man die Essigsäure in Blasen, welche mit einem silbernen Helm und silbernen Kühlröhren versehen sind, destilliren. Die Säure, welche man so erhält, giebt 59 p. C. Wasser ab, wenn sie an Basen gebunden wird; für den öconomischen Gebrauch muß sie mit Wasser verdünnt werden.

Diese Methode, die Essigsäure als ein Nebenprodukt bei der Holzverkohlung aus einer Flüssigkeit, welche unbenutzt verloren geht, zu gewinnen, hat man in vielen

Gegenden mit großen Kosten ausgeführt, fast allenthalben aber aufgeben müssen; theils weil die Reinigungsarten viele Kosten, durch den Aufwand an Schwefelsäure, durch die Weitläufigkeit und Schwierigkeit der Operationen, und durch den Arbeitslohn, verursacht haben, auch die Reinigungsarten auf keine Weise sich vereinfachen und verbessern ließen; theils weil man jetzt die frühere Methode, aus geistigen Flüssigkeiten Essig zu gewinnen, so richtig studirt und vereinfacht hat, daß sie zu demselben Grade von Vollkommenheit gelangt ist, wie die Schwefelsäurefabrikation.

Essigsäure wird durch Oxydation des Branntweins in Fabriken dargestellt.

566. Die Theorie dieser Methode, welche von allgemeinem Interesse ist, habe ich schon früher weitläufig (s. 171 und 172.) angeführt; sie beruht darauf, daß man verdünnten Alkohol vermittelst eines Gährungsmittels mit dem Sauerstoff der Luft bei einer Temperatur von ungefähr 40° verbindet.

Die wirksamsten Gährungsmittel sind die Substanzen, welche vegetabilisches Eiweiß oder Kleber enthalten, z. B. der ausgepreßte Saft der Runkelrüben oder Erdäpfel (*helianthus tuberosus*), eine Auflösung von Rohzucker, schwaches Bier u. s. w.; aber auch viele andere stickstoffhaltige Verbindungen können dazu angewandt werden. Hat einmal der Gährungsprozeß angefangen, so ist selbst die Essigsäure ein kräftiges Beförderungsmittel desselben. Man wendet Branntwein, wie man ihn im Handel haben kann, an, und versetzt ihn mit so viel Wasser, daß auf 1 Th. Alkohol 8 bis 9 Th. Wasser darin enthalten sind. Um die geistigen Flüssigkeiten in der kürzesten Zeit mit der nöthigen Menge Luft in Berührung zu bringen, füllt man ein Faß *B* mit Hobelspänen; oben in das Faß paßt man einen cylindrischen Behälter *b* ein, dessen Boden mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist. Durch diese Löcher steckt



man, um ein langsames Heruntertröpfeln des Alkohols zu bewirken, kurze Bindfäden, welche oberhalb der Löcher einen Knoten haben, damit sie nicht durch die Löcher hindurchfallen. Die Hobelspäne läßt man, ehe sie in das Fafs *B* hineingebracht werden, in sehr concentrirtem Essig so lange liegen, bis sie damit vollständig getränkt sind. Gießt man den verdünnten Alkohol, wozu man das Ferment hinzugesetzt hat, in den oberen Behälter, so tröpfelt er langsam auf die Hobelspäne, und zwar von einem auf den anderen. Zuweilen läßt man auch den Behälter *b* weg, und gießt den Branntwein von Zeit zu Zeit gleich auf die Hobelspäne. Die atmosphärische Luft, welche unten durch die Löcher *cc*, die ungefähr einen halben Zoll Durchmesser haben, einströmt und oben wieder durch acht offene Glasrohre, welche in den eingesetzten cylindrischen Behälter eingesteckt sind, entweicht, verliert durch die vielfache Berührung, in welche sie mit dem Alkohol kommt, so viel Sauerstoff, dafs oben, wo sie ausströmt, ein Licht verlöscht, und der Alkohol, welcher unten abfließt, schon zur Hälfte in Essigsäure umgeändert ist. Wird er noch ein Mal auf ein zweites Fafs gegossen, so ist die Bildung der Essigsäure vollendet, so dafs es dazu nur weniger Stunden bedarf. Durch die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Alkohol in dem Fasse entsteht so viel Wärme, dafs die Temperatur darin, wenn die des Zimmers 15° ist, über 30° beträgt; die Regulirung dieser Temperatur und des dadurch erzeugten Luftstroms ist das Wichtigste bei dieser Essigsäuredarstellung. Die Methoden, welche man anwendet, um aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten, z. B. aus Wein, Bier u. s. w., Essig darzustellen, sind in der Regel noch sehr wenig durch eine richtige Anwendung dieser Theorie vervollkommnet, beruhen aber ohne Ausnahme darauf.

567. Die Essigsäure, welche man auf diese Weise darstellt, ist mit vielem Wasser verdünnt, und enthält Concentration der Essigsäure.

außerdem noch fremde Substanzen, welche theils von dem Gährungsmittel, theils von fremden Beimengungen des Alkohols, oder der geistigen Flüssigkeiten, theils von zerstörter Essigsäure herrühren. Durch Destillation kann man die Essigsäure von diesen fremden Substanzen trennen; es geht dabei zuerst eine sehr verdünnte Essigsäure, welche zuweilen etwas Alkohol enthält, über, später erst eine concentrirtere, und am Ende der Destillation findet eine Zersetzung der fremden Beimengungen statt, welche man durch einen Zusatz von 5 p. C. frisch geglühter Kohle sehr verhindern kann. Durch wiederholte Destillationen kann man diese diluirte Essigsäure nicht concentriren, da der Kochpunkt der concentrirten und der diluirten Essigsäure und des Wassers nur sehr wenig von einander verschieden sind. Zu pharmaceutischen Zwecken sättigt man sie deswegen mit kohlen saurem Natron, dampft die Auflösung, je nachdem man die Essigsäure concentriren will, mehr oder weniger ab, setzt auf 1 Th. des angewandten wasserfreien kohlen sauren Natrons 0,922 Th. concentrirter Schwefelsäure hinzu, und destillirt die Essigsäure über; enthält diese schweflichte Säure, so setzt man etwas sehr fein geriebenes Mangansuperoxyd, enthält sie Schwefelsäure, etwas essigsäures Natron hinzu, und destillirt sie noch ein Mal über. Diese Destillation geschieht mit denselben Vorrichtungen, wie bei der Salpetersäure (s. 415.). Das kohlen saure Natron muß keine Chlorverbindungen enthalten, und muß, weil es davon leicht rein dargestellt werden kann, dem kohlen sauren Kali vorgezogen werden, sonst erhält man eine salzsäurehaltige Essigsäure.

Krystallisirte
Essigsäure.

568. Um die Essigsäure so wasserfrei als möglich darzustellen, zerlegt man essigsäures Bleioxyd, welches unter dem Namen Bleizucker allgemein und sehr rein im Handel zu erhalten ist, mit saurem schwefelsauren Kali. Das essigsäure Bleioxyd giebt, wenn man es erhitzt, 14,21 p. C.

Darstellung.

Wasser ab; um dieses zu entfernen, erwärmt man es in

einer Schaale sehr gelinde, bis es schmilzt, rührt es fort-dauernd sorgfältig unter fortgesetztem Erwärmen um, und erhöht die Temperatur nicht eher, als bis es anfängt fest zu werden. Das Erwärmen, welches sehr gelinde und vorsichtig geschehen muß, setzt man so lange fort, bis das Salz staubig trocken geworden ist. Mit diesem Pulver mengt man saures schwefelsaures Kali, welches man vorher so lange hat schmelzen lassen, bis es ruhig fließt; es behält dann noch 6,6 p. C. Wasser zurück. Auf 85,79 Th. entwässerten essigsauren Bleioxyds, welches man aus 100 Th. des krystallisirten Salzes erhält, muß man zur vollständigen Zersetzung 71,77 Th. sauren schwefelsauren Kali's nehmen; nimmt man von dem letzteren Salze einen Ueberschuß, so findet die Zersetzung leichter statt.

$$\begin{array}{l}
 85,79 \text{ essigs. Bl.} = \begin{cases} 58,71 \text{ Bl.} \\ 27,08 \text{ Essigs.} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} 79,81 \text{ schwfsl. Bl.} = \begin{cases} 58,71 \text{ Bl.} \\ 21,10 \text{ Schwfsl.} \end{cases} \\ \\ 45,93 \text{ schwfsl. Kali} = \begin{cases} 24,83 \text{ Kali} \\ 21,10 \text{ Schwfsl.} \end{cases} \\ \\ 31,82 \text{ Essigs.} = \begin{cases} 27,08 \text{ Essigs.} \\ 4,74 \text{ Wass.} \end{cases} \end{array} \right. \\
 71,77 \text{ s. schwfsl. Kali} \left. \begin{array}{l} \begin{cases} 42,20 \text{ Schwfsl.} \\ 24,83 \text{ Kali} \end{cases} \\ \begin{cases} 4,74 \text{ Wasser} \end{cases} \end{array} \right\}
 \end{array}$$

Die Essigsäure, welche man auf diese Weise darstellt, giebt, wenn man sie mit Bleioxyd verbindet, und die Verbindung so stark erhitzt, als sie, ohne zersetzt zu werden, es zuläßt, 14,9 p. C. Wasser ab. Versucht man dieses Wasser auf eine andere Weise auszuscheiden, z. B. durch Destillation von essigsaurem Kupferoxyd oder anderen essigsauren Salzen, so wird ein Theil der Essigsäure zerlegt, wodurch das zum Bestehen der Essigsäure nöthige Wasser gebildet wird; bei dieser Zersetzung bildet sich alsdann auch Essiggeist (s. 182.). Wenn man die Essigsäure übrigens durch Destillation essigsaurer Salze, oder durch Zerlegung des trocknen essigsauren Bleioxyds mit concentrirter Schwefelsäure, welche immer etwas mehr als 18,3 p. C. Wasser enthält, darstellt, so erhält man sie stets wasserhaltiger, als wenn man saures schwefelsaures Kali anwendet.

569. Die krystallisirte Essigsäure ist farblos, von Eigenschaften

derselben. scharf saurem Geschmack und eigenthümlich saurem Geruch; bei 16° schmilzt sie, und krystallisirt in großen Blättern, deren Form schwer bestimmbar ist. Sie kocht bei 114° , und hat ein specifisches Gewicht von 1,063. Setzt man zu dieser Säure Wasser hinzu, so findet eine Verdichtung statt, und das specifische Gewicht des Gemenges nimmt zu, bis man doppelt so viel Wasser zugesetzt hat, als sie, wenn sie an Basen gebunden wird, abgiebt, zu 100 Th. also 29,6 Th. Wasser; sie hat alsdann ein specifisches Gewicht von 1,078 *) und kocht bei 104° . Bei einem größeren Zusatz von Wasser nimmt das specifische Gewicht ab, so daß die Essigsäure in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasser sich zu verbinden scheint. Die concentrirte Essigsäure zieht sehr stark aus der Luft Feuchtigkeit an. Das erste Hydrat der Essigsäure löst Kampher, Pflanzenleim, Harze, Faserstoff des Blutes und andere organische Stoffe auf; im gewöhnlichen Leben wird es nur als Riechmittel angewandt, und in kleinen Flaschen verkauft, welche man mit

Prüfung eines
Essigs auf den
Gehalt an Essigsäure.

*) Das specifische Gewicht der concentrirten und der verdünnten Essigsäure und des Wassers sind so wenig von einander verschieden, daß man es zur Bestimmung des Essigsäuregehalts einer diluirten Essigsäure nicht benutzen kann; man ermittelt diesen dadurch, daß man eine gewogene Menge kohlen-sauren Natrons oder Kali's in Wasser auflöst, und zu dieser Auflösung, in welche man Lackmuspapier hineintaucht, so lange von einer abgewogenen Quantität Essigsäure hinzusetzt, bis das Lackmuspapier anfängt roth zu werden. Nach der Neutralisation wiegt man die Essigsäure wieder, und findet so die dazu verwandte Quantität; 1 Th. ge- glühtes kohlen-saures Natron erfordert zur Sättigung 0,964 Th. wasserfreie Essigsäure, und 1 Th. kohlen-saures Kali 0,74 Th. Zweckmäßiger und bequemer ist es, zur Absättigung der Essigsäure sich einer verdünnten Ammoniakauflösung zu bedienen, deren Gehalt an Ammoniak man durch Absättigen mit geschmolzenem sauren schwefelsauren Kali erhält, von welchem 100 Th. 29,40 Th. Schwefelsäure an das Ammoniak abgeben. Unter wasserfreier Essigsäure versteht man die Essigsäure, welche im entwässerten Bleisalz enthalten ist.

mit gestofsenem schwefelsauren Kali füllt, auf das man die Säure gießt.

Wird das Hydrat der Essigsäure in einem offenen Gefäße bis zum Sieden erhitzt, so läßt es sich leicht entzünden; es brennt mit einer blauen Flamme, wie der Alkohol, und Kohlensäure und Wasser werden dabei gebildet.

Die Essigsäure, wenn sie an Basen gebunden ist, besteht in 100 Th. aus

47,54 Th. Kohlenstoff, 5,82 Th. Wasserstoff, 46,64 Th. Sauerstoff.

Der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff der Säure in den neutralen, stark getrockneten Salzen wie 1:3. Wie die Zusammensetzung dieser, so wie der nächst folgenden Säuren und ihrer Salze ermittelt worden ist, habe ich schon früher (s. 306.) angeführt.

Essigsäure mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, giebt einen krystallisirten Körper, welcher vielleicht mit dem Chlorhydrat übereinstimmt, aber noch näher untersucht zu werden verdient.

2. Ameisensäure.

570. Der saure Geschmack der Ameisen rührt von zwei Säuren her, der Aepfelsäure und der Ameisensäure; beide sind gleichfalls in der Flüssigkeit enthalten, welche die Ameisen, wenn sie gereizt werden, von sich spritzen. Man erhält Ameisensäure, und zwar unreine, wenn man Stärkemehl, Rohrzucker, Milchzucker, Holzfaser, Schleimsäure, sehr reine, wenn man Zucker, verdünnten Alkohol oder gewöhnlichen Branntwein mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt; sie bildet sich, wenn man Essigsäure mit Jodsäure oder Ueberjodsäure erwärmt, indem sich Jod ausscheidet. Am bequemsten verschafft man sie sich, wenn man eine Auflösung von 1 Th. Zucker in 2 Th. Wassers in einer Destillirblase, in welche 20 Mal mehr hineingeht, als die Auflösung beträgt, mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Mangansuperoxyds und 6 Th. verdünnter

Vorkommen
und Bildung
der Ameisen-
säure.

Darstellung
vermittelst
Zucker, Man-
ganssuperoxyd

und Schwefel- Schwefelsäure, welche die Hälfte ihres Gewichtes an con-
säure centrirter Schwefelsäure enthält, langsam erwärmt und der
Destillation unterwirft. Es entwickelt sich zuerst Koh-
lensäure, wobei man sich sehr vor dem Uebersteigen zu
hüten hat. Nachher destillirt eine sehr verdünnte Auf-
lösung von Ameisensäure über, und in der Retorte bleibt
schwefelsaures Manganoxydul zurück; das Mangansuper-
oxyd hat also die Hälfte seines Sauerstoffs an den Zuk-
ker abgegeben, wodurch dieser in Kohlensäure und Amei-
sensäure umgeändert wird. Eine concentrirtere Säure er-
hält man, wenn man 1 Th. Stärke mit 4 Th. Mangansu-
peroxyds und 4 Th. Wassers innig mengt, und in einer
Destillirblase, nachdem man 4 Theile Schwefelsäure un-
ter fortdauerndem Umrühren zugesetzt hat, allmählig und
gelinde erwärmt, und so lange destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. Flüs-
sigkeit übergegangen sind. Diese Flüssigkeit sättigt man
mit Bleioxyd; das ameisensaure Bleioxyd erhält man leicht
in Krystallen. Destillirt man 18 Th. mit 6 Th. Schwe-
felsäure, welche man mit etwas Wasser verdünnt, in ei-
nem Chlorcalciumbade, so erhält man die Ameisensäure
aus den Amei- rein und concentrirt. Aus den Ameisen gewinnt man die
sen. Säure, wenn man die Ameisen mit heißem Wasser an-
feuchtet, zerquetscht und zu der ausgepressten Flüssigkeit
etwas mehr kohlensaures Kali, als zur Sättigung nothwen-
dig ist, hinzusetzt. Wird schwefelsaures Eisenoxyd zu
dieser Flüssigkeit hinzugesetzt, so fällt das Eisenoxyd mit
den aufgelösten organischen Substanzen nieder; das über-
schüssig zugesetzte schwefelsaure Eisenoxyd wird durch
kohlensaures Kali zerlegt, und die filtrirte Auflösung zur
Trockene abgedampft und mit Schwefelsäure der Destil-
lation unterworfen.

Eigenschaften
derselben.

571. Die Ameisensäure erhält man wasserfrei, wenn
man in einem Glasrohre über gepulvertes und unter der
Glocke der Luftpumpe entwässertes und getrocknetes amei-
sensäures Bleioxyd Schwefelwas-
serstoff, welches man durch ein



Chlorcalciumrohr streichen läßt, leitet; in das eine Ende *a* leitet man das Gas hinein, und das andere Ende *b* paßt man luftdicht in den Tubulus einer kleinen Retorte ein, welche man kalt hält, während man das Rohr gelinde erwärmt. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von intensiv saurem Geruch, krystallisirt bei -1° , schmilzt bei $+1^{\circ}$, kocht bei 99° , und ihr specifisches Gewicht ist 1,235. Wird sie bis zum Kochen erhitzt, so läßt sie sich entzünden; auf die Haut gebracht, wirkt sie stark ätzend. Mit Wasser mengt sie sich ohne Erwärmen; ihr specifisches Gewicht nimmt dabei ab.

Wird sie verdünnt oder concentrirt mit Quecksilberoxyd erwärmt, so bildet sich Quecksilber unter starkem Aufbrausen; eben so reducirt sie das Silberoxyd und die Silbersalze.

Sättigt man sie mit einer Basis, so giebt sie 19,47 p. C. Wasser ab; sucht man auf andere Weise ihr Wasser zu entziehen, so zersetzt sie sich.

572. Erwärmt man sie mit Schwefelsäure, welche man in Ueberschuß anwendet, so zerfällt sie in Kohlenoxydgas, welches sich entwickelt, und in Wasser, indem die Schwefelsäure ihr alles Wasser entzieht, und ihr Wasserstoff mit so viel Sauerstoff, als er bedarf, um Wasser zu bilden, sich vereinigt.

Zerlegung in
Kohlenoxyd
und Wasser.

Die Ameisensäure besteht, wenn sie an Basen gebunden ist, aus

2 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Die Säure zerfällt also, mit Schwefelsäure behandelt, in 2 M. Wassergas (= 2 M. Wasserstoffgas + 1 M. Sauerstoffgas) und 4 M. Kohlenoxydgas (= 2 M. Kohlenstoffgas + 2 M. Sauerstoffgas).

573. Sie gehört zu den schwächsten Säuren, übertrifft jedoch an Verwandtschaft zu den Basen die Essigsäure, von der sie sich sowohl durch ihre Zusammensetzung, als besonders durch die Krystallform ihrer Salze unterscheidet, wovon eine große Anzahl, z. B. die amei-

Ameisensaure
Salze.

sensaure Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, das ameisen-saure Kupferoxyd, Zinkoxyd u. s. w., sehr gut krystallisiert. In den ameisen-sauren Salzen, wenn sie alles Wasser, welches ihnen entzogen werden kann, abgegeben haben, beträgt der Sauerstoff der Basis ein Drittel vom Sauerstoff der Säure. Die Bildung der Ameisensäure durch Einwirkung von Kali auf Cyanwasserstoffsäure werde ich bei dieser Säure anführen.

3. Aepfelsäure. 4. Equisetsäure.

5. Fumarsäure.

Vorkommen
der Aepfel-
säure.

574. Aepfelsäure. Die Aepfelsäure und die Oxal-säure sind die verbreitetsten Säuren in den Pflanzen; die Aepfelsäure findet sich theils frei, theils mit Basen verbunden, mit Kali, Kalk, Magnesia und vegetabilischen Basen, und ist die Ursache des sauren Geschmacks der unreifen sauren Aepfel, der Vogelbeeren, Fliederbeeren, Schlehen und anderer Früchte. Mit der Citronensäure zugleich kommt sie in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Kirschen, Erdbeeren und Himbeeren vor. Am bequemsten gewinnt man die Aepfelsäure aus dem ausgepressten Saft der reifen Vogelbeeren, welchen man mit essigsauerm Bleioxyd fällt, nachdem man ihn vorher filtrirt hat. Das äpfelsaure Bleioxyd ist in kaltem Wasser unlöslich und fällt nieder, zuweilen fast ganz rein als krystallinisches Pulver. Häufig enthält der Saft auch noch andere Substanzen, welche sich gleichfalls mit dem Bleioxyd zu unlöslichen Verbindungen vereinigen. Da diese jedoch in heißem Wasser unlöslich sind, so kocht man den filtrirten Niederschlag mit reinem Wasser aus, läßt die Flüssigkeit einige Augenblicke sich setzen, und gießt die klargewordene Flüssigkeit noch heiß durch's Filtrum; beim Erkalten sondert sich das aufgelöste äpfelsaure Bleioxyd ab. Die Flüssigkeit gießt man wiederum auf den früher erhaltenen Niederschlag, und kocht ihn zum zweiten Mal damit aus, filtrirt sie, und läßt wieder äpfelsaures Bleioxyd sich ausscheiden;

Gewinnung
derselben aus
den Vogelbee-
ren.

man wiederholt diese Operation so oft, als noch aus der heißen Flüssigkeit Krystalle sich aussondern. Das äpfelsaure Bleioxyd wird mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, dann in einem Glase mit wenig Wasser übergossen und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgases zerlegt, dessen Darstellung ich gleich nachher bei den Wasserstoffsäuren anführen werde. Schwefelblei, welches unlöslich ist, und Wasser werden gebildet; die Aepfelsäure scheidet sich aus und löst sich im Wasser auf. Diese Aepfelsäure enthält zuweilen Citronensäure und Weinsäure; um sie davon zu trennen, verbindet man sie mit Ammoniak zu einem sauren Salze, indem man die eine Hälfte der Säure mit Ammoniak sättigt, und die andere zu der Auflösung hinzusetzt. Das saure weinsteinsaure Ammoniak, welches sehr wenig löslich ist, scheidet sich zuerst aus, dann erhält man das saure äpfelsaure Ammoniak in schönen Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren vollständig rein erhalten kann, und das citronensaure Ammoniak bleibt in der Flüssigkeit. Mit dem Ammoniaksalz stellt man wiederum äpfelsaures Bleioxyd dar, und daraus erhält man alsdann mit Schwefelwasserstoff die Aepfelsäure ganz rein. Aus der Flüssigkeit krystallisirt, wenn sie vorsichtig, wie bei der Weinsteinsäure, bis zur Syrups-Consistenz abgedampft wird, die Aepfelsäure heraus.

575. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Säure, welche man neben der Oxalsäure durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erhält, Aepfelsäure ist; um sie darzustellen, digerirt man 1 Th. Zucker mit 2 Th. Salpetersäure, bis die Auflösung gelb wird, fällt die gebildete Oxalsäure mit Kalkerde, und nachher die Aepfelsäure mit essigsaurem Bleioxyd. Was man von den Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze kennt, spricht für diese Annahme.

Die Aepfelsäure, wenn sie an Basen gebunden wird, besteht aus

4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Bildet sich, wenn Salpetersäure auf Zucker einwirkt.

Die krystallisirte Aepfelsäure, aus welcher man kein Wasser, ohne sie zu zersetzen, ausscheiden kann, wenn man sie nicht an eine Basis bindet, besteht aus

4 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas und 5 M. Sauerstoffgas.

Aepfelsaure
Salze.

576. Die Aepfelsäure ist eine starke Säure und liefert mit den Basen eine große Anzahl von Salzen, von denen jedoch kein einziges von der Wichtigkeit ist, das ich bei den Salzen darauf besonders zurückkommen müßte. Sie bildet saure, neutrale und basische Verbindungen; in den neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 4 : 1. Die neutrale äpfelsaure Baryterde ist in Wasser leicht löslich. Das saure Kalisalz, das saure Ammoniaksalz und das saure Kalkerdosalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren sehr gut; eben so das neutrale Zinksalz.

Destillations-
produkte der
Aepfelsaure.

577. Bis 83° erhitzt, schmelzen die Krystalle der Aepfelsäure, bei 176° zersetzen sie sich vollständig in Wasser und zwei neue Säuren, in Equisetsäure und in Fumarsäure, ohne einen kohligen Rückstand zu lassen, und ohne das ein Gas sich entwickelt.

Darstellung
der
Equisetsäure.

578. Equisetsäure (Brenzäpfelsäure). Wenn man Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200° rasch der Destillation unterwirft, so geht die Equisetsäure, welche von beiden die flüchtigere ist, als eine farblose Flüssigkeit in die Vorlage über und erstarrt in großen Krystallen; bei dieser Temperatur bildet sich nur wenig Fumarsäure. Diese Säure kommt außerdem in *Equisetum limosum* und *fluviatile* vor.

Eigenschaften
desselben.

579. Die Equisetsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; ihre Auflösung wird nicht von Kalkwasser gefällt. Barytwasser, so wie essigsames Bleioxyd, bringen darin einen weißen Niederschlag hervor, der sich bald in krystallinische Schuppen umändert. Das equisetsaure Kali und Natron sind leicht löslich in Wasser und krystallisiren gut. An Basen gebunden, besteht diese Säure aus

4 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Die krystallisirte Säure besteht aus

4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Die Krystalle schmelzen bei 130°, bei 160° kochen sie, indem sie 1 M. Sauerstoff und 2 M. Wasserstoff als Wasser abgeben; die Substanz, welche man alsdann erhält, schmilzt bei 57° und kocht bei 176°.

580. Fumarsäure. Erhitzt man die Aepfelsäure nur bis 150°, und leitet die Operation so, daß das Wasser, welches übergeht, stets wieder auf die heiße Säure zurückfließt, so ändert sich nach einiger Zeit die Aepfelsäure in eine neue Säure um, welche bei 200° noch nicht schmilzt, jenseits dieser Temperatur sich erst verflüchtigt, und 200 Th. Wasser zu ihrer Auflösung bedarf. Die Auflösung wird nicht durch Kalk und Barytwasser gefällt; eine Auflösung, welche $\frac{1}{1000}$ davon enthält, giebt noch eine Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Silberverbindung ist in Salpetersäure löslich; das Kali-, Natron- und Ammoniak Salz sind leicht löslich in Wasser und krystallisirt zu erhalten. Die Säure löst sich ohne Veränderung in heißer Salpetersäure von 1,4 auf und krystallisirt aus der Auflösung.

Darstellung
der Fumar-
säure.

Eigenschaften

An Basen gebunden, besteht die Säure aus

4 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Die Krystalle bestehen aus

4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Diese Säure und die Equisetsäure sind demnach gleich zusammengesetzt, wofür auch die Entstehung dieser Säuren spricht. Die Equisetsäure ändert sich in diese Säure um, wenn man sie eben so behandelt, wie die Aepfelsäure selbst; man kann diese Operation in einem verschlossenen Gefäße vornehmen. Aus dem Verhalten dieser beiden Säuren ersieht man leicht, welche Erscheinungen bei der Destillation der Aepfelsäure eintreten, je nachdem man eine verschiedene Temperatur anwendet, oder sie verschieden leitet.

581. Diese Säure kommt in *Fumaria officinalis*

Kommt in

Fumaria officinalis, vor. Man gewinnt sie daraus, wenn man den ausgepressten Saft der Pflanze mit thierischer Kohle kocht, die klare Flüssigkeit mit essigsauerm Bleioxyd fällt, das Bleisalz mit vielem Wasser versetzt und es mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der Flüssigkeit gewinnt man durch Abdampfen die Säure.

im Isländischen Moos vor. 582. Um sie aus dem Isländischen Moos, worin sie gleichfalls vorkommt, zu gewinnen, übergießt man es mit Wasser, wozu man von Zeit zu Zeit etwas kohlen-saures Natron zusetzt, um die aufgelöste Säure zu sättigen; zu der ausgepressten und filtrirten Auflösung setzt man so lange essigsaueres Bleioxyd hinzu, bis der Niederschlag, welcher dadurch entsteht, anfängt weiß zu werden. Den gefärbten Niederschlag filtrirt man, und fällt die Flüssigkeit vollständig mit essigsauerm Bleioxyd. Der Niederschlag, welchen man alsdann erhält, ist fast ganz reines fumarsaures Bleioxyd. Ein Theil des Salzes setzt sich krystallinisch an die Wände des Gefäßes an. Aus dem Bleisalz scheidet man, wie so eben angeführt worden ist, die Säure aus.

6. Citronensäure. 7. Brenzcitronensäure.

Vorkommen der Citronensäure. 583. Citronensäure. Die Citronensäure findet sich in verschiedenen sauren Pflanzensäften, in dem der Citronen, der Johannisbeeren, der unreifen Weinbeeren und der Hagebutten. Aus dem ausgepressten Saft der Citronen stellt man sie am bequemsten dar. Man läßt ihn eine Zeit lang stehen; der Schleim, welcher darin schwimmt, setzt sich alsdann ab, und wird durch Abgießen und durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Zu dieser setzt man in kleinen Portionen, unter fort-dauerndem Umrühren, fein gepulverte Kreide (kohlen-saure Kalkerde) hinzu, bis die Säure mit Kalkerde gesättigt ist; hierbei entweicht die Kohlensäure, und die citronensaure Kalkerde sammelt sich auf dem Boden als unlösliches Pulver. Die klare Flüssigkeit wird mit einem

Darstellung aus den Citronen.

Heber abgezogen, und der citronensaure Kalk auf's Filtrum gebracht und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis dieses farblos durchläuft. Alsdann wird der citronensaure Kalk mit Schwefelsäure zerlegt, wozu man auf 10 Th. der angewandten Kreide 9 Th. concentrirter Schwefelsäure nimmt, welche man mit 40 bis 50 Th. Wassers verdünnt; die Schwefelsäure wird in kleinen Quantitäten und unter fortdauerndem Umrühren zugesetzt. Der schwefelsaure Kalk, welcher sich bildet, ist in 500 Th. Wassers, die Citronensäure dagegen in 0,5 Th. warmen und in 0,75 Th. kalten Wassers löslich; durch Filtration trennt man die aufgelöste Citronensäure von der schwefelsauren Kalkerde. Die Auflösung der Citronensäure wird in Porcellanschaalen, welche man in eine Auflösung von Chlorcalcium stellt, abgedampft, bis sich auf der Oberfläche derselben eine krystallinische Haut zeigt; dann stellt man die Schaaale sogleich zur Seite, damit die Säure herauskrystallisire, welches innerhalb 3 bis 4 Tagen erfolgt. Enthält die Auflösung citronensauren Kalk, so verhindert dieser die Krystallisation, und er muß durch einen Zusatz von Schwefelsäure zerlegt werden; ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure ist dagegen bei der Krystallisation nicht schädlich.

584. Die Krystalle der Citronensäure sind farblos und durchsichtig; an der Luft verändern sie sich nicht. Läßt man eine bei 100° gesättigte Auflösung von Citronensäure, indem sie erkaltet, krystallisiren, so verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure in den Krystallen, welche man erhält, wie 1 : 4; sie können geschmolzen werden, ohne noch Wasser zu verlieren, welches man nur durch starke Basen austreiben kann. Läßt man dagegen eine Auflösung von Citronensäure an der Luft verdampfen, so erhält man große Krystalle, in denen der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält; bei 50° fatesciren diese Krystalle und geben die Hälfte ihres Wassers ab.

Eigenschaften
derselben.

Verbindungen
mit Wasser.

Die an Basen gebundene Citronensäure besteht aus 4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Ungewöhnliche Zusammensetzung ihrer Salze.

585. Im citronensauren Silberoxyd und citronensauren Natron verhält sich der Sauerstoff der Citronensäure zum Sauerstoff der Basis wie 4 : 1, im Kupfersalze dagegen wie 3 : 1; trocknet man das Natronsalz, welches bis 200° erwärmt werden kann, so verliert es nicht allein alles Krystallisationswasser, sondern es geht auch noch $\frac{1}{3}$ Atom Wasser mehr fort, so dafs mit der Basis eine Säure verbunden ist, welche aus

4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas,

— $\frac{2}{3}$ - - $\frac{1}{3}$ - -

4 M. Kohlenstoffgas, $3\frac{1}{3}$ M. Wasserstoffgas, $3\frac{2}{3}$ M. Sauerstoffgas

besteht. Dieses merkwürdige Verhalten läfst vermuthen, dafs wir die Citronensäure der Benzinschwefelsäure, Benzoësäure u. s. w. analog zusammengesetzt ansehen dürfen, so dafs die Citronensäure bestehen würde aus

Kohlensäure = 4 M. Sauerstoff, 2 M. Kohlenstoff.

+ Kohlenwasserstoff = 2 - - 4 M. Wasserstoff.

4 M. Sauerstoff, 4 M. Kohlenstoff, 4 M. Wasserstoff.

Im Natronsalze konnte sich demnach, wie bei den benzinschwefelsauren Salzen, ein Theil des Wasserstoffs, mit der nöthigen Menge Sauerstoff verbunden, als Wasser ausgeschieden haben; sollte die Wassermenge aber 1 At. betragen, so müfste das citronensaure Natron aus 12 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff, 12 At. Sauerstoff und 3 At. Basis bestehen. Durch ähnliche Fälle können diese Verhältnisse erst eine Aufklärung erhalten. Durch Destillation der Citronensäure mit überschüssiger Kalkerde hat man keinen Kohlenwasserstoff, wie aus der Benzoësäure, daraus ausscheiden können.

Die Citronensäure und Aepfelsäure hat man ganz gleich zusammengesetzt gefunden; sie sind isomerische Substanzen.

Die Citronensäure ist eine starke Säure und liefert mit allen Basen Salze. Die alkalischen Salze sind löslich, die der Erden und übrigen Metalloxyde grössten-

theils unlöslich; die unlöslichen sind in einem Ueberschuß von Citronensäure löslich. Unter diesen Salzen sind nur wenige von solcher Wichtigkeit, daß ich wieder darauf zurückkommen mußte.

586. Die Anwendung des Citronensaftes zur Limonade und anderen Gegenständen dieser Art ist bekannt. Anwendung zur Limonade, Wenn man sich frischen Citronensaft nicht leicht verschaffen kann, so wendet man ein Gemenge von 1 Th. Citronensäure und 24 Th. fein gesiebten Zuckers an, wozu man etwas Citronenöl setzt; beim Gebrauch löst man dieses Gemenge in vielem Wasser nach Gutdünken auf.

In der Färberei wird die Säure viel angewandt, besonders beim Färben mit Safflor; auch beim Tapeten- in der Färberei. druck wird sie gebraucht. In England, wohin der Citronensaft leicht aus den Gegenden, wo die Citronenbäume gut fortkommen, geführt werden kann, wird sie in Fabriken dargestellt. Aus den Johannisbeeren hat man sie bei uns gleichfalls, ungefähr nach derselben Methode, wie aus dem Citronensaft, darzustellen versucht; man erhält 1 p. C. Citronensäure vom angewandten Saft.

587. Wird die Citronensäure bis 190° erhitzt, so wird sie, unter Entwicklung von Wasserdämpfen, gelb und ändert sich in eine neue Säure um; dabei bildet sich zugleich eine braune extractartige Masse. Die neue Säure hat die größte Aehnlichkeit mit einer Säure, welche, an Kalkerde gebunden, im *Genus Aconitum* vorkommt, und welche man Aconitsäure genannt hat. Künstliche Aconitsäure.

588. Brenzcitronensäure. Unterwirft man die Citronensäure der Destillation, so bleibt eine unbedeutende Menge Kohle in der Retorte zurück, und brenzliche Citronensäure, Wasser und Essiggeist verdichten sich in der Vorlage. Man erhält den Essiggeist gleichfalls, wenn man Schwefelsäure und Citronensäure der Destillation unterwirft. Sättigt man die Säure mit kohlen- Darstellung der Brenzcitronensäure. saurem Natron, decolorirt die Auflösung mit Kohle und fällt sie mit essigsauerm Bleioxyd, welches man nicht in Ueber-

schufs anwendet, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher etwas in Wasser löslich ist.

Die Säure in dieser Verbindung besteht aus

5 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Aus dem Bleisalze scheidet man die Säure durch Schwefelwasserstoff aus; sie ist in 3 Th. Wassers löslich. Aus der heissen concentrirten Auflösung krystallisirt sie beim Erkalten.

8. Weinsäure. 9. Traubensäure. 10. Brenzweinsäure. 11. Brenztraubensäure.

Vorkommen
der Weinsäure.

589. Weinsäure. Die Weinsäure kommt, mit Kali zu einem sauren Salz verbunden, in den Tamarinden, dem Sauerampfer, und besonders in den Weinbeeren vor; häufig ist sie in den Weinbeeren auch mit Kalkerde zu einem neutralen Salz vereinigt. Wie man den Weinstein (das saure weinsäure Kali) aus dem Wein erhält, und wie man ihn reinigt, werde ich bei den Kalisalzen anführen. Aus dem gereinigten Weinstein stellt man die Weinsäure dar. Man sättigt zu diesem Endzweck zuerst die überschüssige Säure mit fein gepulverter Kreide, indem man in einem Gefäß Wasser zum Kochen bringt, und in Portionen abwechselnd Kreide und Weinstein hineinwirft; auf 100 Th. Weinstein bedarf man ungefähr 30 Th. Kreide. Die überschüssige Säure treibt die Kohlensäure aus, und neutraler weinsaurer Kalk, welcher nur sehr wenig in Wasser löslich ist, sammelt sich auf dem Boden des Gefäßes. In der Flüssigkeit bleibt die Hälfte der Weinsäure, mit dem Kali als neutrales Salz, welches nicht von der kohlen-sauren Kalkerde verändert wird, verbunden, zurück; dieses zerlegt man durch eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch es vollständig zersetzt wird. Das Chlorcalcium gewinnt man bei verschiedenen Prozessen als Nebenprodukt, wie ich beim Chlorcalcium selbst anführen werde. Die weinsäure Kalkerde wird filtrirt, ausgewaschen und durch Schwefelsäure

Darstellung.

zersetzt, welche man mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt; man muß dazu doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure dem Gewichte nach anwenden, als die zur Sättigung des weinsauren Kali's angewandte Kreide beträgt, auf 100 Th. Weinstein also ungefähr 51,9 Th. Schwefelsäure. Die Auflösung der Weinsäure wird von der schwefelsauren Kalkerde durch Filtration, Auswaschen und Auspressen getrennt; sie wird alsdann eingedampft, und setzt sich dabei Gyps ab, so trennt man ihn durch Abgießen. Man setzt das Abdampfen fort, bis die Flüssigkeit die Dicke eines dünnen Syrups erreicht hat. Das Abdampfen geschieht am besten in einer Porcellanschale, welche man in eine Auflösung von Chlorcalcium stellt. Die Krystallisation selbst geht am besten an einem warmen Orte von Statten, weil bei einer niedrigen Temperatur die Flüssigkeit zu dickflüssig wird, um gute Krystalle zu geben. Ist weinsaure Kalkerde in der Weinsäure aufgelöst, so wird dadurch die Krystallisation verhindert; ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure befördert sie dagegen. Die erhaltenen Krystalle reinigt man vollständig durch Umkrystallisiren. Ist die Auflösung braun, so kann man sie mit einer geringen Menge thierischer Kohle vollständig entfärben; enthält sie Schwefelsäure, so nimmt man diese mit etwas Bleioxyd, womit sie ein unlösliches Salz bildet, leicht hinweg.

590. Die Krystalle der Weinsäure sind farblos, Eigenschaften derselben. durchsichtig, und verändern sich, der Luft ausgesetzt, nicht. Erhitzt, bis sie sich zersetzt, giebt sie kein Wasser ab, und man kann das Wasser, welches sie enthält, nur durch eine Basis austreiben; es beträgt 11,93 p. C.

Die Weinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, 1 Th. kochendes Wasser löst 2 Th. Weinsäure auf. Sie hat einen stark sauren Geschmack. Eine verdünnte Auflösung, der Luft ausgesetzt, zerlegt sich, indem sie schimmelt und sich in Essigsäure theilweise umändert. Durch

Salpetersäure wird sie in Oxalsäure umgeändert; wird sie mit Schwefelsäure behandelt, so bildet sich bei ihrer Zersetzung Essigsäure.

An Basen gebunden, besteht sie aus

4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas.

Sie gehört zu den stärksten Säuren, und steht nur wenig der Schwefelsäure und Oxalsäure an Verwandtschaft zu den Basen nach, mit denen sie mehrere interessante Salze bildet, auf die ich bei den Salzen selbst zurückkommen werde. Schwache Säuren, wie die Boraxsäure, die arsenichte Säure und das Antimonoxyd, verhalten sich gegen sie wie Basen; mit den beiden letzteren liefert sie gut krystallisirbare Doppelsalze.

Erhitzte
Weinsäure.

591. Erhitzt man die Weinsäure, bis sie ungefähr $\frac{1}{10}$ an Gewicht verliert, so erhält man nach dem Erkalten eine gummiartige, durchsichtige Masse, welche erst, wenn man sie mit Wasser längere Zeit in Berührung läßt, darin auflöst. Die Eigenschaften ihrer Salze sind ganz verschieden von denen der weinsauren Salze; erst wenn man diese Salze längere Zeit mit Wasser in Berührung läßt, erhalten sie die Eigenschaften der weinsauren Salze wieder. Diese Säure verdient noch eine nähere Untersuchung.

Die Weinsäure wird in großer Menge in der Färberei beim Tapetendruck und zu anderen ähnlichen Zwecken verwandt, und dazu in Fabriken dargestellt, so daß sie allgemein im Handel verbreitet ist.

Vorkommen
der Traubensäure.

592. Traubensäure. Die Traubensäure ist wegen ihres Vorkommens und ihrer Anwendung nur von geringem Interesse. Sie wurde, wie es scheint, zufällig bei der Darstellung der Weinsäure aus einem Weinstein aus den Vogesen gewonnen; man hat sie jedoch nachher auch in Weinsteinarten aus vielen anderen Gegenden gefunden. Sie ist ganz so wie die Weinsäure zusammengesetzt, und verbindet sich in denselben Verhältnissen, wie die Weinsäure, mit den Basen, so daß man

für jedes weinsaure Salz ein entsprechendes traubensaures besitzt; in manchen physikalischen und chemischen Eigenschaften weicht sie aber so davon ab, daß sie nicht allein als eine eigenthümliche Säure anzusehen ist, sondern auch sehr leicht von der Weinsäure unterschieden und getrennt werden kann. Diese beiden Säuren bieten durch die große Anzahl von Verbindungen, welche sie eingehen, viele Gelegenheiten zur Untersuchung dieses interessanten Gegenstandes dar. Die Traubensäure ist nur in 5,7 kaltem Wasser löslich, und krystallisirt aus ihrer Auflösung leicht und in schönen farblosen Krystallen heraus; daher krystallisirt sie, wenn sie mit der Weinsäure vorkommt, bei der Darstellung derselben aus der Auflösung zuerst heraus. Erwärmt, verliert sie 10,653 p. C. und fatescirt; stärker erwärmt, giebt sie kein Wasser mehr ab, ohne zersetzt zu werden; verbindet man sie aber mit Bleioxyd, so treibt dieses noch eben so viel Wasser aus, als beim Fatesciren fortging. Die Krystalle der Traubensäure enthalten also doppelt so viel Wasser, als die der Weinsäure, von denen sie auch durch die Form verschieden sind. Die Salze, welche die Traubensäure mit den Alkalien bildet, sind den weinsauren an Löslichkeit ähnlich, doch davon durch die Form verschieden; nur das Doppelsalz von traubensaurem Natron und Ammoniak hat mit dem entsprechenden weinsauren gleiche Krystallform. Am leichtesten erkennt man beide Säuren durch ihr Verhalten gegen die Kalkerde. Setzt man Weinsäure zu einer Auflösung von Kalkerde in Wasser, so erhält man erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag; Traubensäure bringt jedoch darin sogleich einen weissen, nicht krystallinischen Niederschlag hervor. Löst man traubensauren oder weinsauren Kalk in diluirte Salzsäure auf, und setzt bis zur Sättigung der Auflösung Ammoniak hinzu, so fällt der traubensaure Kalk sogleich oder wenige Augenblicke nachher als ein weisses, undurchsichtiges, halbkrystallinisches

Eigenschaften
derselben.

Pulver nieder; der weinsaure Kalk setzt sich aber erst nach einiger Zeit in durchsichtigen, bestimmbarern Krystallen an die Wände der Gefäße an.

In ihrer Zusammensetzung ist die Weinsäure und Traubensäure von der Citronen- und Aepfelsäure nur durch eine Proportion Sauerstoff verschieden.

593. Unterwirft man Traubensäure und Weinsäure der Destillation, so erhält man dieselben Produkte, welche aber sehr verschieden sind, je nachdem man eine verschiedene Temperatur anwendet, oder auch andere noch unbekanntere Umstände dabei eintreten. Destillirt man zwischen $175-190^{\circ}$, so geht die Operation sehr langsam; man erhält Kohlensäure, Wasser und brenzliche Weinsäure, welche, wenn man die Flüssigkeit an der Luft verdunsten läßt, sich in Krystallen ausscheidet. Wendet man freies Feuer an, so daß die Temperatur hoch ist, so erhält man Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, brenzliches Oel, sehr wenig brenzliche Weinsäure, etwas Essigsäure und in großer Menge eine andere eigenthümliche Säure, die brenzliche Traubensäure. In der Retorte bilden sich zu den verschiedenen Zeiten und nach den Umständen, unter welchen die Destillation geschieht, sehr verschiedenartige Verbindungen.

Destillations-
produkte der
Wein- und
Traubensäure.

594. Die Brenzweinsäure. Man erhält sie am bequemsten, wenn man Weinsäure zwischen $200-300^{\circ}$ destillirt. Die übergegangene Flüssigkeit wird noch ein Mal destillirt; ist sie dickflüssig wie Syrup geworden, so wechselt man die Retorte. Die Flüssigkeit, welche nachher übergeht, enthält die Brenzweinsäure; durch Abkühlen, oder unter der Glocke der Luftpumpe, erhält man sie aus der übergegangenen Flüssigkeit krystallisirt. Die Krystalle trocknet man mittelst Löschpapier, löst sie in Wasser, entfärbt die Lösung mit Kohle, und erhält alsdann durch Abdampfen reine Krystalle. Diese sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmelzen bei 100° , und destilliren bei 188° , werden dabei aber zum Theil zersetzt.

Darstellung
der Brenz-
weinsäure.

setzt. Kalk und Barytwasser bringen in der Auflösung derselben keine Fällung hervor; mit Kali verbindet sich die Säure nur zu einem neutralen deliquescirenden Salze und zu keinem sauren.

Die Säure, an Bleioxyd gebunden, besteht aus
5 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

595. Brenztraubensäure. Wenn man Weinsäure bei einer Temperatur, die 220° nicht übersteigt, rasch destillirt, und dann das Uebergegangene noch ein Mal destillirt, so erhält man ein Gemenge von Essigsäure und Brenztraubensäure. Setzt man zu diesen Säuren so lange kohlenensaures Bleioxyd, als noch Entwicklung von Kohlensäure statt findet, so sondert sich das brenztraubensaure Bleioxyd in Körnern aus, und das essigsäure Bleioxyd bleibt in der Auflösung. Das filtrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Bleisalz wird mit Wasser umgerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure, unter der Luftpumpe abgedampft, krystallisirt nicht, sie bildet einen dicken Syrup.

Darstellung
der Brenztrau-
bensäure.

Die an Silberoxyd gebundene Säure besteht aus
6 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas.

596. Die Brenztraubensäure bildet eine große Anzahl von Salzen; das Kalisalz ist zerfließlich; das Natronsalz kann man gut krystallisirt erhalten, und deswegen zur Darstellung der reinen Säure benutzen; das Baryt- und Kalksalz sind in Wasser leicht löslich; das Silbersalz, welches wenig löslich in Wasser ist, erhält man in krystallinischen Schuppen, wenn man das Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Kocht man eine verdünnte Auflösung dieser Salze, und dampft sie alsdann ab, so erhält man sie nicht mehr krystallisirt, sondern als eine gummiartige Masse, so daß sie also dadurch in eine isomere Verbindung umgeändert worden sind.

Brenztrauben-
saure Salze.

Wie sich zu diesen Säuren eine andere verhält, welche man durch Destillation von Weinstein erhält und in reinen Krystallen leicht darstellen kann, und die mit Am-

moniak und Kali gut krystallisirende Salze bildet, verdient noch eine nähere Untersuchung.

12. Milchsäure.

Vorkommen
der Milch-
säure.

597. Die Milchsäure ist besonders durch ihre Verbreitung im menschlichen und thierischen Organismus interessant. Sie findet sich theils frei, theils mit Kali, Natron und Ammoniak in den festen Theilen, und besonders in den Flüssigkeiten desselben; außerdem kommt sie in dem gegohrnen Saft der Runkelrüben und im gegohrnen Mehl vor. Am leichtesten gewinnt man die Milchsäure aus den Molken, welche man bis auf den sechsten Theil ihres Gewichts abdampft und filtrirt; durch Zusatz von Kalkerde fällt man die Phosphorsäure, und aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man wiederum durch Oxalsäure die überschüssig zugesetzte Kalkerde aus. Die wiederum filtrirte Flüssigkeit dampft man zur Syrups-Consistenz ab, und zieht die Milchsäure mit Alkohol aus, wobei besonders der Milchzucker zurückbleibt. Die spirituöse Flüssigkeit gießt man ab, dampft sie ein, löst sie in Wasser, und verbindet die Milchsäure mit Bleioxyd, indem man sie mit kohlen-saurem Bleioxyd digerirt; hierauf fällt man die filtrirte Auflösung des milchsauren Bleioxyds mit schwefelsaurem Zinkoxyd, wodurch schwefelsaures Bleioxyd, welches unlöslich zu Boden fällt, und milchsaures Zinkoxyd, welches aufgelöst bleibt, gebildet werden. Die Auflösung dampft man alsdann, bis sie eine Krystallhaut zeigt, ab, und erhält daraus das milchsaure Zinkoxyd, welches nur wenig in kaltem Wasser löslich ist, in braunen Krystallen, die durch Umkrystallisiren ganz weiß werden. Aus dem Runkelrübensaft gewinnt man reines milchsaures Zinkoxyd, wenn man ihn bei einer Temperatur von 25—30° gähren läßt, und die Flüssigkeit nach der Gähmung, welche gewöhnlich in zwei Monaten beendigt ist, zur Syrupsdicke abdampft und mit Alkohol auszieht, welcher die Milchsäure auflöst; die alko-

holische Auflösung dampft man ab, löst den Rückstand in Wasser auf, und sättigt die saure Auflösung mit kohlensaurem Zinkoxyd. Das milchsaure Zinkoxyd erhält man aus der Auflösung in Krystallen, welche man durch Auflösen in heißem Wasser, Kochen mit thierischer Kohle und Abdampfen ganz rein erhält. Man kann es außerdem noch mit Alkohol auskochen, worin es unlöslich ist. Die reinen Krystalle des milchsauren Zinkoxyds löst man in Wasser auf, und setzt zu der Auflösung Baryterde hinzu; das Zinkoxyd wird ausgeschieden, und in der Auflösung ist milchsaure Baryterde enthalten, die man durch Schwefelsäure zerlegt. Die reine Milchsäure, welche man erhält, wenn man diese Flüssigkeit abdampft, bildet eine klare, farblose, syrupsdicke Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack, welche geruchlos ist, sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen auflöst und nicht krystallisirt.

Vorsichtig erhitzt, giebt sie außer den gewöhnlichen Produkten der Destillation eine feste Masse, welche man, wenn man sie zwischen Löschpapier auspresst und in kochendem Alkohol auflöst, beim Erkalten der erhitzten Auflösung in weißen Krystallen erhält, welche weniger sauer schmecken, als die flüssige Säure, bei 107° schmelzen, und bei 250° vorsichtig erhitzt ohne Rückstand sich destilliren lassen.

Die unter der Luftpumpe vermittelt Schwefelsäure von allem Wasser so viel als möglich befreite Säure besteht aus

6 M. Kohlenstoffgas, 12 M. Wasserstoffgas, 6 M. Sauerstoffgas.

Die Milchsäure hat mit der Aeppfelsäure einige Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber leicht davon durch die Löslichkeit ihres Bleioxydsalzes; von der Essigsäure ist sie durchaus verschieden. Die reine milchsaure Kalkerde, Magnesia, das milchsaure Kupferoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul kann man in Krystallen erhalten. Das Barytsalz und Bleisalz erhält man beim Ein-

trocknen als eine gummiartige Masse; eben so erhält man das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz, welche sehr löslich sind, nur schwierig krystallisirt.

Die an Zinkoxyd gebundene Säure (das Zinksalz kann man, ohne dafs es sich zersetzt, bis 245° erhitzen) besteht aus

6 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas,

die durch Sublimation gewonnene Säure aus

6 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

In Wasser gekocht, löst sich die durch Sublimation gewonnene Säure nur wenig auf, bei fortgesetztem Kochen ändert sie sich aber in die flüssige um; dasselbe findet langsam statt, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt wird. Wird sie mit Basen verbunden, so sind die Salze, welche sie bildet, ganz denen der flüssigen Säure ähnlich, und wenn man die darin enthaltene Säure ausscheidet, so erhält man nur die flüssige Säure.

Die sublimirte Milchsäure, welche eine von der flüssigen Verbindung verschiedene Substanz ist, nimmt also 2 M. Wasserstoff und 1 M. Sauerstoff bei ihrer Verbindung mit Basen, und bei ihrer Auflösung in Wasser wieder auf; Verbindungen der sublimirten Säuren mit Basen kennt man daher noch nicht.

13. Boletsäure. 14. Schwammsäure. 15. Lactucasäure. 16. Kramersäure. 17. Aesculinsäure. 18. Caïncasäure. 19. Mechloinsäure. 20. Gallertsäure.

Boletsäure.

598. Die Boletsäure kommt mit Kali verbunden im *Boletus pseudoigniarius* vor. Der ausgepresste Saft desselben wird ausgekocht, der trockene Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, und das boletsaure Kali, welches ungelöst zurückbleibt, in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das filtrirte boletsaure Bleioxyd wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt; aus der filtrirten Auflösung son-

dert sich beim Abdampfen die Boletsäure aus, welche nur in 120 Th. Wassers löslich ist. Erhitzt sublimirt sich die Boletsäure größtentheils unzersetzt. Nach den bis jetzt beobachteten Eigenschaften derselben scheint sie Fumarsäure zu sein.

599. Die Schwammsäure kommt theils frei, theils mit Kali verbunden in dem größten Theile der Schwämme vor; das saure schwammsaure Ammoniak krystallisirt. In vielen ihrer Eigenschaften gleicht sie der Aepfelsäure. Schwamm-
säure.

600. Die Lactucasäure kommt in *Lactuca vi-rosa* vor; man kann sie in Krystallen erhalten, welche denen der Oxalsäure gleichen. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen braunen, mit Eisenoxydulsalzen einen grünen Niederschlag, und mit der Magnesia eine in Wasser wenig lösliche Verbindung. Lactucasäure.

601. Die Kramersäure kommt in dem Extract der Ratanhiawurzel (*Krameria triandra*) vor. Sie entzieht der schwefelsauren Baryterde die Baryterde, bildet mit mehreren Basen krystallisirende Salze, und kann in Krystallen erhalten werden. Kramersäure.

602. Die Aesculinsäure, welche, wenn man eine Substanz (*Saponin* genannt), die man aus der ägyptischen Seifenwurzel und der Rofskastanie darstellt, und die ich späterhin erwähnen werde, mit starken Säuren oder Basen behandelt, sich bildet, ist kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich, und unlöslich in Aether. Aesculinsäure.

603. Die Caïncasäure kommt in der Caïncawurzel vor. Man kann sie in Nadeln erhalten; erhitzt zersetzt sie sich, Alkohol löst sie leicht auf, in Wasser ist sie fast unlöslich, und in Aether ist sie unlöslich. Die Aesculinsäure ist in der Zusammensetzung von der Caïncasäure durchaus verschieden. Caïncasäure

604. Die Mechloinsäure erhält man, wenn man vom Meconin, einem Bestandtheile des Opiums, unter Erwärmen Chlor absorbiren läßt. Sie ist in kaltem Was- Mechloin-
säure.

ser wenig löslich, in kochendem löslich, und krystallisirt in Nadeln; sie besteht aus 14 M. Kohlenstoffgas, 14 M. Wasserstoffgas und 10 M. Sauerstoffgas.

Gallertsäure
(Pectinsäure).

605. Gallertsäure. In der Rinde der Bäume und in den Pflanzen und Früchten, deren eingekochter Saft zu einer Gelée beim Erkalten geseht, wie dieses mit dem Saft der Johannisbeeren, Himbeeren, Aepfeln und anderen Früchten der Fall ist, ist eine eigenthümliche Substanz, Pectin, welche man beim Erkalten gelatinirt, enthalten. Man kann sie aus dem Saft mit Alkohol fällen. Setzt man zu dieser Substanz etwas Kali, so ändert sie sich in eine eigenthümliche Säure, die Gallertsäure, um. Man erhält sie rein, wenn man zerriebene gelbe Rüben auspresst, 50 Th. des Rückstandes mit 300 Th. reinen Wassers und 1 Th. Kali anrührt, eine halbe Stunde lang kocht, und dann kochendheiß filtrirt. Die Auflösung, welche gallertsäures Kali enthält, fällt man mit Chlorcalcium; die gallertsäure Kalkerde, welche in Wasser unlöslich ist, filtrirt man, und zersetzt sie mit Chlorwasserstoffsäure. Die Säure, welche nur sehr wenig in kaltem Wasser löslich ist, bleibt als eine farblose Gallerte zurück; in kochendem Wasser ist sie etwas löslicher. Die Auflösung gelatinirt nicht beim Erkalten, welches aber durch einen Zusatz von Kalkwasser, Säuren, Zucker und Salzen statt findet. Die Säure reagirt schwach sauer, und läßt sich, ohne verändert zu werden, eintrocknen. Erhitzt zersetzt sie sich, und unter den Produkten der Destillation ist kein Ammoniak. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt sie Schleimsäure und Oxalsäure. Sie ist eine schwache Säure, treibt jedoch die Kohlensäure aus. Das Kalisalz enthält 15 p. C. Kali.

Mit diesen Säuren könnten noch mehrere andere erwähnt werden, wie die Lacksäure, Maulbeerbaumsäure, Kaffeesäure u. s. w. Ihre Zusammensetzungen sind jedoch, so wie einige der schon angeführten, noch nicht ermittelt; sie sind auch noch zu wenig studirt, insbeson-

dere zu wenig mit anderen verglichen, um sie mit Sicherheit als selbstständige Säuren ansehen zu dürfen, und um wichtige und interessante Eigenschaften derselben anführen zu können.

21. Bernsteinsäure.

606. Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein vor; da sie aber darin von in Wasser unlöslichen Substanzen eingehüllt ist, so kann man sie nur mittelst Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, worin diese Substanzen theilweise löslich sind, daraus darstellen. — Aus dem Terpenthin kann man sie durch Destillation erhalten; sie setzt sich, nachdem das meiste Terpenthinöl übergegangen ist, in dem Halse der Retorte in Krystallen an. Sie wird gewöhnlich durch Destillation kleiner Stückchen Bernstein bereitet, welche bei der Verarbeitung größerer Stücke abfallen und im Handel vorkommen. Die Destillation nimmt man in einer geräumigen, mit Vorlage versehenen, gläsernen Retorte vor; da die Masse sehr leicht steigt, muß man die Feuerung vorsichtig leiten. Zuerst geht eine gelbliche, wässrige Flüssigkeit über, welche Essigsäure enthält; dann destillirt eine ölartige Flüssigkeit, und zugleich setzen sich im Halse der Retorte Krystalle von Bernsteinsäure an. Fängt die ölartige Flüssigkeit an, intensiv braun und dickflüssig zu werden, so erzeugen sich keine Krystalle mehr; der Rückstand in der Retorte ist alsdann zur Auflösung in Alkohol oder fetten Oelen am tauglichsten, und wird zum Bernsteinfirnifs angewandt. Wenn man bei der Destillation zu 100 Th. Bernstein 4 bis 6 Th. Schwefelsäure hinzusetzt, welche man mit eben so viel Wasser verdünnt, so erhält man doppelt so viel Bernsteinsäure, als ohne diesen Zusatz, von 100 Th. ungefähr 6 Th. Die Krystalle, welche sich im Halse angesetzt haben, löst man in der übergegangenen Flüssigkeit auf, welche man auf ein nasses Filtrum gießt. Das Oel bleibt darauf zurück,

Bernstein-
säure.

Darstellung
aus dem
Bernstein.

und die saure, wässrige Flüssigkeit geht hindurch; diese dampft man zur Krystallisation ab. Die braunen Krystalle kann man durch Auflösen, Kochen mit Holzkohle und durch Umkrystallisiren ganz weiß erhalten; am besten zerstört man das Oel, wenn man sie mit Salpetersäure kocht, welche auf die Bernsteinsäure nicht einwirkt, aber das Oel leicht oxydirt. Die Säure erhitzt man nachher so lange, bis die Salpetersäure verdampft ist.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure ist in 3 Th. kochenden und 25 Th. kalten Wassers, und in $1\frac{1}{2}$ Th. kochenden Alkohols löslich; sie krystallisirt in farblosen, gut bestimmbarren Krystallen, welche Krystallisationswasser enthalten. Erhitzt schmilzt sie bei 180° , und bei 235° kocht sie; der Destillation unterworfen, zersetzt sich stets etwas und hinterläßt Kohle als Rückstand. Durch Salpetersäure wird sie nicht zersetzt.

Zusammensetzung.

Sie besteht, an Basen gebunden, aus
4 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Die Krystalle, wie man sie aus ihrer Auflösung in Wasser erhält, bestehen aus

4 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Langsam erhitzt, sublimirt sie in Nadeln, wobei die Krystalle 1 M. Wassergas ($\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas + 1 M. Wasserstoffgas) abgeben; rasch erhitzt, geben sie mehr Wasser ab. Mit wasserfreier Phosphorsäure sublimirt, erhält man eine weißse, krystallinische Masse, welche genau so wie die Säure, welche mit Basen verbunden, zusammengesetzt ist. Diese kocht bei 250° und schmilzt bei 145° ; in Wasser aufgelöst, giebt sie die gewöhnlichen Krystalle.

Die Bernsteinsäure gehört zu den stärkeren Säuren, und verbindet sich mit allen Basen zu Salzen, von denen ein großer Theil gut krystallisirt, welche aber von keinem besonderen Interesse sind. Ich werde nur beim Ammoniak und bei der Scheidung des Eisens und Mangans dieser Säuren wieder zu erwähnen haben.

22. Schleimsäure. 23. Brenzschleimsäure.

607. Man erhält Schleimsäure, wenn man verschiedene Gummisorten, z. B. arabisches Gummi mit 2 Th. Salpetersäure, oder Milchzucker mit 6 Th. Salpetersäure digerirt; wenn die Einwirkung der Salpetersäure aufgehört hat, und man die Flüssigkeit erkalten läßt, sondert sie sich als ein weißes Pulver aus, welches man mit kaltem Wasser auswäscht. Die Schleimsäure ist in 80 Th. kochenden Wassers, und in kaltem Wasser noch viel weniger löslich; sie röthet Lackmuspapier und schmeckt schwach sauer. Erwärmt verliert sie kein Wasser, auch nicht, wenn man sie mit Bleioxyd verbindet; bei einer etwas erhöhten Temperatur wird sie zerlegt, Kohle bleibt zurück, und außer den gewöhnlichen Produkten, welche bei der Destillation vegetabilischer Substanzen sich bilden, geht eine eigenthümliche, brenzliche Säure über. Wird eine heifse Auflösung der Schleimsäure so lange eingekocht, bis die Krystalle braun werden, so ändert sie sich in eine zähe, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Masse um, die noch nicht hinreichend untersucht, aber weder Aepfel- noch Weinsteinssäure ist.

Die Schleimsäure besteht aus

6 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wasserstoffgas, 8 M. Sauerstoffgas.

Zusammensetzung.

In den schleimsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1:8. Die meisten schleimsauren Salze sind in Wasser unlöslich, selbst die alkalischen sind in kaltem Wasser nur wenig löslich; die Schleimsäure fällt die Baryterde, Kalkerde und das Silberoxyd aus den neutralen Auflösungen derselben.

608. Die Brenzschleimsäure erhält man, wenn man so langsam als möglich Schleimsäure der Destillation unterwirft. In kaltem Wasser ist sie nur wenig, in kochendem viel leichter löslich; beim Erkalten der heifsen Auflösung krystallisirt sie daraus in farblosen Blättchen. Mit Baryt-, Strontian- und Kalkerde giebt sie in Wasser lösliche Salze, welche man krystallisirt erhalten kann.

Brenzschleimsäure.

Die krystallisirte Säure besteht aus

10 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas, 6 M. Sauerstoffgas.

An Basen gebunden, giebt sie 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas als Wasser ab; sie ist genau so zusammengesetzt wie die Benzcitronensäure (s. 543.), verbindet sich aber nur mit halb so viel Basis zu neutralen Salzen.

24. Mekonsäure. 25. Komensäure.

26. Brenzmekonsäure.

Mekonsäure. 609. Die Mekonsäure hat man bisher nur im
Darstellung. Opium gefunden. Um sie daraus zu gewinnen, zieht man Opium bei 39° vollständig mit Wasser aus, dampft die Auflösung, welche man mit kohlensaurem Kalk gesättigt hat, ein, und fällt sie mit Chlorcalcium; mekonsaure und schwefelsaure Kalkerde fallen nieder, welche man mit Wasser, und dann mit siedendem Alkohol auswäscht. Den Niederschlag übergießt man mit warmem Wasser, und setzt so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, als der mekonsaure Kalk zu seiner Auflösung bedarf. Aus der warm filtrirten Auflösung krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk heraus; diesen löst man in warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf. Beim Erkalten der Auflösung sondern sich Krystalle von Mekonsäure daraus ab; lassen diese beim Verbrennen einen Rückstand, welcher vom Kalksalze herrührt, so muß man sie durch Auflösen in diluirter Chlorwasserstoffsäure und durch Umkrystallisiren reinigen. Um die Krystalle ganz weiß zu erhalten, sättigt man sie warm mit Kali, preßt das sich beim Erkalten ausscheidende Salz aus, und zersetzt es wie das Kalksalz.

Eigenschaften. An der Luft verändert sich die Mekonsäure bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, bis 100° erhitzt, giebt sie 21,5 p. C. Wasser ab; sie löst sich nachher wieder in 4 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt, ohne eine Veränderung erlitten zu haben, aus der Auflösung heraus.

610. Komensäure. Kocht man dagegen die Auflösung der Mekonsäure anhaltend, und setzt insbesondere eine Säure, z. B. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, hinzu, so entwickelt sich Kohlensäure unter Aufbrausen, und man erhält beim Erkalten der Auflösung eine andere Säure, die Komensäure, in harten Krystallen, welche in 16 Th. Wassers löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Die Chlorwasserstoffsäure wirkt hierbei wie eine Contactsubstanz. Komensäure.

Die Mekonsäure besteht aus

7 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 7 M. Sauerstoffgas,

die Komensäure aus

12 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas, 10 M. Sauerstoffgas.

Die Mekonsäure ändert sich also in die andere Säure um, indem sie 1 M. Kohlenstoffgas und 2 M. Sauerstoffgas als Kohlensäure abgibt. Die neu entstandene Säure sättigt nur die Hälfte der Basis, welche die Mekonsäure, woraus sie entstanden ist, sättigt.

Die mekonsauren und komensauren Salze sind noch wenig untersucht. Das mekonsaure Eisenoxyd ist in Wasser leicht löslich; die Auflösung dieses Salzes zeichnet sich durch eine schöne rothe Farbe aus. Die Mekonsäure bildet saure und neutrale Salze.

611. Die Brenzmekonsäure. Unterwirft man die Mekonsäure der Destillation, so entweicht zuerst Kohlensäure, und Komensäure bleibt zurück; destillirt man alsdann vorsichtig bei gelinder Hitze, so geht Essigsäure über, und Brenzmekonsäure sublimirt sich; durch Auspressen zwischen Löschpapier, und durch Sublimation, erhält man diese rein. Setzt man nachher die Destillation bei einer erhöhten Temperatur fort, so geht eine andere brenzliche Säure, die man Brenzkomensäure nennen kann, über, zugleich mit brenzlichem Oel. Brenzmekonsäure.

Erwärmt man diese Säuren mit Salpetersäure, so werden sie zersetzt, und man erhält Oxalsäure.

27. Chinasäure. 28. Brenzchinasäure.

Chinasäure.

612. Die Chinasäure ist durch ihr Vorkommen in der Chinarinde und dem Splint der Tanne interessant, und verdient eine nähere Berücksichtigung, da sie wahrscheinlich in dem Splint vieler Bäume vorkommt. In der Chinarinde ist die Chinasäure mit Kalkerde und mit zwei vegetabilischen Basen, mit Cinchonin und Chinin, verbunden. Die eingedampfte wässrige Auflösung der in Wasser löslichen Bestandtheile der Chinarinde oder des Tannensplints wird mit Alkohol übergossen; was ungelöst zurückbleibt, wird in Wasser aufgelöst, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, und einige Tage zum Krystallisiren hingestellt. Die chinasaurer Kalkerde krystallisirt in braunen Krystallen heraus, welche man durch Umkrystallisiren rein erhält. Die Auflösung des chinasaurer Kalks zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure; auf 6 Th. des Kalksalzes nimmt man ungefähr 1 Th. Schwefelsäure. Die von der schwefelsaurer Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Syrupsdicke ein, und läßt die Säure, indem man die Flüssigkeit an einen warmen Ort hinstellt, herauskrystallisiren.

Die mit Basen zu basischen Salzen verbundene Säure besteht aus

15 M. Kohlenstoffgas, 18 M. Wasserstoffgas, 9 M. Sauerstoffgas.

Der Sauerstoff der Basis verhält sich in den neutralen Salzen zu dem Sauerstoff der Säure wie 1 : 9. Wasserstoff und Sauerstoff sind darin, wie dieses bei der Essigsäure und Milchsäure der Fall ist, in demselben Verhältniß wie im Wasser enthalten. Die chinasaurer Strontianerde, Baryterde, das chinasaurer Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd kann man krystallisirt erhalten. Die krystallisirte Chinasäure enthält 2 Atome Wasser.

Brenzchinasäure.

613. Brenzchinasäure. Der Destillation unterworfen, zersetzt sich die Chinasäure, und ein brenzliches Oel und eine Säure gehen über, die theils im Hals der Re-

torte sich krystallisirt ansetzt, theils in Wasser aufgelöst in die Vorlage übergeht. Die Krystalle löst man in dieser Flüssigkeit auf, durch Filtration trennt man sie vom Oel, und aus der Auflösung erhält man durch Verdampfen die Säure in Krystallen. Diese Säure zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß sie mit dem schwefelsauren Eisenoxydul einen intensiv grünen Niederschlag giebt.

29. Eichengerbsäure. 30. Gallussäure. 31. Brenzgallussäure. 32. Melansäure. 33. Ellaysäure. 34. Chinagerbsäure. 35. Catechugerbsäure. 36. Catechusäure.

614. Man kann mit Bestimmtheit vier verschiedene Gerbsäuren. Gerbsäuren. (Gerbstoffe) unterscheiden; ihre gemeinschaftlichen Eigenschaften sind folgende: mit Leim und Eiweiß gehen sie in Wasser unlösliche Verbindungen ein; mit der thierischen Faser und den leimgebenden Geweben, wohin die Haut gehört, verbinden sie sich, die Haut wird dadurch gegerbt; sie schmecken nicht sauer, sondern zusammenziehend, und man bemerkt, wenn man sie z. B. auf ein durchschnittenes Blutgefäß bringt, eine Verengung desselben; sie sind in Wasser leicht löslich. Sie werden in den Pflanzen unter Vermittelung der organischen Kraft gebildet; beim Zutritt der Luft erleiden sie sowohl außerhalb der Pflanze, als auch, wenn sie in der Pflanze nicht vor der Luft geschützt sind, noch in derselben durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung, und Substanzen werden gebildet, welche nach Verschiedenheit der Gerbsäure verschieden sind. Diese Substanzen sind die besten Anhaltspunkte, um die Gerbsäuren von einander zu unterscheiden; so giebt die Eichengerbsäure Gallussäure, die Chinagerbsäure Chinarothe.

615. Eichengerbsäure. Unter den Gerbsäuren Eichengerbsäure. Vorkommen. ist die Eichengerbsäure die merkwürdigste und wichtigste; sie wird am leichtesten aus den Galläpfeln, welche davon 35 bis 40 p. C. enthalten, dargestellt. Sie findet sich in

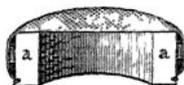
großer Menge in der weißen inneren Rinde der Eichen und der Rostkastanien; außerdem ist sie sehr verbreitet, sie kommt in der Rinde und den Blättern der meisten Bäume, in der Fruchthülle verschiedener Hülsenfrüchte und Beeren, ferner in unreifen Früchten vor. In der Gerberei und Färberei wird außer Galläpfeln und Eichenrinde ein Pulver, welches aus den zerkleinerten Blättern und jungen Zweigen von *Rhus coriaria* besteht, und unter dem Namen: *Sumac*, bekannt ist, häufig angewandt; es enthält an 16 p. C. Gerbsäure, und außerdem noch viele andere gerbsäurehaltende Substanzen. Die Eichengerbsäure aus den Galläpfeln ist genau untersucht; die Eichengerbsäure aus den übrigen Pflanzen verdient aber noch ein gründlicheres Studium.

Darstellung
der Eichengerbsäure.

616. Die Darstellung der reinen Eichengerbsäure aus den Galläpfeln beruht darauf, daß, wenn man reine Gerbsäure mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether übergießt, die Gerbsäure sich im Wasser desselben auflöst, in welcher Auflösung zugleich etwas Aether zurückbleibt; diese wässrige Auflösung trennt sich als eine dickflüssige Schicht von dem Aether. Wenn man daher sehr fein gestofsene Galläpfel, in deren Zellen und Gefäße die Auflösung der Gerbsäure, womit sie vorher gefüllt waren, eingetrocknet ist, mit wasserhaltigem Aether übergießt, so findet derselbe Prozeß statt. Um nun diese Flüssigkeit aus dem Pulver zu gewinnen, unterwirft man es der Filtration. Sehr zweckmäßig nimmt man diese Operation in einem Scheidetrichter, oder einem ähnlichen Gefäß *A* vor; in das untere Ende *d* steckt man etwas Baumwolle, füllt das Gefäß bis etwas über die Hälfte mit dem Pulver, gießt dann Aether darüber, und verschließt es lose mit einem Kork. Das Gefäß *A* steht in einer Flasche *B*, in welche die Flüssig-



keit hineintröpfelt. Am bequemsten wendet man einen Cylinder an, in welchen man unten ein Loch bohrt; in dieses Loch steckt man einen Kork *a* mit einem Rohr. Auf den Boden des Cylinders drückt man eine mit Kork *l* umfütterte runde Holzscheibe *a*, welche inwendig ein großes rundes Loch hat und mit Leinwand überspannt wird. In den Cylinder schüttet man das Pulver, verschließt das Rohr unten mit einem Kork, gießt das Gefäß voll mit Aether, bedeckt es mit einem Glase, und läßt es so lange stehen, bis die Auflösung des Gerbstoffs statt gefunden hat, dann nimmt man den Kork aus dem Rohre unten weg; die Flüssigkeit tröpfelt alsdann allmählig in das



Gefäß *b*, indem der oberhalb der Flüssigkeit stehende Aether die untere Auflösung verdrängt. Die Flüssigkeit, welche man so erhält, besteht aus zwei Schichten, wovon die untere eine sehr concentrirte Auflösung von reiner Gerbsäure und Aether in Wasser ist; man spült sie einige Male mit Aether ab, und läßt sie an einem warmen Orte, oder unter der Glocke der Luftpumpe eindampfen. Unter der Glocke der Luftpumpe bläht sich diese Auflösung stark auf, indem insbesondere Aetherdämpfe entweichen.

617. Die Eichengerbsäure, auf diese Weise bereitet, Eigenschaften. ist eine weiße Masse, welche man nicht krystallisirt erhalten kann; sie ist geruchlos, sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol und Aether. Eine concentrirte Auflösung derselben wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphor- und Arseniksäure gefällt, jedoch nicht von Essigsäure, Weinsteinsäure und mehreren anderen Säuren. Die Verbindung der Gerbsäure mit Schwefelsäure ist in Wasser löslich, aber in einer Schwefelsäure

von einer gewissen Concentration unlöslich. Sie röthet Lackmuspapier, treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Alkalien aus, und fällt die Auflösung der meisten Metallsalze, indem sich ein gerbsaures Salz bildet; Eisen-oxydulsalze trübt sie nicht, Eisenoxydsalze fällt sie dunkelblau. Legt man ein durch Kalk enthaartes Stückchen Haut in eine Auflösung von Gerbsäure hinein, und läßt es eine Zeit lang damit stehen, so entzieht es der Auflösung die Gerbsäure vollständig; war Gallussäure gegenwärtig, so bleibt diese zurück. Mit Salpetersäure erhitzt, wird die Gerbsäure zersetzt, und es bildet sich Oxalsäure.

Zusammen-
setzung.

618. Die an Bleioxyd und Eisenoxyd gebundene Gerbsäure besteht, wenn das Salz bei 120° getrocknet wird, aus

18 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas, 12 M. Sauerstoffgas.

In diesen Salzen, welche erhalten werden, wenn man das Metallsalz zur Gerbsäureauflösung gießt, verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 12.

Das neutrale gerbsaure Ammoniak, so wie das Kalisalz, sind schwer löslich; das Natronsalz ist leichter löslich.

Bereitung
der
gewöhnlichen
Dinte.

619. Bei den leimgebenden Geweben werde ich auf das Gerben, und beim Färben auf das gerbsaure Eisenoxyd zurückkommen. In einer guten Dinte ist gerbsaures Eisenoxyd, Gummi und schwefelsaure Gerbsäure enthalten. Man bereitet sie, indem man auf 1½ Th. Galläpfel bester Sorte 1 Th. Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), 2 Th. Gummi und 20 Th. Wasser nimmt. Die gestofsenen Galläpfel kocht man 3 Stunden mit 15 Th. Wasser; was an Wasser verdampft, setzt man wieder hinzu. Die Auflösung läßt man stehen, bis sich das Unaufgelöste zu Boden gesetzt hat, dann gießt man das Klare ab, und den Bodensatz schüttet man auf ein Filtrum. Zu dieser Flüssigkeit setzt man das Gummi hinzu, welches man in lauwarmem Wasser aufgelöst hat, und rührt sie um; dann löst man den Eisenvitriol auf, und setzt ihn gleichfalls hin-

hinzu. Die Flüssigkeit setzt man der Luft in offenen Gefäßen aus, z. B. in Tonnen, aus welchen man den einen Boden weggenommen hat, und rührt sie häufig um, damit der Sauerstoff der Luft das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydiren kann. Die Farbe der Flüssigkeit ist zuerst braun; nach und nach wird die blauschwarze Farbe vorherrschend und intensiver. Von Zeit zu Zeit untersucht man die Flüssigkeit; hat man die gewünschte Nuance erhalten, so läßt man sie ruhig stehen, und füllt sie alsdann auf Flaschen, welche man sorgfältig verkorkt, damit die Luft keinen Zutritt hat. Es ist besser, mit einer blassen Dinte zu schreiben, welche nachher auf dem Papier schwarz wird, da sie leicht aus der Feder fließt.

620. Gallussäure. Eine Auflösung von Gerbsäure verändert sich beim Ausschluß der Luft durchaus nicht; hat die Luft Zutritt, so verliert sie bald ihre Durchsichtigkeit, und ein grauer Ansatz bildet sich, welcher fast ganz aus Gallussäure besteht. Bringt man in einer Glocke über Quecksilber Sauerstoffgas und eine Auflösung von Gerbsäure zusammen, so ändert es sich in eine gleiche Menge Kohlensäure dem Maafse nach um. In den frischen Galläpfeln ist wenig oder keine Gallussäure enthalten; beim Trocknen derselben, und indem sie längere Zeit aufbewahrt werden, bildet sich eine geringe Menge darin. Um Gallussäure zu erhalten, zieht man die zerstoßenen Galläpfel so viel als möglich mit Wasser aus; die Flüssigkeit filtrirt man, und preßt zuletzt die Galläpfel aus. Der Luft ausgesetzt, bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut von Schimmel, welche man von Zeit zu Zeit wegnimmt. Auf dem Boden setzt sich die Gallussäure als graues Pulver, manchmal schon krystallinisch, ab. Dieses Pulver befreit man durch Auspressen von der anhängenden Flüssigkeit, löst es in warmem Wasser auf, und digerirt es mit thierischer Kohle. Filtrirt giebt die Flüssigkeit farblose Krystalle von Gallussäure; löst

Gallussäure.
Bildung.

Darstellung.

man sie in Alkohol oder Aether auf, so erhält man sie daraus in größeren Krystallen, als aus der wässerigen Auflösung. Diese Methode erfordert zwar einige Monate, sie ist aber so leicht ausführbar und so sicher, und die Ausbeute so reichlich, daß sie vor den vielen anderen angegebenen Methoden den Vorzug verdient. Was bei diesem Prozeß vorgeht, ergibt sich aus dem Verhalten der Gerbsäure gegen den Sauerstoff.

Eigenschaften.

621. Die Gallussäure löst sich in ungefähr 3 Theilen kochenden, und in ungefähr 100 Theilen kalten Wassers auf.

Die Auflösung der Gallussäure in Wasser wird beim Zutritt der Luft zersetzt, sie schimmelt, und eine braune Masse sondert sich aus. Chlorgold reducirt sie sogleich, Silbersalze nach einiger Zeit. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt, indem Oxalsäure gebildet wird. In Eisenoxydauflösungen bildet sie einen intensiv blauen Niederschlag, welcher löslicher als die gerbsaure Verbindung ist. Kocht man die Auflösung des Eisensalzes, so entfärbt sie sich, indem Kohlensäure entweicht und Eisenoxydul sich bildet; auch das gerbsaure Eisenoxyd zeigt diese Erscheinung. Die Gallussäure giebt mit der Leimauflösung keinen Niederschlag.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet die Gallussäure leichtlösliche, farblose Salze, welche, der Luft ausgesetzt, Sauerstoff aufnehmen und braun werden, besonders wenn ein Ueberschuß an Basis vorhanden ist. Die Gallussäure bildet mit einer großen Anzahl Metalloxyde in Wasser unlösliche Verbindungen, welche man durch einen Zusatz von Gallussäure zu der Auflösung der Salze dieser Metalloxyde erhalten kann. Gallussaure Baryterde, Kalkerde und Strontianerde kann man, wenn man etwas Säure im Ueberschuß anwendet, krystallinisch erhalten.

Zusammensetzung.

622. Bis 120° erwärmt, giebt die krystallisirte Säure 9,35 p. C. Wasser ab. Diese erwärmte Säure giebt, wenn

sie an Basen gebunden wird, kein Wasser ab; sie besteht aus

7 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas.

In den neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:5. Da die Krystalle aus 7 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas und 6 M. Sauerstoffgas bestehen, so giebt die Gerbsäure ($=18C16H12O$) 4 M. Kohlenstoffgas ab, welche sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbinden, um 2 Atome krystallisirte Gallussäure ($=14C16H12O$) zu bilden.

Wenn man Gallussäure in einem Oelbade erhitzt, so bilden sich, wenn man die Temperatur zwischen 210 bis 215° erhält, nur Kohlensäure und eine neue Säure, die Brenzgallussäure, welche sich sublimirt, und ein kaum wägbarer Rückstand bleibt zurück. Verhalten der Gallussäure bei erhöhter Temperatur.

Steigert man die Temperatur rasch bis 240 und 250°, so entwickelt sich Kohlensäure und Wasser, und in der Retorte bleibt eine schwarze, glänzende, in Wasser unlösliche, geschmacklose Substanz zurück, welche in Kali löslich ist, und die man Melangallsäure genannt hat.

Erhitzt man Gerbstoff bis 210 oder 215°, so bildet sich Kohlensäure, Brenzgallussäure und Wasser, und Melangallsäure bleibt zurück.

623. Brenzgallussäure. Die sublimirte Säure bildet weiße Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, und sich in Aether und Alkohol gleichfalls auflösen. Sie röthet kaum Lackmuspapier, schmilzt bei 125°, kocht bei 210°; bei 250° zersetzt sie sich, giebt Wasser und Melangallsäure. Brenzgallussäure.
Eigenschaften

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind leicht löslich; das Kalisalz kann man in Krystallen erhalten. Schwefelsaures Eisenoxyd wird durch die Säure sogleich zu Oxydul reducirt, indem die Auflösung sich schön roth färbt; Kohlensäure bildet sich nicht dabei. Durch ein brenzgallussaures Salz wird die Eisenoxydauflösung in-

tensiv blau gefärbt, und ein Niederschlag von derselben Farbe bildet sich.

Zusammen-
setzung.

Die sublimirte Säure besteht aus

6 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff der Säure in den Salzen wie 1:3. Sie hat sich also gebildet, indem aus 1 Atom erwärmter Gallussäure sich 1 Atom Kohlensäure ausschied ($=7C6H5O - 1C2O$).

Melangall-
säure.

624. Melangallsäure. Aus dem melangallsauren Kali, dessen Darstellung ich so eben angeführt habe, kann man die Säure durch eine stärkere Säure in schwarzen Flocken ausscheiden; sie treibt aus dem kohlsauren Natron und Kali die Kohlensäure aus.

Das melangallsaure Kali reagirt neutral; es bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von Bleioxyd, Magnesia, Kupferoxyd u. a. m.

Zusammen-
setzung.

An Silberoxyd gebunden, besteht die Säure aus

12 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas,

die freie Säure dagegen aus

12 M. Kohlenstoffgas, 8 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Sie bildet sich demnach, indem 2 At. Gallussäure 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser abgeben ($=14C12H10O - 2C4O - 4H2O$).

Ellaysäure.

625. Ellaysäure. Diese Säure bildet sich, wenn man einen Galläpfelaufgufs der Luft aussetzt; zieht man den Rückstand mit kochendem Wasser aus, so löst sich die Gallussäure auf. Den Rückstand löst man in Kali auf; aus dieser Auflösung fällt man die Ellaysäure als einen pulverförmigen, gelblichweißen Körper. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; wird sie der Destillation unterworfen, so sublimiren sich gelbe Krystalle, und Kohle bleibt zurück.

Sie verliert, bei 120° getrocknet, 11,7 p. C. Wasser; die erhitzte Säure besteht aus

7 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Die Säure ist vor dem Erwärmen ($=7C6H5O$)

ganz so zusammengesetzt, wie die an Basen gebundene Gallussäure. Auch ist es einmal gelungen, sie in Gallussäure umzuändern, indem sie mit Kali verbunden wurde; unter welchen Umständen dieses statt findet, hat sich jedoch nicht näher ermitteln lassen.

626. Chinagerbsäure. Sie kommt in den verschiedenen Chinarinden, und zwar zum Theil mit Chinin und Cinchonin verbunden, vor. Um sie rein zu erhalten, zieht man mit Wasser, wozu man 1 bis 2 p. C. Säure hinzusetzt, bei 60° die gepulverte Chinarinde aus, versetzt die Auflösung mit Magnesia im Ueberschufs, löst den ausgewaschenen Niederschlag, welcher Chinin, Cinchonin, Magnesia und Gerbsäure enthält, in Essigsäure auf, fällt die Auflösung mit Bleiessig, und zerlegt den ausgewaschenen Niederschlag, welcher gerbsaures Bleioxyd ist, mit Schwefelwasserstoff. Unter der Luftpumpe abgedampft, erhält man sie als eine hellgelbe Masse; man kann sie nicht krystallisirt erhalten. Sie löst sich in Alkohol und Aether, und sehr leicht in Wasser; aus der Chinarinde kann man sie nicht mit Aether ausziehen.

Chinagerbsäure.

Der Luft ausgesetzt, absorbirt sie rasch Sauerstoff, und wird nach und nach rothbraun; dampft man sie ein, so bleibt, wenn man den Rückstand in Wasser auflöst, eine rothbraune Substanz, Chinaroth, zurück, welche etwas in Wasser löslich ist; mehrere Male abgedampft und aufgelöst, verwandelt sich die Chinagerbsäure ganz in diese Substanz. Diese Substanz wird von Kali leicht aufgelöst; die Auflösung ist dunkelroth gefärbt. In der Chinarinde kommt dieser Körper gleichfalls vor, unstreitig durch Einwirkung der Luft auf die Chinagerbsäure, welche durch den organischen Prozeß in der Pflanze sich bildet; sie läßt sich durch Ammoniak daraus ausziehen. In ihren Verbindungen mit Basen ist die Chinagerbsäure der Eichengerbsäure sehr ähnlich.

Chinaroth.

627. Catechugerbsäure. Das wässerige eingetrocknete Extract aus dem Holze von *Acacia Catechu*,

Catechu.

welches unter dem Namen *Catechu* im Handel vorkommt, enthält zwei Säuren und eine braune Substanz, welche durch Zersetzung der Gerbsäure gebildet worden ist.

Catechugerbs-
säure.

Wenn man fein gepulvertes Catechu auf dieselbe Weise, wie die Galläpfel, mit Aether auszieht, so erhält man eine Auflösung der Catechugerbsäure in Aether, aus welcher man sie durch Verdampfen des Aethers im luftleeren Raume als eine sehr wenig gelblich gefärbte Masse erhält. Eine verdünnte Auflösung derselben der Luft ausgesetzt, färbt sich bald roth; abgedampft und wieder aufgelöst, bleibt ein Rückstand zurück, der Substanz ähnlich, welche zurückbleibt, wenn man Catechu mit heißem Wasser auszieht. Die Säure besteht aus

18 M. Kohlenstoffgas, 18 M. Wasserstoffgas, 8 M. Sauerstoffgas.

Mit Kali giebt sie keine in Wasser schwerlösliche Verbindungen, der Luft ausgesetzt keine Gallussäure und keine Catechusäure; Eisenoxydsalze werden graugrün dadurch gefällt.

Catechusäure.

628. Catechusäure (Tanningensäure). Wenn man die Catechugerbsäure mit kaltem Wasser so viel als möglich aus dem Catechu ausgezogen hat, und den Rückstand mit heißem Wasser kocht, so löst sich die Catechusäure darin auf und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Um sie rein zu erhalten, kann man zuerst diese Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd, so lange der gefärbte Niederschlag sich bildet, fällen; diesen trennt man durch Filtration, fällt dann die Auflösung mit dem Bleisalz vollständig, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, und zieht die Säure durch eine große Menge Wasser von 80° aus. Man erhält sie alsdann in weißen glänzenden Schuppen; sie bedarf zu ihrer Auflösung mehr als 1000 Th. kalten Wassers, dagegen nur 3—4 Th. kochenden. Die heiße Auflösung erstarrt beim Erkalten; in Alkohol ist sie leicht löslich, in warmem Aether sehr wenig. Sie fällt die Leimauflösung nicht, bringt aber eine grüne Farbe mit Eisenoxydsalzen hervor. Ihre wässrige Auflösung oxydirt sich schnell an der Luft,

wobei eine neue rothgefärbte Säure, die Rubinsäure (an Silberoxyd gebunden = $18C12H9O$), entsteht; die Catechusäure (= $15C12H6O$) an Bleioxyd oder Silberoxyd gebunden, giebt 1 At. Wasser (= $2HO$) ab. Rubinsäure.

Die Catechusäure ist eine schwache Säure, sie treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Alkalien nicht aus; die catechusauren Alkalien zersetzen sich in ihrer wässrigen Auflösung rasch an der Luft, indem sie zuerst roth und zuletzt schwarz werden. Aus dieser Auflösung kann man durch Säure die neu gebildete Säure, Japonsäure ($12C10H5O$), in schwarzen voluminösen Flocken ausscheiden, welche, an Basen gebunden, 1 At. Wasser abgiebt; der Luft ausgesetzt, oxydirt sich in der Wärme Rubinsäure zu Japonsäure. Japonsäure.

629. Kino ist ein dem Catechu ähnliches eingetrocknetes Extract, dessen Hauptbestandtheile Gerbsäure und durch Luft veränderte Gerbsäure sind. Diese Gerbsäure wird durch Säuren gefällt, fällt Eisenoxydsalze grün, und bringt keine Fällung im weinsauren Antimonoxyd-Kali, welches durch Chinagerbsäure gefällt wird, hervor; sie verändert sich an der Luft. Gerbsäure des Kino,

630. Wenn man die frische Rinde von Tannen und Fichten mit Wasser auszieht, so kann man mit essigsaurem Bleioxyd aus der Auflösung gerbsaures Bleioxyd fällen, durch dessen Zersetzung man eine farblose Gerbsäure, welche der Chinagerbsäure gleicht, aber weinsaures Antimonoxyd-Kali nicht fällt, erhält. Die Auflösung dieser Gerbsäure wird durch die Luft zersetzt. der Tannen- und Fichtenrinde.

37. Humussäure. 38. Humus.

631. Durch die Umstände, unter welchen die Humussäure und der Humus sich bilden, und durch die wichtige Rolle, welche sie bei der Entwicklung der Pflanzen spielen, sind diese beiden Substanzen in vielfacher Beziehung von grossem Interesse; jedoch sind sie erst in der letzten Zeit zwar gründlich, aber noch nicht vollständig studirt worden, und noch jetzt beschäftigen sich so

ausgezeichnete Chemiker mit diesem Gegenstande, dafs zu erwarten steht, dafs ich späterhin das, was ich jetzt noch als mangelhaft übergehen mufs, vollständig werde als Nachtrag anführen können.

Bildung
von
Humussäure
und Humus,
durch
Zersetzung
vegetabilischer
Substanzen,
vermittelt
Saure,

632. Humussäure und Humus bilden sich durch Zersetzung einer großen Anzahl der verbreitetsten chemischen Verbindungen des Pflanzenreiches; sie bilden sich, wenn man Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und viele andere Säuren auf Traubenzucker, oder überhaupt auf diejenigen Substanzen, welche durch Kochen mit verdünnter Säure in Traubenzucker umgeändert werden, also auf Amidon, Gummi, Rohrzucker u. s. w., bei einer erhöhten Temperatur ohne Luftzutritt einwirken läßt. Die Säure verändert sich dabei nicht, und die Substanz wird, wenn die Wirkung lange genug gedauert hat, vollständig in diese Körper umgeändert, und wenn man die Operation früher unterbricht, so findet man neben diesen beiden Substanzen nur unzersetzten Zucker und die Säure. Auf ähnliche Weise also, wie durch Kochen Amidon vermittelst verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker umgeändert wird, wird dieser in Humussäure und Humus verändert. Die Säure wirkt wie eine Contactsubstanz.

wenn Getreide
lange an
einem feuchten
Orte liegt,

633. Dieselben Substanzen haben sich in einem Getreide, welches in einem feuchten, verschütteten Gewölbe mehrere Jahrhunderte lang gelegen hatte, gebildet, indem das Amidon und die anderen Bestandtheile des Saamens sich zersetzten. Dieselben Substanzen erzeugen sich, wenn abgestorbene Pflanzentheile an einem feuchten Orte unter der Erdoberfläche mit Erde gemengt, oder in Misthaufen eine Zeit lang liegen; es tritt dann ein Gährungsprozeß ein, wodurch sie gebildet werden. Mit der richtigen Ansicht von der Bildung dieser Substanz und ihren Eigenschaften hängt die Theorie einer der wesentlichsten Zweige des Landbaues, die Düngerbereitung, zusammen. Sie kommt im Torf vor, und in ähnlichen Bildungen der Erdoberfläche; sie ist ein wesentlicher Be-

im fruchtbaren
Boden, im
Mist,

standtheil des fruchtbaren Bodens. Die Humussäure erzeugt sich außerdem, wenn man Sägespäne mit einer concentrirten Auflösung von einer gleichen Gewichtsmenge Kali so lange erhitzt, bis die Masse eine Flüssigkeit bildet; gießt man Wasser darauf, so ist fast alles Holz mit dem Kali eine in Wasser lösliche Verbindung eingegangen, aus welcher Säuren die Humussäure fallen. Auch aus dem Rufs kann man mit Alkalien Humussäure ausziehen.

vermittelt
Kali,

634. Am reinsten gewinnt man die Humussäure, wenn man 10 Th. Zucker mit 30 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure eine Stunde kocht. Den Schaum, der dabei entsteht, und welcher Humussäure und Humus ist, nimmt man von Zeit zu Zeit mit einem Schaumlöffel weg, und das verdampfte Wasser ersetzt man durch neues. Humussäure und Humus übergießt man mit Ammoniak; die Humussäure löst sich auf, und wird rein durch Säuren aus dieser Auflösung gefällt. Die Humussäure ist, frisch gefällt, in 2500 Th. Wassers löslich; die Auflösung ist braun. In heißem Wasser und in Alkohol ist sie etwas löslicher. Sie röthet das Lackmuspapier. Getrocknet ist sie schwarz, brüchig, ohne Geruch, und fast geschmacklos.

von reiner
Humussäure,

635. Kocht man Humussäure längere Zeit mit Wasser, so ändert sie sich in Humus um, und wird nicht mehr von Ammoniak aufgelöst.

von Humus.

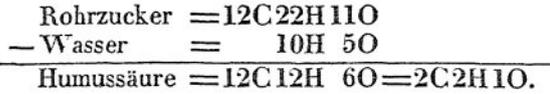
636. Humussäure, welche mit Kupferoxyd und Silberoxyd verbunden wurde, so wie Humus, geben, nachdem sie bis 120° getrocknet waren, mit Kupferoxyd verbrannt, genau dieselbe Zusammensetzung; sie bestehen aus

Zusammensetzung beider
Substanzen.

2 M. Kohlenstoffgas, 2 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas.

Humus und Humussäure sind demnach isomerische Substanzen, und würden sich gegen einander wie vegetabilische Gallerte und Gallertsäure (s. 605.) verhalten. Aus der Analyse folgt, daß die Umänderung des Rohr- und Traubenzuckers und der vegetabilischen Holzfaser in diese Substanzen bloß dadurch statt findet, daß sich Wasser aus-

scheidet; indem in diesen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß, um Wasser zu bilden, enthalten sind:



Nicht unwahrscheinlich ist es, daß der Absatz, welcher sich in vielen vegetabilischen Extracten, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, in der Auflösung verschiedene Gerbsäuren bildet, Humussäure ist. Welche Produkte sich bilden, wenn Brenzgallussäure, wovon 100 Th. 39 Th., und Gallussäure, wovon 100 Th. 29 Th. Sauerstoff absorbiren, wenn man die Ammoniaksalze mit Sauerstoffgas in Berührung bringt, ist noch nicht vollständig ermittelt. Humussäure und Brenzgallussäure haben gleiche Zusammensetzung. Möglich wäre es, daß durch Absorption von Sauerstoff die Brenzgallussäure in Humussäure und in eine andere Säure, z. B. in Ameisensäure, sich umändert, indem sie eben so viel Sauerstoff aufnimmt, als sie enthält ($6\text{C} 6\text{H} 3\text{O} + 3\text{O} = 3\text{C} 3\text{H} 4\frac{1}{2}\text{O}$ und $3\text{C} 3\text{H} 1\frac{1}{2}\text{O}$); in diesem Falle würde sich keine Kohlensäure bei der Zersetzung der Brenzgallussäure bilden, wie es auch durch den Versuch sich ergibt, bei der Gallussäure aber Kohlensäure.

Mit Humussäure kann sich zugleich Ameisensäure bilden.

637. Wenn Zucker beim Zutritt der atmosphärischen Luft vermittelst Säuren in Humussäure umgeändert wird, so findet, je nachdem mehr oder weniger Sauerstoff zur Flüssigkeit hinzukömmt, die Bildung einer größeren oder geringeren Menge Ameisensäure statt, so daß in diesem Falle derselbe Zersetzungsprozeß statt findet, als wenn man Braunstein und Schwefelsäure anwendet, und der Braunstein Sauerstoff abgibt (s. 571.).

Humussaure Salze.

638. Humussaures Kali erhält man, indem man eine Auflösung von Kali auf einen Ueberschuß von Humussäure bei einer erhöhten Temperatur einwirken läßt. Die Auflösung reagirt nicht mehr alkalisch; abgedampft bildet

sie eine schwarze Masse von glänzendem Bruch, welche sich in Wasser wieder auflöst. Die Humussäure treibt bei der gewöhnlichen Temperatur die Kohlensäure aus den kohlensuren Alkalien nicht aus. Löst sie sich in einer Auflösung derselben auf, so bilden sich doppelt kohlensaure und humussaure Alkalien: kocht man Humussäure in Ueberschuß damit, so wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben. Eine Auflösung von humussaurem Kali absorbiert Sauerstoff aus der Luft. Die Erdarten und Metalloxyde bilden mit der Humussäure unlösliche oder sehr wenig lösliche Verbindungen, welche man erhält, indem man die Salze derselben mit humussaurem Kali fällt. Humussaure Kalkerde ist in 2000 Th., humussaure Magnesia in 160 Th. Wassers löslich; beide sind in kohlensau-rem Ammoniak löslich. In den humus-sauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 15; 1 Atom Humussäure besteht demnach aus 30 Atomen Kohlenstoff, 30 Atomen Wasserstoff und 15 Atomen Sauerstoff.

639. Da diese Säure beim Verfaulen vegetabilischer Substanzen sich bildet und eine sehr schwache Säure ist, so hat sie auch den Namen Moder erhalten. Ulmsäure hat man sie genannt, weil sie in einer Exsudation der Ulme gefunden wurde; auch den Humus hat man Ulm genannt, um damit seine Beziehung zur Ulminsäure anzudeuten. Der Humus wird gewöhnlich mit dem Namen Humuskohle bezeichnet.

Verschiedene
Namen der
Humussäure.

640. Welche Prozesse statt finden, indem Kalkhydrat, kohlensaure Kalkerde, Asche, Gyps, auf einen Boden einwirken, welcher Humus und vegetabilische Substanzen enthält, werde ich in der organischen Chemie anzuführen haben. Die Erfahrung zeigt, daß, indem diese Substanzen den Wachstum der Pflanzen befördern, in demselben Verhältnisse Humussäure und Humus im Boden abnehmen; daß ferner, wenn keine humus-sauren Salze, Humussäure oder Humus im Boden enthalten sind,

Die Humus-
säure ist für
den Wach-
sthum der
Pflanzen
wichtig.

die Pflanzen verkümmern, und häufig nicht bis zur Entwicklung der Frucht gelangen. Hieraus folgt offenbar, daß die humussaurer Salze, deren Löslichkeit zwar nur geringe ist, die aber viel Humussäure enthalten, diese den Wurzeln der Pflanzen zuführt.

39. Camphersäure. 40. Korksäure.

Darstellung
der Campher-
und Kork-
säure.

641. Man erhält die Camphersäure, wenn man Campher, und die Korksäure, wenn man Kork mit Salpetersäure in einer Retorte erwärmt und oxydirt; die Salpetersäure, welche unzersetzt in die Vorlage übergeht, gießt man mehrere Male wieder in die Retorte zurück. Wenn man statt Kork die Rinde irgend eines Baumes, altes Linnen oder Papier anwendet, so erhält man gleichfalls Korksäure. Die Camphersäure krystallisirt beim Erkalten aus der sauren Flüssigkeit heraus. Diese Säuren sind nur wenig in kaltem Wasser löslich, die Campher- und die Korksäure in etwas weniger als 100 Th. Ein Theil kochendes Wasser löst jedoch ein Achtel Camphersäure und die Hälfte seines Gewichtes Korksäure; in kochendem Alkohol sind beide leicht löslich. Die Camphersäure schmilzt bei $62^{\circ},5$, die Korksäure bei 124° ; beim Erkalten erstarren beide zu einer krystallinischen Masse. Die Korksäure destillirt, bis jenseits 124° erhitzt, unverändert über. Die an Basen gebundene Korksäure besteht aus

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

8 M. Kohlenstoffgas, 12 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Die Krystalle der geschmolzenen oder sublimirten Säure bestehen aus

8 M. Kohlenstoffgas, 14 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Die Camphersäure besteht aus

10 M. Kohlenstoffgas, 15 M. Wasserstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas.

Obgleich sowohl die Campher- und Korksäure, als auch ihre Salze weitläufig und genau untersucht worden sind, so bieten sie dessen ungeachtet keine Thatsachen dar, welche hier besonders zu berücksichtigen wären.

An diese Säuren schließt sich eine, oder vielleicht auch mehrere Säuren an, welche man erhält, wenn man verschiedene Talg- oder Fettarten, oder auch mehrere Säuren und Verbindungen, welche bei der Seifenbildung sich erzeugen, mit Salpetersäure oxydirt. Es entstehen dadurch krystallinische Blättchen, welche schwach erhitzt schmelzen, stärker erhitzt sich sublimiren und einen stark sauren Geschmack besitzen.

41. Valeriansäure.

642. Das flüchtige Oel, welches man durch Destillation der Baldrianwurzel mittelst Wasserdampf gewinnt, enthält eine eigenthümliche Säure, welche man vom Oele, indem man sie mit Magnesia sättigt und das Oel abdestillirt, trennt; auch die wässerige Flüssigkeit, welche mit dem Oele übergeht, enthält etwas Säure, die man an Natron binden kann. Die valeriansauren Salze versetzt man mit Schwefelsäure, und destillirt die Valeriansäure ab, welche bei 132° kocht. Vom Wasser, welches mit übergeht, kann man sie am besten durch Destillation trennen, indem man die Vorlage, wenn die Valeriansäure anfängt überzugehen, wechselt. Sie löst 20 p. C. Wasser auf, und 1 Th. der Säure wird von 20 Th. Wasser aufgelöst; sie bildet eine farblose, öartige Flüssigkeit, von einem eigenthümlichen, dem der Baldrianwurzel ähnlichen Geruch; durch Schwefelsäure wird sie zerlegt, durch rauchende Salpetersäure jedoch, selbst wenn sie damit destillirt wird, nicht verändert.

Die Valeriansäure, wenn sie an Basen gebunden wird, besteht aus Zusammensetzung.

10 M. Kohlenstoffgas, 18 M. Wasserstoffgas, 3 M. Sauerstoffgas.

Die ölichte Säure enthält Wasser, und besteht aus

10 M. Kohlenstoffgas, 20 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

Von den stärkeren Säuren, selbst von der Essigsäure, wird die Valeriansäure aus ihren Salzen ausgeschieden; die Kohlensäure dagegen wird von ihr ausgetrie-

ben. Mit der Kalkerde, Baryterde, Strontianerde, Magnesia, mit dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, dem Manganoxydul und mehreren anderen Basen kann man die Valeriansäure zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen; das Bleisalz ist in Wasser leicht, das Silbersalz nur wenig löslich.

42. Rocellsäure.

Rocellsäure. 643. Man erhält die Rocellsäure, wenn man *Rocella tinctoria* mit Ammoniak auszieht, die Flüssigkeit mit salzsaurem Kalk fällt, und den Niederschlag, nachdem man ihn ausgewaschen hat, durch Salzsäure zerlegt, wobei die Rocellsäure, welche unlöslich in Wasser ist, zurückbleibt; durch Auflösen in Aether wird sie gereinigt. Diese Säure ist selbst in kochendem Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether dagegen leicht löslich; beim Erkalten dieser Auflösungen scheidet sie sich krystallinisch aus. Sie schmilzt bei 122° , und ihre geistige Auflösung reagirt sauer; am meisten nähert sie sich in ihren Eigenschaften der Stearin- oder Margarinsäure.

Zusammen-
setzung.

Sie besteht aus

16 M. Kohlenstoffgas, 32 M. Wasserstoffgas, 4 M. Sauerstoffgas.

43. Talgsäure. 44. Margarinsäure. 45. Oelsäure. 46. Buttersäure. 47. Capronsäure. 48. Caprinsäure. 49. Delphinsäure. 50. Hircinsäure. 51. Sabadillsäure. 52. Crotonsäure. 53. Ricintalgsäure. 54. Ricinölsäure. 55. Ricinsäure. 56. Elaidinsäure. 57. Elaioinsäure. 58. Fettsäure.

Bildung
der fettigen
Säuren,

644. Diese Säuren und eine große Anzahl anderer Säuren, welche ihnen ähnlich und die noch nicht bekannt gemacht worden sind, bilden sich, wenn stärkere Basen, z. B. Kali, Natron, Bleioxyd, auf verseifbare Oele und Fettarten einwirken. In den Pflanzen und Thieren kommen eine große Anzahl chemischer Verbindungen vor,

welche durch diese starken Basen so zersetzt werden, dafs sich bei einigen, oder vielmehr fast bei allen, eine indifferente Substanz, Oelsüfs (Glycerin), bei anderen Aethyl ausscheidet, und eine Seife, welche aus einer Verbindung einer Säure und der angewandten Basis besteht, sich bildet. Bei diesem Prozeß wird Wasser aufgenommen, so dafs er ganz dem ähnlich ist, welcher bei der Einwirkung von Kali auf die zusammengesetzten Aetherarten, z. B. auf Essigäther, statt findet. Ist eine Oel- oder Fettart demnach von einer anderen verschieden, und giebt sie Oelsüfs, so hat man auch auf eine besondere Säure zu schliessen. Bald gelingt es, die Oel- oder Fettart rein darzustellen, und so die Säure rein zu gewinnen; bald kann man, wenn man keine Mittel besitzt, die Oel- oder Fettart darzustellen, für die Säuren Trennungsmittel auffinden. Die Oel- und Fettarten, welche im thierischen Organismus vorkommen, sind besser studirt, und wir kennen sie mithin besser als die, welche wir aus den Pflanzen gewinnen. Aus dem Nierenfett des Schaafes kann man, vermittelst Auflösen in heifsem Aether und Erkalten der Auflösung, eine Fettart in reinem Zustande erhalten, welche bei 60° schmilzt; im Aether bleibt eine andere Fettart aufgelöst, welche bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig ist. Die Fettarten, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest sind, hat man Stearine, und die, welche dabei flüssig sind, Elaïne genannt. Eine Zeit lang schien es nicht unwahrscheinlich, dafs Stearine das feste Fett verschiedener Oel- und Fettarten sei; genauere Untersuchungen haben jetzt jedoch gezeigt, dafs es eine grofse Anzahl verschiedener Fettarten giebt, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest, und andere, welche flüssig sind. Vorläufig ist es daher zweckmäfsig, zum Worte Stearine und Elaïne den Namen des Thieres oder der Pflanze, worin sie vorzugsweise vorkommen, hinzuzusetzen. Aufser dieser Stearine findet sich in grofser Menge im menschlichen Fett eine andere Fettart, wel-

grofse Anzahl derselben,

wie man sie rein erhält,

von anderen zu trennen.

Einige mit Bestimmtheit ermittelte Säuren, animalische,

che man Margarine genannt hat, und außerdem auch noch Elaine. Diese drei Fettarten geben in reinem Zustande Oelsüfs und drei verschiedene Säuren: Stearinsäure, Elaïnsäure und Margarinsäure, welche man durch Auflösungsmittel von einander trennen kann; z. B. die Stearinsäure sehr leicht durch Alkohol, indem sie aus einer heißen gesättigten Auflösung leicht beim Erkalten herauskrystallisirt. Verseift man Butter, so bildet sich Margarinsäure, Elaïnsäure, etwas Stearinsäure und drei flüchtigere Säuren, die Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure und Oelsüfs. Es ist sehr wahrscheinlich, daß jede dieser Säuren aus einer besonderen Fettart entstanden ist; die Butirine, welche die Buttersäure bildet, kann man leicht in der Butter nachweisen. Verseift man Hammeltalg, so erhält man außer Oelsüfs, Stearin- und Elaïnsäure noch eine flüchtigere Säure, die Hircinsäure, welcher das Hircin entsprechen würde. Verseift man Delphinöl, so erhält man Oelzucker, Elaïnsäure und Delphinsäure, welche durch ein besonderes Fett, das mit Elaine zugleich im Delphinöl enthalten ist, sich bildet. Wallrath giebt beim Verseifen Aethyl- und Margarinsäure; Wallrath ist leicht rein und krystallisirt zu erhalten, so daß es also auch offenbar Fette giebt, welche Doppelverbindungen sind. Beim Oelsüfs hat man solche Verbindungen noch nicht entdeckt.

vegetabilische.

Reines Baumöl wird bei -20° noch nicht fest; es scheidet sich auch bei dieser Temperatur kein festes Fett aus. Das Baumöl unterscheidet sich von andern Oelen dadurch, daß es in Berührung mit $\frac{1}{10}$ p. C. salpêtrichter Salpetersäure, die wie eine Contactsubstanz wirkt, fest wird. Diese feste Substanz, so wie das Baumöl, geben eigenthümliche Säuren beim Verseifen. So giebt das Palmöl ein festes Fett, welches man durch Krystallisiren aus der heißen gesättigten Auflösung in Alkohol rein erhalten kann, und ein flüssiges Fett; beide geben eigenthümliche Säuren, wenn sie mit Alkalien behandelt werden. Einige Oele
trock-

trocknen beim Zutritt der Luft ein; diese liefern gleichfalls eigenthümliche Säuren. Das Ricinusöl liefert drei verschiedene Säuren; bei der Destillation der Fettarten bilden sich ebenfalls Säuren, worunter z. B. die Fettsäure sich als eine besondere Säure auszeichnet. Diese Säuren gewinnen an Interesse, wenn sie mit den Oel- und Fettarten abgehandelt werden, und zugleich mit den Seifen, welche sie bilden. Ich werde in einer besonderen Abtheilung auf diesen Gegenstand späterhin zurückkommen, und hoffe, da diese Substanzen von vielen Seiten untersucht werden, ihn alsdann vollständiger als jetzt abhandeln zu können.

645. Was diese Säuren anbetrifft, so ist es sehr wahrscheinlich, wie ich schon früher angeführt habe, daß sie der Benzoësäure und Essigsäure ähnlich zusammengesetzt sind, aus einem Kohlenwasserstoff, welcher entweder mit einer Säure oder mit Sauerstoff verbunden ist; Oelsüß und Aethyl verhalten sich in den Fetten zu diesen Säuren wie Alkohol zu Benzoësäure und Essigsäure in dem Benzoë- und Essigäther. Wenn ein flüssiges Fett mit einem festen vorkommt, so sind sie, so wie die Säuren, welche daraus entstehen, häufig isomer.

b) Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

c) Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

646. Die Säuren, welche zu diesen beiden Abtheilungen gehören, habe ich theils schon mit dem Cyan (s. 260 — 271.) abgehandelt, theils ist ein Theil davon unstreitig, ein anderer wahrscheinlich wie die Benzoësäure zusammengesetzt, und der besseren Uebersicht wegen werde ich sie späterhin mit den ähnlich zusammengesetzten Säuren abhandeln.

Wasserstoffsäuren.

647. Mit denselben Basen, womit sich die Sauerstoffsäuren zu Salzen vereinigen, gehen auch zusammengesetzte Substanzen, welche keinen Sauerstoff enthalten, Verbindungen ein, die man daher mit Recht zu den Säuren zählt. Unter diesen Säuren sind die Wasserstoffsäuren die wichtigsten, und werden am passendsten, da sie in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ganz mit den Sauerstoffsäuren übereinstimmen, hier gleich abgehandelt. Aufser den Wasserstoffverbindungen vereinigen sich noch einige Chlor- und Schwefelmetalle mit Basen, z. B. Schwefel- und Chlorantimon mit Antimonoxyd; diese Verbindungen sind jedoch sehr selten und wenig interessant, so dafs ich sie nur bei den Metallen selbst kurz erwähnen darf.

Anzahl der
Wasserstoff-
säuren.

648. Die Anzahl der Wasserstoffsäuren ist nur sehr geringe; sie zerfallen, so wie die Sauerstoffsäuren, in Wasserstoffsäuren mit einfachem und mit zusammengesetztem Radical. Sieben einfache Körper verbinden sich mit dem Wasserstoff zu Säuren, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen und Tellur; nur der Schwefel verbindet sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasserstoff. Die Tellurwasserstoffsäure werde ich beim Tellur selbst abhandeln. Das zusammengesetzte Radical, womit sich der Wasserstoff verbindet, besteht entweder aus Cyan, oder aus Verbindungen des Cyans mit Schwefel.

Sie verbinden
sich mit in-
differenten
Verbindungen
ihres Radicals.

649. Einige Wasserstoffsäuren vereinigen sich mit anderen Verbindungen ihres Radicals, z. B. Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel und Fluorbor, Cyanwasserstoffsäure mit vielen Cyanmetallen. Diese Verbindun-

gen schmecken sauer und sättigen Basen; sie nehmen jedoch nur so viel davon auf, als die Wasserstoffsäure für sich sättigen würde, so daß sie, wie ich dieses gleich nachher weitläufiger anführen werde, nicht als besondere Säuren zu betrachten sind.

Das Wasser verbindet sich mit der Wasserstoffsäure nicht auf ähnliche Weise, wie mit den Sauerstoffsäuren. Sie können alle für sich existiren; das Wasser scheint sich gegen sie nur als Auflösungsmittel zu verhalten.

650. Mit den Metalloxyden verbinden sich entweder die Wasserstoffsäuren, wenn die Verwandtschaft des Metalles zum Radical der Säure, und die des Sauerstoffs zum Wasserstoff geringer, als die des Metalles zum Sauerstoff und des Radicals zum Wasserstoff ist, zu einem wasserstoffsäuren Salze: so verbindet sich die Chlorwasserstoffsäure mit der Thonerde zu chlorwasserstoffsaurer Thonerde; oder es wird, wenn der entgegengesetzte Fall eintritt, Wasser und ein Chlormetall gebildet. Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure geben Chlorsilber und Wasser. Da in den neutralen wasserstoffsäuren Salzen die Basis so viel Sauerstoff enthält, daß der Wasserstoff der Säure damit Wasser bildet, so kann man aus der Zusammensetzung des Wassers, des Metalloxyds und der Wasserstoffsäure die Zusammensetzung des Salzes, oder bei einer eingetretenen Zersetzung die Zusammensetzung der Verbindung des Metalles mit dem Radical der Wasserstoffsäure, wie ich dieses auch schon früher (s. 83.) angeführt habe, berechnen.

Verhalten der Wasserstoffsäuren gegen Metalloxyde.

I. Chlorwasserstoffsäure.

2 M. Chlorwasserstoffgas = 1 M. Chlorgas + 1 M. Wasserstoffgas.

651. Chlorgas und Wasserstoffgas kann man, wie ich schon früher (s. 70.) angeführt habe, direct mit einander verbinden; man erhält diese Verbindung jedoch am leichtesten, wenn man Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure, welche 18 p. C. Wasser (s. 440.) ent-

Darstellung des gasförmigen Chlorwasserstoffs.

hält, zerlegt. Der Sauerstoff dieses Wassers verbindet sich mit dem Natrium zu Natron, und dieses mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron; das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff und entweicht als Chlorwasserstoffgas. Will man dieses Gas auffangen, so kann man in demselben Apparat, welchen man zur Darstellung des Wasserstoffgases anwendet (s. 18.), die Zersetzung vornehmen. Das Chlornatrium schüttet man in die Flasche, und die Schwefelsäure, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur auf das Chlornatrium wirkt, gießt man durch den Trichter nach. Da das Chlorwasserstoffgas vom Wasser absorbiert wird, so muß man es über Quecksilber auffangen und einen so langen Trichter nehmen, daß die Schwefelsäure, welche man hineingießt, den Druck der Quecksilbersäule im Entbindungsrohre, das etwas unter die Oberfläche des Quecksilbers hinuntergeht, überwinden kann. Das Gas fängt man nicht eher auf, als bis alle Luft aus der Flasche ausgetrieben ist.

Eigenschaften
und Zusam-
mensetzung
derselben.

652. Das Chlorwasserstoffgas ist bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gasförmig; bei einem Druck von 40 Atmosphären bildet es eine farblose Flüssigkeit. Das Chlorwasserstoffgas wird von den Metallen, welche das Wasser zerlegen, gleichfalls zerlegt, z. B. von Eisen, Zink u. s. w., Chlormetalle bilden sich, und 1 M. Chlorwasserstoffgas hinterläßt $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas. Da das Chlorwasserstoffgas aus 1 M. Chlor und 1 M. Wasserstoff (s. 70.) besteht, welche sich zu 2 M. Chlorwasserstoffgas verbinden, so beträgt das specifische Gewicht desselben $1,254 \left(= \frac{2,44 + 0,0688}{2} \right)$; dem Gewichte nach besteht es in 100 Th. aus $97,26 \left(\frac{2,44 \cdot 100}{2,44 + 0,0688} \right)$ Th. Chlor und 2,74 Th. Wasserstoff. Mit den meisten Metalloxyden zersetzt es sich, und Chlormetalle und Wasser werden gebildet. Macht man den Versuch in einem ähnlichen Apparate, wie ich

ihn bei der Reduction des Kupferoxyds (s. 32.) angeführt habe, so kann man das gebildete Wasser abdestilliren und bestimmen. Bei sehr starken Basen, z. B. bei der Baryterde, findet diese Zersetzung unter Feuererscheinung statt; mit der Thonerde und Beryllerde dagegen findet diese Zersetzung nicht statt. Chlorwasserstoffgas und wasserfreie Schwefelsäure geben, durch eine heiße Röhre getrieben, Chlor, Wasser und schweflichte Säure. Das Chlorwasserstoffgas ist farblos, röthet stark das Lackmuspapier und hat einen erstickend sauren Geruch. Mit der Luft in Berührung, bildet es einen starken Rauch, indem es sich mit dem Wasser derselben verdichtet. Bringt man in einen mit Chlorwasserstoffgas gefüllten und über Quecksilber umgestürzten Cylinder nur wenig Wasser, so verschluckt es das Gas sehr schnell; verschließt man eine Flasche, welche mit dem Gase über Quecksilber gefüllt ist, mit dem Finger, und zieht diesen weg, nachdem man die Flasche mit ihrer Oeffnung nach unten in Wasser getaucht hat, so steigt das Wasser in einem Augenblick in die Flasche hinauf und füllt sie, indem es das Chlorwasserstoffgas verdichtet.

653. Die gewöhnliche Salzsäure ist Wasser, welches Chlorwasserstoffgas absorbirt hat. Je niedriger die Temperatur ist, bei welcher man das Gas absorbiren läßt, um so größer ist die Menge, welche das Wasser davon aufnimmt; bei 0° nimmt 1 M. Wasser 464 M. Chlorwasserstoffgas auf, und hat dann ein spezifisches Gewicht von 1,21. Wasser, welches bei der gewöhnlichen Temperatur mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, enthält davon 38,3 p. C., und hat ein spezifisches Gewicht von 1,19. Die Auflösung des Chlorwasserstoffs in Wasser kocht bei einer Temperatur, welche etwas höher als die ist, wobei sie gesättigt ist, indem Chlorwasserstoffgas entweicht. Eine Säure von 1,19 kocht bei 60°. Der Kochpunkt steigt, so wie sich in der Flüssigkeit der Gehalt an Chlorwasserstoff vermindert, bis zu 110°, bei welcher

Verhalten
gegen Wasser.

Eigenschaften
der wässerigen
Säure.

Temperatur sie unverändert übergeht, und ihr specifisches Gewicht beträgt alsdann 1,094, ihr Gehalt an Chlorwasserstoff 19 p. C. Eine Säure, welche weniger Chlorwasserstoff als 19 p. C. enthält, kocht bei einer niedrigeren Temperatur, und indem eine wasserhaltigere Säure fortgeht, steigt der Kochpunkt gleichfalls bis 110°. Eine wässrige Säure, welche bei einer niedrigeren Temperatur als die der Atmosphäre dargestellt worden ist, raucht stark an der Luft, indem sich etwas von dem absorbirten Gase entwickelt, welches manchmal so bedeutend ist, daß der Stöpsel aus der mit der Säure angefüllten Flasche herausgeworfen wird. Eine Tabelle über den Gehalt der wässrigen Chlorwasserstoffsäure von verschiedenem specifischen Gewichte werde ich am Ende dieses Lehrbuches abdrucken lassen.

Verhalten
gegen organi-
sche Sub-
stanzen.

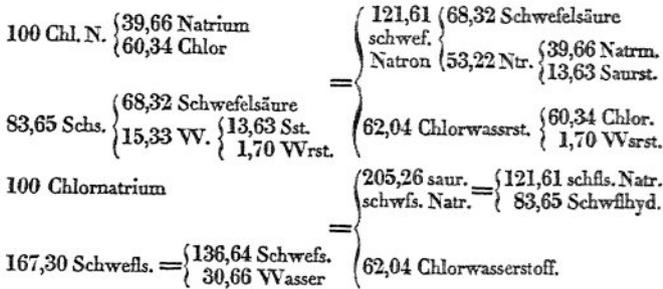
654. Organische Substanzen werden auf ähnliche Weise von der Chlorwasserstoffsäure in ihrer Zusammensetzung verändert, wie von der Schwefelsäure, indem sie sich schwärzen; vegetabilische Substanzen werden stärker davon angegriffen, als thierische. Läßt man einen Tropfen verdünnter Säure auf Leinwand fallen, so ist sie unwirksam; concentrirt man aber die Säure darauf durch Verdampfen, so wird die Stelle, wo der Tropfen fiel, mürbe und zerfällt.

655. Die Chlorwasserstoffsäure, und zwar in Wasser aufgelöst als Salzsäure, gehört zu den wichtigsten Substanzen, welcher man zu chemischen Untersuchungen bedarf; in Künsten und Gewerben wird sie gleichfalls sehr viel angewandt, so daß ich die Darstellung sowohl der reinen als der gewöhnlichen Salzsäure weitläufig anführen muß.

Theorie der
Darstellung
derselben aus
dem Kochsalz.

656. Die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure bietet dadurch, daß das Natron sich, eben so wie das Kali, in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure verbindet, fast eben so mannigfaltige Erscheinungen dar, als die Darstellung der Salpetersäure. Man kann zum Chlor-

natium entweder so viel Schwefelsäure zusetzen, als nöthig ist, um neutrales, oder so viel, als nöthig, um saures schwefelsaures Natron zu bilden; die Zersetzung erfolgt in jedem Fall vollständig, aber unter sehr verschiedenen Umständen.



657. Das saure schwefelsaure Natron verhält sich bei einer erhöhten Temperatur eben so, wie das saure schwefelsaure Kali; es enthält bei einer Temperatur von 178° , bei welcher es schmilzt, noch so viel Wasser, dafs der Sauerstoff des Wassers zu dem der überschüssigen Schwefelsäure wie 1:3, also wie in der concentrirten Schwefelsäure sich verhält. Versucht man durch eine erhöhte Temperatur diese Schwefelsäure auszutreiben, so geht zuerst eine Säure über, welche mehr Wasser als die concentrirte Schwefelsäure enthält, so dafs die später übergehende Säure sich mehr der wasserfreien nähert.

658. Setzt man so viel Schwefelsäure zum Chlornatrium hinzu, dafs dieses sich vollständig in saures schwefelsaures Natron zerlegt, so wird das Chlornatrium, so wie es mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, zersetzt, und die Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich als Gas; man mufs daher die Schwefelsäure nur von Zeit zu Zeit zusetzen, und es bedarf, wenn Schwefelsäure und Chlornatrium in vollständige Berührung mit einander kommen, nur einer geringen Temperaturerhöhung zur vollständigen Austreibung der Chlorwasserstoffsäure. Bei der Art, wie jedoch die Schwefelsäure zu dem Chlorna-

Wenn saures
schwefelsaures
Natron

trium hinzugegossen wird, entsteht keine vollkommene Mischung; um die letzten Quantitäten Chlornatriums zu zersetzen, ist es daher nothwendig, die Masse bis zum Schmelzen des sauren schwefelsauren Natrons, also bis zu 178° zu erhitzen, wodurch alsdann das Chlornatrium und die Schwefelsäure vollständig mit einander in Berührung kommen.

oder neutrales
dabei gebildet
wird.

659. Setzt man dagegen nur so viel Schwefelsäure hinzu, daß bei der Zersetzung des Chlornatriums neutrales schwefelsaures Natron gebildet wird, so wird die erste Hälfte des Chlornatriums eben so zerlegt, als wie bei dem zuerst angeführten Verhältniß; die spätere Zerlegung entsteht alsdann dadurch, daß das Chlornatrium und saures schwefelsaures Natron auf einander einwirken. Bei der gewöhnlichen Temperatur findet zwischen ihnen keine Zersetzung statt; bei einer erhöhten ungefähr in demselben Verhältnisse, wie für sich das erhitze saure schwefelsaure Natron die überschüssige Schwefelsäure abgibt, so daß eine vollständige Zersetzung noch nicht bei der Temperatur, bei welcher die Glasgefäße schmelzen, eingetreten ist. Da die überschüssige Schwefelsäure, welche das schwefelsaure Natron zuletzt abgibt, nicht mehr so viel Wasser enthält, daß das Chlornatrium in Natron und Chlorwasserstoff sich zerlegen kann, so findet alsdann eine ähnliche Zerlegung, wie zwischen der wasserfreien Schwefelsäure und dem Chlornatrium statt; ein Theil der Schwefelsäure wird zersetzt, und es bilden sich schweflichte Säure, Chlor und schwefelsaures Natron.

Das zweckmä-
ßigste Ver-
hältniß.

660. -Am besten kann man diese Zersetzung verfolgen, wenn man Chlornatrium, saures schwefelsaures Natron und Wasser mit einander der Destillation unterwirft; unterwirft man z. B. ein Gemenge von 100 Theilen Chlornatriums, 100 Th. Wassers, 100 Th. schwefelsauren Natrons und 69 Th. Schwefelsäure, welche mit den 100 Th. schwefelsauren Natrons das saure Salz bilden, der Destillation, so geht, indem die Masse bei 106° an-

fängt zu kochen, zuerst Wasser, welches nur sehr schwach sauer ist, über. Wenn der Kochpunkt des Gemenges bis 200° gestiegen ist, beträgt die übergegangene Flüssigkeit 108,3 Th. von 1,056 specifischem Gewichte, worin 11,1 Th. Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, statt dafs die Schwefelsäure, wenn sie sogleich zersetzend auf das Chlornatrium einwirkte, 51,06 Th. Chlorwasserstoffsäure entwickeln sollte. Erhitzt man das Gemenge stärker, so erhält man wässerige Chlorwasserstoffsäure im höchsten Grade der Concentration, und zuletzt gasförmige Chlorwasserstoffsäure.

661. Setzt man zu dem Gemenge aus Schwefelsäure und Kochsalz Wasser hinzu, so werden die Erscheinungen noch zusammengesetzter, indem das Verhalten des Wassers zur Chlorwasserstoffsäure, welches ich schon angeführt habe, hinzukommt. Hat man so viel Schwefelsäure zum Chlornatrium hinzugesetzt, dafs es vollständig in saures schwefelsaures Natron zerlegt wird, und setzt man nur wenig Wasser, etwa eben so viel wie Schwefelsäure, hinzu, so geht zuerst gasförmige Chlorwasserstoffsäure, dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und zuletzt diluirte über. Hat man dagegen nur die Hälfte der Schwefelsäure und eben so viel Wasser angewandt, so geht zuerst gasförmige Säure, und dann wässerige, welche anfänglich sehr concentrirt ist, über; nach und nach nimmt die übergehende Säure an Chlorwasserstoffgehalt so ab, dafs sie nur ein specifisches Gewicht von 1,07 zeigt. Wenn die diluirteste übergegangen ist, so steigt alsdann die Temperatur in der Retorte, die Einwirkung des sauren schwefelsauren Natrons und Chlornatriums auf einander findet statt, die übergehende Säure wird bald sehr concentrirt, und zuletzt entwickelt sich wieder gasförmige Säure.

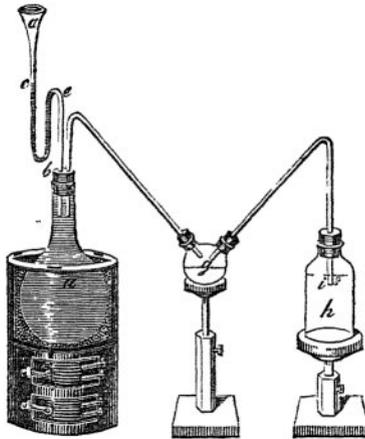
Zur Darstellung einer vollkommen reinen Salzsäure in solcher Menge, wie man sie in chemischen Laboratorien und Apotheken gewöhnlich zu bereiten pflegt, wen-

Zusatz von
verschiedenen
Wassermengen.

Verfahren bei
der Darstellung
der Säure

in chemischen
Laboratorien,

det man einen so großen gläsernen Kolben, oder eine so große Kruke von Steingut an, daß, wenn man sie ungefähr bis zu zwei Drittel mit Kochsalz füllt, 20 Pfund hineingehen; den Kolben oder die Kruke stellt man in



ein Sandbad, welches in einem Ofen steht. Zum Sandbade kann man auch einen eisernen Kessel anwenden, welchen man auf drei Backsteine stellt. Man wählt einen solchen Kolben oder solche Kruke, daß der Hals durch einen Pfropfen von Speckstein *b*, welchen man zu diesem Endzweck abdrehen läßt, so dicht als möglich sich verschließen läßt. Der Specksteinpfropfen muß doppelt durchbohrt werden; in das eine Loch steckt man ein Sicherheitsrohr, in das andere ein Rohr, wodurch das Chlorwasserstoffgas zuerst in eine Vorlage *g*, in welche man etwas Wasser gießt, geleitet wird, und aus dieser geht das Gas durch ein zweites Rohr in die Flasche *h*, worin es durch Wasser condensirt wird. Damit der Specksteinpfropfen vollständig luftdicht schließt, so verkittet man alle Fugen mit einem Kitt, welchen man aus Leinölfirnis und Thon, die sehr sorgfältig durch einander geknetet werden, bereitet; über den Pfropfen kann man außerdem noch Gyps gießen. Die Säure wird von Zeit zu

Zeit auf das Chlornatrium durch das Sicherheitsrohr eingegossen, und wenn nach dem Zusatze von Säure die Gasentwicklung nicht gut mehr von Statten geht, so fängt man an sehr vorsichtig zu feuern. Das Gefäß *h* umgiebt man mit Schnee, Eis oder sehr kaltem Wasser; je niedriger die Temperatur ist, bei welcher das Gas vom Wasser verdichtet wird, um so mehr nimmt es davon auf. Da das Wasser, welches das Gas condensirt, schwerer wird, so läßt man das Entbindungsrohr nur sehr wenig unter die Oberfläche des Wassers treten. Bei der Condensation des Gases entwickelt sich viel Wärme. Man wechselt das Gefäß, wenn die Gasblasen, ohne an Größe abzunehmen, durch die Flüssigkeit in die Höhe steigen. Das Wasser nimmt, wenn es mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt worden ist, ungefähr einen anderthalb Mal größern Raum als vorher ein. Wenn man auf diese Weise, oder auch nach den übrigen gewöhnlichen Methoden, Chlorwasserstoffsäure in gläsernen Gefäßen und in Sandkapsellen darstellt, und auf 100 Th. Chlornatrium 83,76 Th. Schwefelsäure nimmt, so kann man bei der Temperatur, welche man darin erreichen kann, nur zwei Drittel des angewandten Kochsalzes zerlegen. Es ist daher am vortheilhaftesten, statt 83,76 Th. Schwefelsäure 125,63 Th. zu nehmen; nimmt man 167,52 Th. Schwefelsäure, so gewinnt man an Zeit und Brennmaterial.

662. In großen Fabriken stellt man die Salzsäure in Fabriken. entweder in Galeerenöfen, oder, wo Glasgefäße theuer sind und andere für diese Darstellungsmethode ungünstige Umstände eintreten, in eisernen Cylindern dar; die Darstellungsmethoden sind ganz so, wie ich sie schon weitläufig bei der Salpetersäure (s. 418.) beschrieben habe. Bei der Darstellung des schwefelsauren und kohlen-sauren Natrons aus dem Kochsalz werde ich noch einmal auf die der Salzsäure im Großen zurückkommen.

663. Königswasser. Man bezeichnet mit diesem Namen ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure, das Das Königswasser.

die Eigenschaft besitzt, Gold aufzulösen, welches jede dieser Säuren für sich nicht vermag. Setzt man zu 2 Th. Salzsäure 1 Th. Salpetersäure, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet, ohne es sogleich zu bleichen. Erwärmt man dieses Gemenge, so wird es gelb, man bemerkt deutlich einen Chlorgeruch, und eingetauchtes Lackmuspapier wird davon gebleicht; kocht man es, so entwickelt sich so lange Chlor und Stickstoffoxyd, bis eine der Säuren vollständig zersetzt ist. Bringt man Blattgold in die kalte Auflösung, so bewirkt die Verwandtschaft des Goldes zum Chlor augenblicklich die Zersetzung, Chlorgold wird gebildet, und Stickstoffoxyd entwickelt sich. Die Wirkung des Königswassers beruht also darauf, daß der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure der Salpetersäure $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs entzieht, wodurch Chlor, Stickstoffoxyd und Wasser gebildet werden. Dieselben Zersetzungen finden statt, wenn man Kochsalz in Salpetersäure, oder Salpeter in Salzsäure auflöst.

2. Bromwasserstoffsäure.

2 M. Bromwasserstoffgas = 1 M. Bromgas + 1 M. Wasserstoffgas.

Bromwasser-
stoff,

gasförmiger.

664. Die Bromwasserstoffsäure erhält man gasförmig, wenn man Bromphosphor mit etwas Wasser in Berührung bringt, oder Bromkalium mit etwas Schwefelsäure übergießt, wobei sich Bromwasserstoffgas und zugleich Bromgas, welches vom Quecksilber absorbirt wird, entwickelt. In seinen Eigenschaften ist es ganz dem Chlorwasserstoff ähnlich; 1 M. Bromwasserstoffgas giebt $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, wenn es eine Zeit lang mit Kalium in Berührung gewesen ist. Das specifische Gewicht des Gases beträgt 2,731 $\left(\frac{5,3933 + 0,0688}{2}\right)$. Gegen Metalloxyde verhält sich die gasförmige Säure, wie die Chlorwasserstoffsäure; vom Wasser wird sie stark absorbirt. Die wässrige Säure gewinnt man am bequemsten, wenn man

Bromkalium mit einer gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure, welche man mit 16 Th. Wassers verdünnt hat, der Destillation unterwirft, oder Schwefelwasserstoffgas zu Brom treten läßt, welches man mit Wasser übergossen hat; der Schwefel wird ausgeschieden, und das Brom verbindet sich mit dem Wasserstoff. Im concentrirtesten Zustande hat sie ein specifisches Gewicht von 1,29. Von Salpetersäure und anderen Substanzen, in welchen der Sauerstoff durch keine große Verwandtschaft zurückgehalten wird, wird die Bromwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Wasser bildet und Brom ausscheidet.

Verhalten
gegen Wasser.

3. Jodwasserstoffsäure.

2 M. Jodwasserstoffgas = 1 M. Jodgas + 1 M. Wasserstoffgas.

665. Jodwasserstoff kann man weder direct durch Verbindung des Jods mit dem Wasserstoff, noch durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure mit Jodnatrium darstellen; die Jodwasserstoffsäure zerlegt nämlich die Schwefelsäure, Jod scheidet sich aus, und Wasser und schweflichte Säure werden gebildet.

Jodwasserstoff,

666. Jodwasserstoff erhält man in Gasform, wenn man zu Jodphosphor, welchen man durch Zusammenschmelzen von 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor darstellt, nur so viel Wasser hinzusetzt, als zur Zerlegung der Verbindung nöthig ist; es bildet sich alsdann phosphorichte Säure, und Jodwasserstoffgas entweicht. In einem kleinen Kolben, in den man, damit das Wasser nur langsam mit dem Jodphosphor in Berührung kommt, stark angefeuchtete Glasstückchen hineinlegt, kann man diese Zersetzung am bequemsten vornehmen. Das Jodwasserstoffgas kann man weder über Wasser, wovon es absorbiert wird, noch über Quecksilber, welches sich mit dem Jod desselben verbindet, auffangen; man muß es auf ähnliche Weise, wie das Chlor, in einen trockenen Kolben leiten (s. 68.).

gasförmig.

667. Das Jodwasserstoffgas ist dem Chlorwasser-Eigenschaften.

stoffgase sehr ähnlich; es ist farblos und von erstickend saurem Geruch. Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerlegt es sich theilweise in Jod und Wasserstoff; mit Sauerstoff gemengt, zerlegt es sich vollständig, Wasser wird gebildet und Jod ausgeschieden. Alle Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff durch keine große Verwandtschaft gebunden ist, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure und Eisenoxydsalze, zerlegen es auf dieselbe Weise. Metalle, welche damit in Berührung gebracht werden, verbinden sich mit dem Jod, und 1 M. Jodwasserstoffgas hinterläßt $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas. Aus der Gewichtszunahme, welche das Metall erleidet, kann man die Zusammensetzung der Säure finden; Metalloxyde bilden damit Jodmetalle und Wasser, welches man gleichfalls zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säure benutzen kann. Es besteht darnach 1 M. der Säure aus $\frac{1}{2}$ M. Jodgas und $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas; das spec. Gewicht der

Zusammen-
setzung.

Gasart ist daher $\left(\frac{0,0688 + 8,7011}{2}\right)$ 4,3849, und in 100 Th. besteht sie aus 99,22 Th. Jod und 0,78 Th. Wasserstoff. Dieses auffallende Gewichtsverhältniß rührt davon her, daß das Jodgas ein großes spec. Gewicht hat, und das Wasserstoffgas die leichteste Gasart ist.

Wässerige
Jodwasser-
stoffsäure.

668. Eine wässerige Auflösung der Jodwasserstoffsäure erhält man am besten, wenn man Jod mit Wasser in einem Cylinder anrührt und unter fortdauerndem Umrühren, so lange die Flüssigkeit noch etwas braun erscheint, Schwefelwasserstoffgas hineinstreichen läßt. Durch Abdampfen kann man die Auflösung concentriren, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,70 hat; sie kocht dann bei ungefähr 126°. Sie ist farblos, raucht an der Luft und ist an Geschmack und Geruch der concentrirten Salzsäure ähnlich. Sie löst Jod in großer Menge auf, wodurch sie intensiv braun gefärbt wird; der Luft ausgesetzt, zerlegt sie sich, Wasser wird gebildet, und das ausgeschiedene Jod löst sich in dem noch unzersetzten

Theile der Jodwasserstoffsäure auf. Nimmt die Menge des ausgeschiedenen Jods aber so zu, daß es nicht mehr aufgelöst bleiben kann, so sondert es sich allmählig in schönen und großen Krystallen aus.

669. Jodwasserstoffgas verbindet sich direct mit dem Phosphorwasserstoffgas, wenn man es zu diesem, welches man über Quecksilber aufgefangen hat, leitet; am leichtesten erhält man es in großer Menge, wenn man 60 Grm. Jod und 15 Grm. Phosphor, welchen man mit gröblich gepulvertem Glase, um ihn fein zu vertheilen und eine zu rasche Einwirkung zu vermeiden, mengt, mit 8 bis 9 Grm. Wasser in einer tubulirten Retorte der Destillation unterwirft. Die Retorte verbindet man mit einer weiten tubulirten Vorlage, und diese mit einem Entbindungsrohr, welches in Wasser geleitet wird. Wenn man die Retorte erwärmt, so entweicht Jodwasserstoffgas durch das Glasrohr und wird vom Wasser absorhirt; im Halse der Retorte und in der Vorlage setzt sich die Verbindung in Krystallen an, und Phosphorsäure bleibt in der Retorte zurück. Der Sauerstoff des Wassers verbindet sich also mit dem Phosphor, ein Theil des Wasserstoffs mit dem Jod, und ein anderer mit dem Phosphor; vielleicht ist es möglich, die Operation so zu leiten, daß nur Phosphorsäure und die Verbindung entsteht. Diese Verbindung, welche sehr flüchtig ist, wird noch einmal in einem Kolben bei gelinder Wärme sublimirt; die beigemengte wässerige Jodwasserstoffsäure bleibt alsdann zurück, und die Verbindung, auf welche eine concentrirte Auflösung der Jodwasserstoffsäure nicht zersetzend wirkt, sublimirt sich in farblosen, großen Krystallen, welche Würfel sind. Man kann sie, ohne daß sie zersetzt wird, durch ein glühendes Rohr leiten. Setzt man Wasser oder wasserhaltige Flüssigkeiten zu dieser Verbindung, so findet so lange eine Zersetzung statt, wobei Phosphorwasserstoff sich entwickelt und Jodwasserstoffsäure sich auflöst, bis sich eine concentrirte Auflösung dieser Säure gebildet hat. Mit Cyan-

Jod- und
bromwasser-
stoffsaurer
Phosphorwas-
serstoff.

quecksilber oder Quecksilberchlorid zusammengerieben und erhitzt, bildet sich Quecksilberjodid, indem Cyanwasserstoffsäure, oder Chlorwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff, ohne sich zu verbinden, entweichen.

670. Quecksilberbromid oder Quecksilberbromür geben, mit dieser Verbindung gemengt und erhitzt, bromwasserstoffsäuren Phosphorwasserstoff, Quecksilberjodid oder Quecksilberjodür, Bromwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, und eine ziemliche Menge der angewandten Verbindung entweicht unzersetzt. Dieselbe Verbindung von Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff erhält man, wenn man zu Phosphorwasserstoff Bromkiesel und etwas Wasser treten läßt, in farblosen, cubischen Krystallen, welche mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickeln.

Der jodwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff besteht aus gleichen Maassen Phosphorwasserstoffgas und Jodwasserstoffgas, ist also nach denselben Gesetzen zusammengesetzt, wie die Verbindung des Ammoniaks mit der Jod-, Brom- und Chlorwasserstoffsäure, welche auch in Würfeln krystallisiren.

Diese Verbindungen sind von Interesse, weil sie zeigen, daß der Phosphorwasserstoff nicht allein keine saure Eigenschaft besitzt, sondern sich eher den Basen nähert, und als Wasserstoffverbindung mit dem Ammoniak zu vergleichen ist.

4. Fluorwasserstoffsäure.

100 Fluor + 5,34 Wasserstoff

Darstellung.

671. Man erhält die Fluorwasserstoffsäure, wenn man gleiche Gewichtsmengen reinen Flussspaths, welcher aus Fluor und Calcium besteht und eine allgemein im Mineralhandel verbreitete Substanz ist, und Schwefelsäure in einer Retorte von Blei oder Platina destillirt. Man darf die Temperatur dabei nur wenig erhöhen, und muß die Vorlage mit Eis kalt erhalten; auch kann die Säure nur in Gefäßen von Blei oder Platina aufbewahrt werden.

den. Die Säure ist farblos; sie kocht etwas über 15°. Sie gehört zu den gefährlichsten Säuren, und eine kleine Menge, nur so viel, als an der Spitze einer Nadel haften bleibt, verursacht, auf die Haut gebracht, heftige Schmerzen, zuweilen Fieberanfälle. Läßt man die Finger nur einige Secunden mit der Säure in Berührung, so entstehen dadurch höchst schmerzhaft Verletzungen, welche nach Wochen erst heilen; woraus man leicht abnehmen kann, welcher Gefahr man sich beim Einathmen dieser Säure aussetzen würde. Sie raucht, der Luft ausgesetzt, und verbindet sich mit dem Wasser eben so heftig, wie die wasserfreie Schwefelsäure; in Wasser aufgelöst, zeigt sie die Wirkungen auf die Haut nicht mehr. Zu den gewöhnlichen Untersuchungen und Versuchen wendet man wässrige Fluorwasserstoffsäure an, welche man bereitet, indem man die gasförmige Säure sogleich aus der Retorte in ein Gemenge von Wasser und Eis, das sich in einem Gefäße von Platina befindet, hineinleitet; die Oeffnung des Retortenhalses stellt man so, daß sie nur sehr wenig unter die Oberfläche des Wassers hinuntergeht. Sollte die Retorte auch erkältet werden, so wird die Flüssigkeit kaum bis zur Hälfte des Retortenhalses in die Höhe steigen. Da der Flufsspath, welchen man anwendet, jedoch nie rein von Kieselerde ist, so ist die übergegangene Säure immer durch Fluorkiesel verunreinigt, und diesen kann man herausfällen, wenn man so lange Kalihydrat hineinröpfelt, als noch ein gallertartiger Niederschlag entsteht; es bildet sich nämlich Fluorkieselkalium. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, gießt man die Säure davon ab, und destillirt sie noch einmal; diese reine Säure muß in einer Flasche von Platina oder von Gold aufbewahrt werden.

Eigenschaften
der Fluorwasserstoffsäure.

Darstellung
der wässrigen
Säure.

672. Mit Metallen in Berührung gebracht, welche die Chlorwasserstoffsäure zersetzen, entwickelt die Fluorwasserstoffsäure Wasserstoffgas. Leitet man sie über Metalloxyde, so bildet sie Wasser; überhaupt gleicht sie in

Verhalten derselben gegen Metalle und Metalloxyde.

allen Zersetzungen, die sie erleidet, und in den Verbindungen, welche dadurch entstehen, den Wasserstoffsäuren so sehr, daß, obgleich es noch nicht gelungen ist, das Fluor auszuschleiden, man dennoch nicht bezweifeln darf, daß diese Säure aus Fluor und Wasserstoff bestehe. Die Theorie bei ihrer Darstellung ist daher ganz dieselbe, wie bei der Chlorwasserstoffsäure: der Sauerstoff des Wassers der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Calcium zu Kalkerde, diese mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurer Kalkerde, und der Wasserstoff des Wassers mit dem Fluor zu Fluorwasserstoffsäure.

Zusammensetzung.

673. Die Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure hat man dadurch ermittelt, daß man eine gewogene Menge Fluorcalcium mit Schwefelsäure zerlegte, und das Gewicht der schwefelsauren Kalkerde bestimmte, deren Zusammensetzung man durch andere Versuche kennt. Was das Fluorcalcium mehr wiegt, als das Calcium der schwefelsauren Kalkerde, ist Fluor, womit sich so viel Wasserstoff verbindet, als das Calcium, indem es das Wasser zerlegt, entwickelt; darnach besteht Fluorwasserstoffsäure in 100 Th. aus 94,93 Th. Fluor und 5,07 Th. Wasserstoff.

Sie zersetzt Kieselsäure u. s. w.

674. Die Fluorwasserstoffsäure zersetzt, durch die überwiegende Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen, nicht allein viele oxydirte Körper, welche von anderen Säuren nicht angegriffen werden, wie die Kieselsäure, die Titansäure, die Tantalsäure; die Molybdänsäure, die Wolframsäure; sondern sie wird auch von verschiedenen einfachen Substanzen zerlegt, welche auf die übrigen Säuren nicht einwirken, z. B. von ungeglühtem Kiesel, Zircon und Titan; ja wenn sie mit Salpetersäure gemischt wird, so wird sie sogar von geglühtem Kiesel zerlegt, indem sich Stickstoffoxydgas entwickelt.

Die Fluorwasserstoffsäure verbindet sich mit mehreren Fluorverbindungen, z. B. mit Fluorbor und Fluorkiesel, auf die ich gleich nachher weitläufiger zurückkommen werde.

675. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure zum Aetzen des Glases beruht auf ihrer Eigenschaft mit der Kieselsäure, Wasser und Fluorkiesel zu bilden. Man überzieht das Glas mit Aetzwachs oder Aetzfirnis, und zeichnet mit einer spitzen Nadel hinein, so daß dort, wo die Zeichnung auf dem Glase erscheinen soll, das Glas entblößt wird. Die Fluorwasserstoffsäure wendet man entweder wässerig oder gasförmig an. Die wässerige Fluorwasserstoffsäure gießt man auf das Glas, welches man vorher rund herum mit einer aufrecht stehenden Kante von Wachs umgiebt, damit sie nicht herunterfließt; will man sie gasförmig anwenden, so mengt man Flußspath mit Schwefelsäure in einer Platina- oder Bleischaale, legt die Platte darauf, und erhitzt die Schale so gelinde, daß das Wachs nicht schmilzt. Man kann durch dieses Aetzen des Glases selbst geringe Spuren von entwickelter Fluorwasserstoffsäure entdecken, z. B. wenn man Knochen mit Schwefelsäure behandelt. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wirkt so heftig auf das Glas, daß, wenn man einen Tropfen darauf fallen läßt, sie sich erhitzt, anfängt zu kochen und als dicker Rauch verfliegt, indem die Stelle, worauf sie fiel, davon ganz ausgefressen zurückbleibt. Wie sich die Substanzen, welche sich dabei bilden, nämlich Fluorkiesel und Wasser, gegen einander verhalten, werde ich gleich nachher anführen.

Aetzen des Glases durch Fluorwasserstoffsäure.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

100 Schwefel + 6,20 Wasserstoff.

676. Direct verbinden sich Schwefel und Wasserstoffgas nicht mit einander. Am bequemsten erhält man die Verbindung indirect, wenn man ein Schwefelmetall, dessen Metall, mit Wasser und einer Säure übergossen, das Wasser zersetzt, mit einer verdünnten Säure behandelt. Am besten wendet man dazu Schwefeleisen und Schwefelsäure an. Das Wasser wird zersetzt, der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit dem Schwefel zu

Darstellung des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul, das, mit Schwefelsäure vereinigt, schwefelsaures Eisenoxydul bildet. Da dieses Salz aber in Schwefelsäure unlöslich ist, so muß man 5 bis 6 Th. Wasser zu der Schwefelsäure hinzusetzen, damit es sich vollständig auflöst. Gewöhnlich entwickelt man das Schwefelwasserstoffgas nur langsam; man wendet dazu denselben Apparat an, wie zur Wasserstoffgasdarstellung (s. 18.). Das Schwefeleisen legt man in ganzen Stücken in die Flasche hinein, gießt zuerst Wasser darauf, und nachher zu wiederholten Malen in kleinern Quantitäten durch den Trichter die Schwefelsäure. Das Schwefeleisen bereitet man entweder, indem man dünne Stangen Eisen bis zur Schweißhitze erhitzt und dann in einen Tiegel, worin man Schwefel hineingelegt hat, hineinsteckt, oder indem man einen Tiegel bis zum starken Rothglühen erhitzt, und in kleinen Portionen ein Gemenge von 3 Th. Eisendrehspänen oder Eisenfeile mit 2 Th. Schwefel hineinwirft; das gebildete Schwefeleisen erhitzt man nachher, bis es schmilzt. Will man das Schwefelwasserstoffgas rein erhalten, so leitet man es noch durch eine Flasche mit Wasser, wie das Wasserstoffgas (s. 28.). Das Schwefelwasserstoffgas wird vom Wasser absorbirt und vom Quecksilber zersetzt, jedoch so langsam, daß man zu den gewöhnlichen Versuchen es über Quecksilber oder Wasser auffangen kann; sonst muß man es über einer concentrirten Auflösung von Kochsalz auffangen.

Eigenschaften
des gasförmigen
Schwefelwasserstoffs.

677. Den Schwefelwasserstoff erhält man bei einem Druck von 17 Atmosphären tropfbar-flüssig, indem man auf dieselbe Weise verfahren kann, wie bei der Darstellung der flüssigen Kohlensäure (s. 530.), und Schwefeleisen und Salzsäure anwendet; zweckmäßiger ist es jedoch, den flüssigen Schwefelwasserstoff (s. 685.) in ein starkes Rohr zu bringen, welches man zuschmilzt. Einige Wochen nachher hat dieser sich vollständig zersetzt, und Schwefel hat sich in Krystallen ausgeschieden, über wel-

chem der flüssige Schwefelwasserstoff steht. Erkalte man das leere Ende des Rohrs, so destillirt der flüssige Schwefelwasserstoff dorthin über; er bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von ungefähr 0,9 spec. Gewicht.

678. Das Schwefelwasserstoffgas ist farblos, hat einen eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch, den der faulen Eier; dieser Geruch ist so intensiv, daß einige Blasen hinreichend sind, um ein ganzes Zimmer damit zu erfüllen. Es gehört zu den giftigsten Gasarten, und Er ist ein Gift steht in dieser Hinsicht der Blausäure nur wenig nach; in größerer Menge eingeathmet, tödtet es augenblicklich; in geringer Menge bewirkt es eine Entzündung der Lungen und der Luftröhre, in noch kleineren Quantitäten Kopfweh und Niedergeschlagenheit. Eine Luft, welche nur etwas nach Schwefelwasserstoffgas riecht, kann man ohne üble Folgen einathmen, weil die Menge, welche der Luft den Geruch mittheilt, so sehr geringe ist. Vögel sterben sogleich in einer Luft, welche dem Maafse nach $\frac{1}{1500}$ Schwefelwasserstoffgas, Hunde in einer Luft, die $\frac{1}{800}$ davon enthält. Der Geschmack des Gases ist sauer, zusammenziehend und bitter.

679. Ein Maafs Wasser nimmt $2\frac{1}{2}$ bis 3 Maafs Schwefelwasserstoff bei der gewöhnlichen Temperatur auf. Diese Auflösung röthet das Lackmuspapier, riecht nach der Gasart und ist farblos; der Luft ausgesetzt, wird sie bald trübe, indem der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet und Schwefel ausgeschieden wird; in verschlossenen Gefäßen bleibt sie unverändert. Der Auflösung des Schwefelwasserstoffs in Wasser bedient man sich sehr häufig, um Metalle zu erkennen und von einander zu unterscheiden; man bereitet sie, indem man Schwefelwasserstoffgas in destillirtes Wasser leitet, welches man vorher gekocht und in einem verschlossenen Gefäße hat erkalten lassen. Alkohol absorbirt doppelt so viel Schwefelwasserstoffgas als Wasser. In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff enthalten; sie werden als Heilmittel ange-

Auflösung
desselben in
Wasser,

in Alkohol.

wandt, und man nennt sie hepatische. Ich werde auf ihre Entstehung an einem anderen Orte zurückkommen.

Zusammen-
setzung.

680. Das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs beträgt 1,1912 nach directen Wägungen. Erhitzt man Zinn oder Blei in Schwefelwasserstoffgas auf ähnliche Weise, wie das Zinn oder Kalium im Stickstoffoxydul (s. 432.), so entziehen die Metalle dem Schwefelwasserstoffgase den Schwefel, und dem Maafse nach bleibt eben so viel Wasserstoff zurück, als Schwefelwasserstoffgas angewandt wurde. Ein Maafs Schwefelwasserstoffgas bedarf $1\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas, um sich vollständig in schweflichte Säure und Wasser zu verwandeln. Man kann das Gemenge auf ähnliche Weise, wie ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, durch den electrischen Funken entzünden. Ein Maafs Schwefelwasserstoffgas giebt 1 Maafs schweflichte Säure; darnach beträgt das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs 1,17782, und 1 Maafs Schwefelwasserstoffgas besteht aus 1 Maafs Wasserstoffgas = 0,0688 und $\frac{1}{6}$ Maafs Schwefelgas $\left(\frac{6 \cdot 654}{6}\right)$.

Zersetzungen
desselben
durch Sauer-
stoff,

681. Beim Zutritt der Luft entzündet, brennt es mit blauer Flamme, indem schweflichte Säure und Wasser sich bilden; mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt und entzündet, detonirt es heftig. Trockenes Schwefelwasserstoffgas und schweflichte Säure wirken nicht auf einander; in Berührung mit Wasser zersetzen sie sich sogleich, indem Schwefel sich ausscheidet und Wasser sich bildet. Gießt man einige Tropfen rauchender Salpetersäure in einen Cylinder mit Schwefelwasserstoffgas, so verbindet sich der Sauerstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases, und Schwefel wird ausgeschieden. Stellt man denselben Versuch in einem kleinen Glase, worin etwa 4 Unzen Wasser hineingehen, an, und verschließt die Oeffnung des Glases sogleich, wenn man die Salpetersäure hineingegossen hat, mit dem Finger, so findet eine kleine Explosion mit Licht-

entwicklung statt: die Hitze wird also dadurch, daß sich die Gase nicht ausdehnen können, so verstärkt, daß das Schwefelwasserstoffgas sich entzündet.

682. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd, so werden, wenn die Verwandtschaft des Schwefels zum Metalle, und des Wasserstoffs zum Sauerstoff größer, als die des Metalles zum Sauerstoff, und die des Schwefels zum Wasserstoff ist, welches in der Regel der Fall ist, Wasser und ein Schwefelmetall gebildet. Bei einigen findet diese Zerlegung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, z. B. beim Bleioxyd; bei anderen erst bei der Rothglühhitze, z. B. bei der Kalkerde. Thonerde dagegen, Beryllerde und andere Metalloxyde dieser Art erleiden keine Veränderung durch das Schwefelwasserstoffgas. Die Salze der Metalle, welche für sich oder mit Schwefel verbunden, wenn sie mit Wasser und einer Säure in Berührung kommen, wohin z. B. Zink, Mangan und Eisen gehören, das Wasser zersetzen, werden in ihrer Auflösung, wenn sie einen Ueberschufs von Säure enthalten, nicht zersetzt; die übrigen werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt und, da die Schwefelmetalle in Wasser unlöslich sind, aus ihrer Auflösung gefällt. Die meisten dieser Schwefelmetalle sind so intensiv gefärbt und so unlöslich, daß die kleinste Spur eines Metalloxydes, z. B. von Bleioxyd, durch Schwefelwasserstoff entdeckt wird. Die Bleisalze zeigen eben so jede Spur von Schwefelwasserstoff an; schreibt man z. B. auf ein Papier mit einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd, und läßt hierauf nur wenige Blasen Schwefelwasserstoff in einem geräumigen Zimmer entwickeln, so erscheint nach sehr kurzer Zeit die vorher unsichtbare Schrift braun gefärbt. Mit Metallen, z. B. polirtem Silber, Kupfer oder Quecksilber, in Berührung gebracht, wird das Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die Metalle laufen an, indem nämlich die Oberfläche der Metalle sich mit dem Schwefel verbindet.

durch
Metalloxyde.

Dient zur Unterscheidung
der Metalle.

683. Die Verwandtschaft des Schwefelwasserstoffs Ist eine schwa-

che Säure. zu den Basen ist ungefähr so groß, wie die der Kohlensäure, so daß er sich mit schwachen Basen, z. B. mit der Thonerde, nicht verbindet.

684. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs, um verschiedene Säuren vom Bleioxyd und anderen Metalloxyden zu trennen, habe ich schon häufig erwähnt; auf die Erkennung der Metalle durch das Schwefelwasserstoff werde ich an einer anderen Stelle weitläufiger zurückkommen.

Der tropfbar-
flüssige
Schwefelwas-
serstoff.

685. Der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff noch zu einem tropfbar-flüssigen, ölartigen, gelblichen, wenig in Wasser löslichen Körper, welcher mehr Schwefel als der gasförmige Schwefelwasserstoff enthält, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht genau hat ermittelt werden können. Beim Kalium und Calcium werde ich verschiedene Verbindungen dieser Metalle mit dem Schwefel anführen. Die Verbindungen, welche am wenigsten Schwefel enthalten, werden, wenn man ihre Auflösung in eine Säure gießt, so zerlegt, daß mit dem Wasserstoff, welcher durch die Oxydation des Metalles frei wird, der Schwefel den gasförmigen Schwefelwasserstoff bildet. Zersetzt man auf ähnliche Weise eine Verbindung von Kalium oder Calcium mit mehr Schwefel, so sinkt in der Flüssigkeit ein ölartiger Körper zu Boden, welcher zuweilen auch in Tropfen auf der Flüssigkeit schwimmt. Man erhält ihn nur, wenn überschüssige Säure in der Flüssigkeit enthalten ist, sonst zerlegt er sich in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas; er gleicht also in dieser Hinsicht dem Wasserstoffsperoxyd. Am leichtesten erhält man ihn, wenn man gleiche Theile Kalkerde und Schwefelblumen mit 16 Th. Wassers kocht, und die Auflösung allmählig zu Salzsäure, welche man mit der Hälfte Wassers verdünnt, hinzusetzt. Die saure Flüssigkeit kann man ziemlich lange kochen, ohne daß der ölartige Körper zersetzt wird; er verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen. Der tropfbar-flüssige Schwefelwas-

Darstellung.

serstoff zersetzt sich nach und nach, selbst in verschlossenen Gefäßen. Er hinterläßt, wenn der Schwefelwasserstoff frei entweichen kann, eine klebrige, halbdurchsichtige Masse, welche in einigen Tagen erstarrt. Derselbe Körper bildet sich bei der Darstellung des präcipitirten Schwefels, wenn man zu rasch die Säure zu der Schwefelkaliumauflösung schüttet, wobei alsdann gleichfalls an einer Stelle der Flüssigkeit das Schwefelkalium mit einem Ueberschuß von Säure in Berührung kommt und der tropfbar-flüssige Schwefelwasserstoff sich bildet, welcher aber gleich wieder zerlegt wird; dadurch entsteht das sogenannte Schwefelharz.

Zersetzung,

686. Mit porösem Platina, Iridium, Gold und mehreren anderen Metallen in Berührung gebracht, zersetzt er sich und entwickelt Schwefelwasserstoff; eben so mit Mangansuperoxyd, Kieselerde, Magnesia, mit verschiedenen Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelkalium, ja selbst mit einer Kaliumauflösung findet dieses statt. Diese Substanzen wirken wie Contactsubstanzen, und verhalten sich gegen diesen Körper eben so, wie gegen das oxydirte Wasser. Die Zersetzung durch Kali ist so zu erklären, daß da, wo Kali und dieser Körper mit einander in Berührung kommen, allerdings Schwefelkalium sich bildet, daß aber dieses so gebildete Schwefelkalium die Zerlegung eines Theils der Verbindung bewirkt, da sie unlöslich in Wasser ist und nicht sogleich mit der hinreichenden Menge Kali in Berührung kommen kann.

insbesondere durch Contactsubstanzen.

6. Selenwasserstoffsäure.

687. Seleneisen, welches man erhält, wenn man glühendes Eisen mit Selendämpfen in Berührung bringt, giebt, mit wässriger Chlorwasserstoffsäure übergossen, Chloreisen und Selenwasserstoffgas. Dieses Gas ist farblos; es wird vom Wasser absorbirt, und zwar in etwas größerer Menge als das Schwefelwasserstoffgas. Die farblose Auflösung trübt sich, der Luft ausgesetzt, sehr bald, wird roth und setzt Selen ab, indem der Sauerstoff der

Selenwasserstoff.

Darstellung.

Eigenschaften. Luft sich mit dem Wasserstoff des Selenwasserstoffs verbindet. Der Geruch des Gases ist wie der des Schwefelwasserstoffs; selbst in kleinen Quantitäten eingeathmet, wirkt es sehr heftig, und ist daher wahrscheinlich sehr giftig. Die Auflösung des Selenwasserstoffs in Wasser färbt das Lackmuspapier roth; gegen Metalloxyde verhält es sich wie der Schwefelwasserstoff. Die Selenmetalle, welche man durch Fällung der Metallsalze durch Selenwasserstoff erhält, sind den Schwefelmetallen sehr ähnlich. Das Selenwasserstoffgas besteht aus 97,54 Th. Selen und 2,46 Th. Wasserstoffgas.

7. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

2 M. Cyanwasserstoffgas = 1 M. Cyangas + 1 M. Wasserstoffgas.

Bildung der
Cyanwasser-
stoffsäure.

688. Cyan und Wasserstoff kann man nicht direct mit einander verbinden. Man erhält den Cyanwasserstoff, wenn man Cyanverbindungen durch wässrige Säuren oder Wasserstoffsäuren zerlegt; er bildet sich, wenn man thierische Substanzen, welche Stickstoff enthalten, oder verschiedene Ammoniaksalze, in denen das Radical der Säure zusammengesetzt ist, z. B. weinsteinsaures Ammoniak, oder Salmiak mit Kohle und Kalkerde der Destillation unterwirft. Man gewinnt ihn außerdem aus dem Pflanzenreich, aus den Gattungen Prunus und Amygdalus, indem man z. B. die Kerne der Steinfrüchte derselben, oder die Schalen der bittern Mandeln mit Wasser destillirt.

Darstellung
derselben.

689. Wasserfrei erhält man die Säure, wenn man mit Cyanquecksilber, dessen Darstellung ich beim Quecksilber anführen werde, ein Rohr füllt, welches mit einer Vorlage, die man in eine kaltmachende Mischung stellt, luftdicht verbunden wird. Leitet man durch das Rohr trockenes Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich Schwefelquecksilber, und Cyanwasserstoff geht, wenn man das Rohr mit warmem Wasser umgiebt, in die Vorlage über und wird darin verdichtet; unterbricht man die Opera-

tion, ehe das Cyanquecksilber an dem mit der Vorlage verbundenen Ende anfängt zersetzt zu werden, so enthält der Cyanwasserstoff keinen Schwefelwasserstoff.

690. Die flüssige Cyanwasserstoffsäure ist farblos, Eigenschaften. von einem starken Geruch, welcher dem der bitteren Mandeln sehr ähnlich ist, und von 0,6969 specifischem Gewicht bei 18°. Bei -15° erstarrt sie zu einer krystalinischen Masse. Sie kocht bei 26°,5, und ist daher so flüchtig, dafs, wenn sie frei verdampft, sie fest wird, indem sie so viel Wärme bindet, dafs die Temperatur des nicht verdampften Antheils unter -15° sinkt. Das specifische Gewicht des Cyanwasserstoffgases hat man zu 0,9476 gefunden.

691. Den Cyanwasserstoff hat man zersetzt, indem man ihn über Kupferoxyd leitete. Man hat ihn aus 3,64 Theilen Wasserstoff und 96,36 Theilen Cyan (= 44,65 Theilen Kohlenstoff und 51,71 Theilen Stickstoff) zusammengesetzt gefunden, also aus gleichen Maafsen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu 2 Maafsen verdichtet Zusammensetzung. $\left(\frac{0,8438 + 0,976 + 0,0688}{2} = 0,9443 \right)$, oder aus 1 Maafs Cyangas und 1 M. Wasserstoffgas, welche sich gleichfalls zu 2 M. Cyanwasserstoffgas $\left(\frac{1,8198 + 0,0688}{2} = 0,9443 \right)$

verbinden. Das durch Wägung gefundene specifische Gewicht stimmt so nahe mit diesem berechneten überein, als man es bei so schwierigen Bestimmungen erwarten darf. Kalium in Cyanwasserstoffgas erhitzt, verbindet sich mit dem Cyan; 1 M. Cyanwasserstoff durch Kalium zersetzt, giebt $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas. Der Cyanwasserstoff zerlegt sich sehr leicht, selbst in einem verschlossenen Gefäfse, indem sich eine kohlige Substanz aussondert und cyanwasserstoffsäures Ammoniak sich bildet; ein gasförmiger Körper wird dabei nicht entwickelt.

692. In Wasser löst sich die Cyanwasserstoffsäure Darstellung einer in allen Verhältnissen auf. Eine diluirte Auflösung wird

Auflösung der
Säure in
Wasser.

als Arzneimittel angewandt; diese wird entweder dadurch bereitet, dafs man eine gewogene Quantität Cyanquecksilber in einer bestimmten Menge Wassers auflöst, und durch die Auflösung, bis zur vollständigen Zersetzung, Schwefelwasserstoffgas streichen läfst, — das überflüssige Schwefelwasserstoff nimmt man durch kohlenaures Bleioxyd weg, welches man in kleiner Quantität so lange zusetzt, bis das Zersetzte nicht mehr schwarz wird, — oder dadurch, dafs man eine Verbindung von Cyankalium und Cyaneisen (Blutlaugensalz = $2\text{KaCy} + \text{FeCy}$) in Wasser auflöst, mit diluirter Schwefelsäure versetzt und in eine Vorlage, worin man Wasser vorschlägt, überdestillirt. 4 Theile der Cyanverbindung löst man in 16 Th. Wassers auf und setzt 3 Th. Schwefelsäure hinzu, welche man mit 3 Th. Wassers verdünnt; in die Vorlage gieft man 20 Th. Wasser. Die Retorte kann man in eine Chlorcalciumauflösung stellen, und die Vorlage mufs man mit Eis kalt erhalten; statt Wasser kann man auch Alkohol anwenden. Drei Viertel des Cyankaliums werden bei dieser Destillation zerlegt, indem Cyanwasserstoffsäure, welche übergeht, und zweifach schwefelsaures Kali sich bilden, und eine Verbindung von Eisencyanür mit einem Viertel des Cyankaliums ($\frac{1}{4}\text{KaCy} + \text{FeCy}$) bleibt als eine in Wasser unlösliche Verbindung in der Retorte zurück. Auch die wässerige Blausäure zersetzt sich; ein Zusatz von Alkohol, einem flüchtigen Oel, von Schwefelsäure verhindert diese Zerlegung. Je verdünnter die Cyanwasserstoffsäure ist, desto weniger ist sie der Zerlegung ausgesetzt.

Zerlegung mit
Wasser in
Ammoniak
und Ameisen-
säure.

693. Cyanwasserstoffsäure mit einer Kaliallösung im Ueberschufs eine Zeit lang gekocht, giebt ameisensaures Kali und Ammoniak.

Ameisensäure	= 2 M. Kohlenstoffg.,	2 M. Wasserstoffg.,	3 M. Sauerstoffg.
Ammoniak	=	2 - Stickstoff,	6 - Wasserstoffg.
<hr/>			
Cyanwasser- stoffsäure	= 2 M. Kohlenstoffg.,	2 M. Stickstoffgas,	2 M. Wasserstoffg.
+ Wasser	= 6 - Wasserstoffg.,	3 - Sauerstoffgas.	

Blausäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure destillirt, giebt Cyanwasserstoff, Ameisensäure und chlorwasserstoffsäures Ammoniak. Schwefelsäure wirkt eben so, nur langsamer. Das ameisensaure Ammoniak der Destillation unterworfen, zerfällt bei 180° in Cyanwasserstoffsäure und Wasser, auf ähnliche Weise, wie das salpetersaure Ammoniak in Stickstoffoxydul und Wasser durch Erhitzen zerfällt.

694. Die Cyanwasserstoffsäure gehört zu den stärksten Giften; grössere Thiere werden durch wenige Tropfen, welche man auf ihre Zunge bringt, getödtet. Die Darstellung derselben ist wegen ihrer grossen Flüchtigkeit mit vieler Gefahr verbunden.

Ist ein starkes Gift,

695. Mit den meisten Metalloxyden zersetzt sich die Cyanwasserstoffsäure, indem Cyanmetalle und Wasser gebildet werden; die dabei eintretenden Erscheinungen sind ganz denen ähnlich, welche die Schwefelwasserstoffsäure hervorbringt. Ist die Verwandtschaft des Cyans zum Metall viel grösser, als die des Sauerstoffs zum Metall und zum Wasserstoff, wie dieses beim Blei, Quecksilber, Kupfer und ähnlichen Metallen der Fall ist, so entstehen Cyanverbindungen, welche selbst durch stärkere Säuren nicht zerlegt werden; halten sich aber diese Verwandtschaften ungefähr das Gleichgewicht, so dafs die Verwandtschaft des Cyans nur sehr wenig überwiegend ist, so werden durch irgend eine entgegenwirkende Verwandtschaft, durch die einer schwachen Säure, z. B. der Kohlensäure, die Cyanverbindungen, so wie die Schwefelverbindungen, zerlegt. Aus diesem Grunde riecht z. B. eine Auflösung von Cyankalium oder von Schwefelkalium nach Cyanwasserstoffsäure oder Schwefelwasserstoffsäure; diese Auflösungen reagiren und schmecken daher alkalisch, indem sowohl das Pigment des Papiers, als die Flüssigkeit der Zunge die Verbindung zerlegt. Verbindet man aber das Cyankalium mit Cyaneisen, so reagirt es neutral und wird nicht so leicht zersetzt; eben so wie

Verhalten derselben gegen Metalloxyde.

viele Metalle die freie Salpetersäure leicht zersetzen, auf die mit einer Basis, z. B. mit Kali, verbundene Salpetersäure dagegen keine Einwirkung zeigen.

8. Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Darstellung
der Schwefel-
cyanwasser-
stoffsäure.

696. Wenn man Schwefelcyankalium, dessen Darstellung ich schon früher (s. 256.) angeführt habe, in wenig Wasser auflöst und mit concentrirter Phosphorsäure der Destillation unterwirft, so geht eine Auflösung von Schwefelcyanwasserstoff in Wasser über. Diese concentrirte Auflösung der Säure in Wasser ist farblos und von 1,022 specifischem Gewicht; sie kocht bei 103° und wird bei -10° fest. Fällt man mit der Auflösung des Schwefelcyankaliums eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, so erhält man einen Niederschlag von Schwefelcyansilber oder Schwefelcyanquecksilber; zerlegt man diesen, nachdem man ihn ausgewaschen hat, mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine diluirte Säure. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure zerlegt sich mit den meisten Metalloxyden, indem Schwefelcyanmetalle gebildet werden. Die Schwefelcyanmetalle verbinden sich nicht, wie die Cyanmetalle, unter einander; die meisten sind in Wasser und in Alkohol löslich. Auflösungen von Eisenoxydsalzen geben mit dieser Säure eine so intensive rothe Färbung, daß man auf diese Weise die geringsten Spuren sowohl von Eisenoxyd als von der Säure entdecken kann.

Zusammen-
setzung
derselben.

697. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch eine Untersuchung des Schwefelcyankaliums bestimmt, welches mit Salpetersalzsäure oxydirt wurde, die gebildete Schwefelsäure wurde an Baryterde gebunden, und das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt; darnach besteht sie aus

1 M. Kohlenstoffg., 1 M. Stickstoffg., $\frac{1}{3}$ M. Schwefelg., 1 M. Wasserstoffg.

698. Versucht man, wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure darzustellen, indem man Schwefelcyanquecksilber, welches dem Quecksilberoxydul entspricht, durch

Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man ölartige Tropfen, welche im Beginn klar sind, bald aber undurchsichtig werden und in eine krystallinische Masse sich umändern, die, der Luft ausgesetzt, sich zersetzt und einen gelben Rückstand, Schwefelcyan (s. 256.), läßt.

699. Wenn man in einer Flasche über Wasser zugleich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas auffängt, so bilden sich beim Schütteln des Gemenges gelbliche Flokken, welche aus einem Haufwerk von Krystallen bestehen, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, in warmem etwas mehr. Mit den Alkalien verbindet sich dieser Körper; durch Säuren wird er aus diesen Verbindungen unverändert ausgeschieden. Beim Abdampfen des Wassers, woraus sich die gelben Flokken ausgeschieden haben, erhält man noch eine andere gelbe krystallisirte Verbindung, welche leicht löslich in Wasser ist, und die man gleichfalls darstellen kann, wenn man 1 M. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ M. Schwefelwasserstoffgas auf einander einwirken läßt. Erhitzt man Schwefel in Cyanwasserstoffgas, so wird dieses absorbirt, und man erhält gleichfalls, wenn man eine hinreichende Menge davon angewandt hat, eine gelbliche, krystallinische Masse, welche sich in Wasser auflöst und mit Basen verbindet. Diese Verbindungen verdienen, da sie interessante Resultate versprechen, noch eine nähere Untersuchung.

700. Durch Zusammenschmelzen von Selen mit Cyaneisenkalium erhält man eine dem Schwefelcyanalkalium ganz ähnliche Verbindung, welche, statt Schwefel, Selen enthält. Versucht man aus dieser Verbindung aber die Säure zu gewinnen, so findet eine Zerlegung statt, indem Selen sich ausscheidet; dasselbe findet statt, wenn man das Selencyan an Metalle zu binden sucht, wovon die Verbindung sich mit Wasser in Selencyanwasserstoffsäure und ein Oxyd zerlegen würde, so daß die Säure selbst wahrscheinlich nicht existirt. Das Radical der Säure hat man gleichfalls noch nicht isolirt darstellen können.

Cyngas und
Schwefelwas-
serstoff.

Selencyan-
kalium.

Säuren, welche, statt Sauerstoff oder Wasserstoff, Schwefel oder andere Substanzen enthalten.

Schwefelarsenik und Schwefelnatrium.

701. Beim Arsenik werde ich zwei Verbindungen desselben mit dem Sauerstoff, die arsenichte Säure und die Arseniksäure, anführen, in denen der Sauerstoff bei gleicher Menge Arsenik sich wie 3:5 verhält. Die Arseniksäure ist eine starke Säure, und verbindet sich mit den Basen zu sauren, neutralen und basischen Salzen; die basischen arseniksauren Salze sind so zusammengesetzt, daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 3:5 sich verhält. Diesen beiden Säuren entsprechen zwei Schwefelungsstufen, welche man erhält, wenn man die Säuren mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und in denen folglich das Verhältniß des Schwefels wie das des Sauerstoffs in den Säuren ist. Uebergießt man die höchste Schwefelungsstufe, welche man am bequemsten durch Zusammenschmelzen von der nöthigen Menge Schwefel mit Auripigment erhält, unter welchem Namen die Schwefelungsstufe, die der arsenichten Säure entspricht, im Handel vorkommt, mit einer Auflösung von Schwefelnatrium, so wird sie aufgelöst, und aus der Auflösung erhält man durch Abdampfen grofse und schöne Krystalle, welche aus Schwefelarsenik und Schwefelnatrium bestehen, und die man als ein Salz anzusehen berechtigt ist, in welchem weder die Säure, noch die Basis Sauerstoff enthält, dessen Stelle aber durch Schwefel vertreten wird. Der Schwefel der Basis, des Schwefelnatriums nämlich, verhält sich zum Schwefel der Säure, also zu dem des Schwe-

Schwefelarseniks, wie 3:5. Setzt man zu der Auflösung dieser Krystalle eine Auflösung eines Sauerstoffsalzes hinzu, so verbindet sich die Säure und der Sauerstoff der Basis dieses Salzes mit dem Natrium, und der Schwefel des Schwefelnatriums mit dem Metall zu einem Schwefelmetall, welches mit Schwefelarsenik verbunden zu Boden fällt, da mit wenigen Ausnahmen diese Schwefelsalze in Wasser unlöslich sind. Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd wird z. B. mit der Auflösung der Krystalle salpetersaures Natron und eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefelblei geben.

702. Man kann auf diese Weise eine große Anzahl Schwefelsalze. von Verbindungen darstellen, in denen Schwefelarsenik die Säure, und ein anderes Schwefelmetall die Basis ist; sie sind, wie aus den angeführten Beispielen folgt, nach denselben Gesetzen zusammengesetzt, wie die Sauerstoffverbindungen. Auf ähnliche Weise, wie der Schwefelarsenik, verhält sich als Säure Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelwolfram, Schwefelmolybdän und viele andere Schwefelmetalle, deren Metalle, mit der größten Menge Sauerstoff verbunden, Säuren bilden; wie das Schwefelnatrium dagegen, also als Basis, verhalten sich alle Schwefelmetalle, deren Metalle, mit Sauerstoff verbunden, Basen bilden. Diese Verbindung zweier Schwefelmetalle nennt man mit Recht Salze, so daß man Sauerstoffsalze und Schwefelsalze als besondere Klassen von Salzen aufstellen kann. Auf diese Schwefelverbindungen werde ich bei den Metallen, deren Schwefelverbindungen Säuren sind, weitläufiger wieder zurückkommen.

703. So wie auf diese Weise zwei Schwefelverbindungen sich vereinigen, so verbinden sich gleichfalls Fluorverbindungen mit einander; Fluorkiesel z. B. verbindet sich mit Fluorkalium. Auf dieselbe Weise verhalten sich Cyan-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen gegen einander; es ist jedoch die Verwandtschaft der Jodverbindungen zu einander nur sehr schwach, und schon viel

geringer, als die zweier Sauerstoffsalze, welche ein Doppelsalz bilden. Man hat mit Recht daher Bedenken getragen, wenn man von den chemischen Eigenschaften einer Verbindung bei der Classification ausgeht, Jodnatrium und Natron als Basen neben einander zu stellen. Ich werde auf diesen Gegenstand weitläufiger zurückkommen, wenn ich die verschiedenen Arten von Verbindungen, welche man bisher kennen gelernt hat, anzuführen habe.

Säuren, welche aus einer Säure, die innig mit einer anderen Substanz verbunden ist, bestehen.

A. Wasserstoffsäuren, innig verbunden mit einer anderen Substanz.

I. Fluorwasserstoffsäure und Fluorverbindungen.

1. Fluorkiesel und Fluorwasserstoffsäure (Kieselflussssäure).

704. Fluorkiesel erhält man, wenn gleiche Theile feingeriebenen Fluorsspaths und grob zerstoßenes Glas mit 6 Th. Schwefelsäure in einer Retorte gelinde zusammen erwärmt werden. Es entwickelt sich eine farblose Gasart, welche über Quecksilber aufgefangen werden muß, weil sie von Wasser sogleich zersetzt wird, indem sich Kieselsäure ausscheidet; man muß aus diesem Grunde das Entbindungsrohr und die Cylinder, worin man sie auffängt, vollkommen austrocknen. Das Gas hat ein spezifisches Gewicht von 3,574; tropfbar-flüssig hat man es bisher noch nicht erhalten können. Durch Kalium wird es zerlegt, indem sich Fluorkalium und Kieselkalium bilden; mit Metalloxyden zerlegt es sich in Fluormetalle und Kieselsäure. Man kann die Zusammensetzung des Gases finden, wenn man das Gewicht des Fluormetalles bestimmt; es besteht aus 28,33 Th. Kiesel und 71,67 Th. Fluor. Von absolutem Alkohol wird es in großer Quantität, ohne eine Zersetzung zu veranlassen, aufgenommen; fängt aber die Auflösung an sehr concentrirt zu werden,

Fluorkiesel.
Darstellung.

Eigenschaften.

Zusammensetzung desselben.

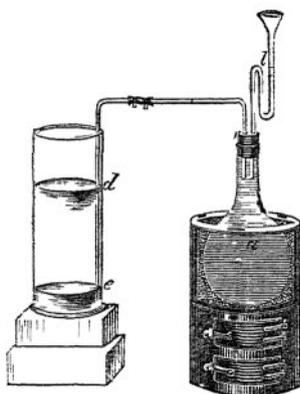
so findet eine Zersetzung statt, Kieselsäure bildet sich, und die Flüssigkeit riecht nach Aether.

Kieselfluor-
wasserstoff-
säure.

Bildung.

705. Fluorkieselgas, mit feuchter Luft in Berührung, raucht sehr stark; mit flüssigem Wasser zersetzt es sich sogleich. Von 3 Th. Fluorkiesel zerlegt sich 1 Th., das Wasser wird zersetzt, Fluorwasserstoffsäure, welche mit 2 Th. Fluorkiesel sich verbindet, und Kieselsäure bilden sich, die Kieselfluorwasserstoffsäure löst sich auf, und die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus. Wenn man das Gas direct aus dem Entbindungsrohr in Wasser leitet, so wird dieses sogleich verstopft; man läßt das Gas daher aus dem Rohr unter Quecksilber, worüber man Wasser gießt, sich entwickeln. Zur Darstellung im Großen wendet man einen Kolben *a* an, welchen man mit

Darstellung.



dem Gemenge füllt, und oben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschließt, den man, durch Uebergießen mit Gyps, luftdicht macht. Das Sicherheitsrohr *l* dient bloß dazu, um im Fall des Verstopfens der Gasart einen Ausweg zu lassen. Das Entbindungsrohr geht bis unten auf den Boden des Gefäßes, unter das Quecksilber *e*, so daß die Gasblasen erst, nachdem sie durch das Quecksilber hindurch getreten sind, mit dem Wasser in Berüh-

zung kommen. Die Flüssigkeit bildet bald eine dicke Gallerte; man muß sie, damit nicht Blasen unzersetzt in die Höhe steigen, von Zeit zu Zeit umrühren. Wenn man die Operation beschließen will, filtrirt man die Flüssigkeit durch Leinwand, welche man zuletzt auspreßt; auswaschen darf man sie nicht, weil die Kieselsäure in dem Zustande, wie sie sich ausscheidet, leicht löslich in Wasser ist.

706. Ein Theil Wasser nimmt fast $1\frac{1}{2}$ Th. Fluorkiesel dem Gewichte nach auf; erwärmt man die Auflösung zugleich mit der ausgeschiedenen Kieselsäure, womit sie eine dicke, gallertartige Masse bildet, so verdampft sie, indem die Kieselfluorwasserstoffsäure wieder die Kieselsäure zersetzt, und Fluorkiesel und Wasser entweichen. Wasserfrei kann man die Kieselfluorwasserstoffsäure nicht erhalten; versucht man sie stark zu concentriren, so zerlegt sie sich, Fluorkiesel geht fort, und Fluorwasserstoffsäure bleibt zurück. Geschieht dieses in gläsernen Gefäßen, so wird das Glas durch die entstandene freie Fluorwasserstoffsäure angegriffen, welches durchaus nicht mit der Kieselfluorwasserstoffsäure der Fall ist.

Auflösung
in Wasser.

707. Die wässrige Säure hat einen rein sauren Geschmack. Setzt man zu der Säure einen Ueberschuß einer Basis zu, z. B. Natron, so bildet sich eine Fluorverbindung, und Kieselsäure scheidet sich aus; setzt man nur so viel von einer Basis hinzu, daß die Fluorwasserstoffsäure gesättigt wird, so erhält man eine Verbindung von Fluorkiesel mit einem Fluormetall, in welcher das Fluor des Fluorkiesels zu dem des Fluormetalles wie 2:1 sich verhält. Die meisten dieser Verbindungen sind in Wasser löslich und können krystallisirt erhalten werden. Fluorkieselkalium ist in Wasser sehr schwer löslich, so daß man die Eigenschaft dieser Verbindung benutzt, Kalisalze, z. B. chlorsaures oder chromsaures Kali, zu zerlegen, um die Säure daraus auszuscheiden; auch Fluorkieselnatrium, Fluorkiesellithium und Fluorkieselbarium

Eigenschaften
der wässrigen
Säure.

sind in Wasser schwer löslich. Einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, zersetzen sich die Kieselfluorverbindungen, Fluorkiesel entweicht, und ein Fluormetall bleibt zurück. Man hat auf diese Weise die Zusammensetzung dieser Verbindungen, und folglich auch die vorher angeführte Zerlegung des Fluorkiesels und des Wassers bestimmt; eine gewogene Quantität von wasserfreiem Fluorkieselbarium wurde geglüht, und der Glühungsverlust war Fluorkiesel. Die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Fluorbariums hat man aus der bekannten Zusammensetzung der Baryterde und der Fluorwasserstoffsäure berechnet.

2. Fluorbor und Fluorwasserstoffsäure.

Fluorbor. 708. Wenn man 2 Th. Fluorcalcium (Flufsspath) und 1 Th. geglühter Borsäure in einem Flintenlaufe bis zur Weifsglühen erhitzt, so zerlegt sich ein Theil Borsäure, der Sauerstoff derselben verbindet sich mit dem Calcium zu Kalkerde, womit der andere Theil borsäure Kalkerde bildet, und das Bor verbindet sich mit dem freigesetzten Fluor und entweicht als Gasart. Das Fluorborgas ist farblos und von 2,371 specifischem Gewichte; es raucht stark an der Luft, und wird vom Wasser in so großer Menge absorbirt, daß 1 M. Wasser 700 M. davon aufnehmen. Das Wasser erhitzt sich dabei stark, und das specifische Gewicht der Auflösung beträgt 1,77. Der Destillation unterworfen, entweicht zuerst etwas Gas, nachher geht die wässrige Auflösung unverändert über; sie kocht erst bei einer erhöhten Temperatur. Die wässrige Säure kann man am bequemsten bereiten, wenn man in Fluorwasserstoffsäure Borsäure auflöst. Das Fluorborgas wirkt auf organische Substanzen eben so zerstörend als die Schwefelsäure; mit Kalium erhitzt, wird es zerlegt; die gewöhnlichen Metalle zerlegen es selbst bei der Weifsglühhitze nicht.

Zusammensetzung.

In 100 Th. besteht das Fluorbor aus 83,74 Th. Fluor und 16,26 Th. Bor.

709. Läßt man nur so viel Fluorbor in Wasser treten, bis es anfängt stark sauer zu werden, so sondert sich Borsäure aus; so daß also eine ähnliche Zerlegung wie bei dem Fluorkiesel statt findet. Setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Basis hinzu, so scheidet sich gleichfalls Borsäure aus, und eine Verbindung von Fluorbor mit einem Fluormetall wird gebildet, in welcher das Fluor des Fluormetalls zum Fluor des Fluorbors wie 1:3 sich verhält.

Borfluorwasserstoffsäure.

3. Fluormetalle und Fluorwasserstoffsäure.

710. Eben so wie Fluorkiesel und Fluorbor mit Fluorwasserstoffsäure und mit Fluormetallen sich verbinden, gehen Fluorwolfram, Fluormolybdän, Fluorzirconium, Fluortitan, Fluortantal und andere Fluormetalle damit Verbindungen ein; auf einige dieser Verbindungen werde ich bei diesen Metallen selbst wieder zurückkommen.

Fluormetalle und Fluorwasserstoffsäure.

II. Cyanmetalle und Cyanwasserstoffsäure.

711. Die Verbindungen, welche der Cyanwasserstoff mit Cyanmetallen eingeht, sind noch viel zahlreicher, als die des Fluorwasserstoffs mit Fluorverbindungen; die Art, wie man diese Verbindungen zu betrachten hat, und die Zersetzung, welche statt findet, wenn sie mit Metalloxyden in Berührung kommen, ist ganz wie bei den Fluorwasserstoffverbindungen, so daß es keiner besonderen Erklärung dafür bedarf. Der Cyanwasserstoff verbindet sich mit dem Cyaneisen, sowohl mit dem, welches dem Eisenoxyd, als mit dem, welches dem Eisenoxydul entspricht, mit dem Cyanzink, Cyannickel, Cyankobalt, Cyankupfer, und wahrscheinlich auch mit dem Cyangold, Cyanplatina und den übrigen Metallen dieser Art; man erhält diese Verbindungen, wenn man die Verbindung zweier Cyanmetalle, z. B. Cyaneisen und Cyanblei, entweder mit Schwefelwasserstoff, oder mit einer anderen Säure zerlegt. Ich werde auf diese Verbindungen, theils wenn ich überhaupt die bisher beobachteten Arten von

Cyanmetalle und Cyanwasserstoffsäure.

Verbindungen anzuführen habe, theils bei den verschiedenen Metallen, welche in dieser Hinsicht interessante Cyanverbindungen bilden, z. B. beim Cyaneisen, weitläufiger zurückkommen; übrigens scheinen es nur Verbindungen von Metallen mit Cyan zu sein, welche mit dem Cyanwasserstoff und mit anderen Cyanmetallen sich vereinigen.

III. Schwefelverbindungen und Schwefelwasserstoffsäure.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

712. Sättigt man wasserfreien Alkohol mit Ammoniakgas, und löst in dieser Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff auf, so sondert sich nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver aus der Auflösung aus, welches vom Wasser zersetzt wird, mit Alkohol und Aether aber abgewaschen werden kann. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, zersetzt sich diese Verbindung, die Salzsäure verbindet sich mit Ammoniak, und eine ölartige Flüssigkeit, welche als Säure mit dem Ammoniak verbunden war, sondert sich aus. Diese Säure röthet das Lackmuspapier, treibt die Kohlensäure aus dem kohlen-sauren Kali und der kohlen-sauren Baryterde aus, und fällt die Bleioxyd-, Kupferoxyd- und Quecksilberoxydsalze, indem sie sich mit den Oxyden verbindet. Diese Verbindungen zersetzen sich unter Wasser sehr bald, indem Schwefelkohlenstoff ausgeschieden wird und Schwefelmetalle sich bilden. Die ölartige Flüssigkeit besteht also aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoffgas. Nach einer Analyse enthält der Schwefelkohlenstoff doppelt so viel Schwefel als der Schwefelwasserstoff. Eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelkalium erhält man gleichfalls, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Auflösung von Schwefelkalium in Wasser auflöst.

Schwefelmetalle mit Schwefelwasserstoff.

Eine andere Art von Verbindung, welche jedoch mit mehr Recht zu den eigentlichen Salzen zu zählen ist, geht der Schwefelwasserstoff mit Schwefelkalium, Schwefelbarium und anderen Schwefelmetallen ein. Leitet man

durch eine Auflösung von Schwefelkalium Schwefelwasserstoff, so lange es noch absorbiert wird, so erhält man durch Abdampfen diese Verbindung krystallisiert, auf die ich beim Schwefelkalium wieder zurückkommen werde. Eine concentrirte Auflösung von schwefelwasserstoffsau-rem Schwefelbarium erhält man, wenn man eine heiße Auflösung von Schwefelbarium, dessen Darstellung ich bei dem Barium anführen werde, erkalten läßt, und durch die Auflösung und die ausgesonderten Krystalle so lange Schwefelwasserstoff streichen läßt, als es noch absorbiert wird; der Schwefel im Schwefelmetall beträgt in diesen Verbindungen eben so viel, wie der Schwefel im Schwefelwasserstoff.

713. Auf ähnliche Weise verbindet sich auch der Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelmetallen. Man erhält eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit schwefelwasserstoffsau-rem Ammoniak, wenn man zu 1 M. mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol $\frac{2}{3}$ M. Alkohol und $\frac{1}{3}$ M. Schwefelkohlenstoff setzt, und, nachdem man die Verbindung aus Schwefelkohlenstoff mit schwefelwasserstoffsau-rem Ammoniak hat herauskrystallisiren lassen, die überstehende Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt und in Wasser von 0° erkalten läßt; es sondert sich alsdann ein krystallisirter Körper aus. Fällt man mit der Auflösung dieser Krystalle Metallsalze, so erhält man eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelmetallen. Wird die Ammoniakverbindung in Wasser aufgelöst, mit verdünnter Salzsäure zerlegt und sogleich mit vielem Wasser zersetzt, so fällt ein ölartiger Körper zu Boden, welcher eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff ist, und sich sehr bald zerlegt.

Schwefelcyan-
wasserstoff mit
Schwefelwas-
serstoffsäure.

IV. Schwefelwasserstoffäthersäure.

714. Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von schwefelwasserstoffsau-rem Schwefelbarium, welches aus 1 At. Barium, 2 At. Schwefel und 2 At. Wasserstoff

Darstellung
vermittelst
schwefelwas-
serstoffsäuren

Schwefelbarium

besteht, an weinschwefelsaurer Baryterde, welche aus 1 At. Bariumoxyd, 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether ($4C10HO$), wenn man diesen darin annehmen darf, besteht, etwas mehr hinzu, als nothwendig ist, damit die Bariummenge in beiden Verbindungen gleich ist, und destillirt die Flüssigkeit, so geht mit dem Wasser zugleich eine ätherartige Flüssigkeit über, welche durch die Einwirkung des mit der Schwefelsäure verbundenen Körpers auf den Schwefelwasserstoff gebildet wird, indem alles Schwefelbarium zersetzt wird und neutrale schwefelsaure Baryterde sich bildet. Da bei der Destillation etwas weinschwefelsaure Baryterde und etwas schwefelwasserstoffsaures Schwefelbarium zerlegt wird, ohne dafs diese Verbindung sich bildet, auch noch andere Zersetzungen stattfinden mögen, so enthält diese ätherartige Flüssigkeit noch fremde Beimengungen, unter anderen Schwefelwasserstoff. Von diesen Beimengungen reinigt man sie fast vollständig, wenn man sie einige Male mit Wasser, welches man erneuert, schüttelt, eine Zeit lang über Chlorcalciumstücke stehen läfst, und dann, bis man eine Temperatur von 112° erreicht, destillirt. Das Uebergegangene schüttelt man mit schwefelwasserstoffäthersaurem Schwefelquecksilber (s. 715.), bis es keinen Rückhalt von Schwefelwasserstoff mehr zeigt, destillirt dann über, und wiederholt diese Destillation.

vermittelt
schwefelwasserstoffsauren
Schwefelbarium.

715. Sehr leicht erhält man diese Verbindung, wenn man eine Kalialösung von 1,3 specifischem Gewichte, welche man mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigt, und eine Auflösung von weinschwefelsaurer Kalkerde von derselben Concentration in einem Wasserbade auf ähnliche Weise, wie bei der Aetherrectification den Aether, (s. 147.) der Destillation unterwirft. Das Uebergegangene enthält wenig Schwefelwasserstoff; man reinigt es auf die angeführte Weise.

Eigenschaften.

Noch reiner erhält man sie, wenn man die reine Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff auf eine

ähnliche Weise wie das Cyanquecksilber (s. 689.) zerlegt. Die so erhaltene reine Schwefelwasserstoffäthersäure hat einen durchdringenden, lauchartigen Geruch, einen süßlichen Geschmack, ein specifisches Gewicht von 0,84, wird erst unter -22° fest, und kocht, mit Platina in Berührung, bei 36° ; in Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältniß, in Wasser ist sie nur sehr wenig löslich.

Im Allgemeinen werden die Metalloxyde, Chlormetalle u. s. w., welche vom Schwefelwasserstoff zerlegt werden, auch leicht von dieser Säure zerlegt, indem sich Wasser und schwefelwasserstoffäthersaure Schwefelmetalle bilden. Auf Quecksilberoxyd wirkt sie augenblicklich und sehr heftig ein, eben so auf Goldoxyd und andere Oxyde dieser Klasse. Die Quecksilberverbindung ist farblos, schmilzt bei 85 bis 87° und ist fettig anzufühlen. Aus einer genauen Untersuchung dieser Quecksilberverbindung hat sich ergeben, dafs sie in 100 Th. besteht aus:

Quecksilber	62,163	=	1	At.,
Schwefel	19,758	=	2	-
Kohlenstoff	15,015	=	4	-
Wasserstoff	3,064	=	10	-

Zusammensetzung.

Da diese Verbindung durch Zersetzung des Quecksilberoxyds durch die Wasserstoffverbindung entstanden ist, wobei 2 Atome Wasserstoff an 1 At. Sauerstoff des Quecksilberoxyds abgegeben worden sind, so besteht die Säure aus 2 At. Schwefel, 4 At. Kohlenstoff, 12 At. Wasserstoff, oder aus 4 M. Aetheringas, wenn man dieses darin annimmt, und 4 M. Schwefelwasserstoffgas; dieses Resultat hat man auch durch die Analyse der reinen Säure erhalten. Bei der Bildung dieser Säure haben sich also 1 M. Sauerstoff und 2 M. Wasserstoff der Weinschwefelsäure ausgeschieden, und der Kohlenwasserstoff hat sich sowohl mit dem Schwefelwasserstoff des Schwefelbariums, als auch mit dem, welcher durch Zersetzung des Schwe-

felbariums gebildet wurde, verbunden. Mehrere Aetherinschwefelwasserstoff-Schwefelmetalle werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem ein Schwefelmetall sich ausscheidet und Aetherinschwefelwasserstoffsäure sich bildet, auf dieselbe Weise, wie die benzinschwefelsaure Baryterde durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Das spezifische Gewicht der gasförmigen Schwefelwasserstoffäthersäure beträgt 2,16; es ist demnach 1 M. derselben = $\frac{1}{6}$ M. Schwefel, 1 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, = 1 M. Schwefelwasserstoffgas + 1 M. Aetheringas.

Die Säure ist von ihrem Entdecker Mercaptan (*mercurium captans*) genannt worden. Schon früher (s. 168.) ist angeführt worden, dafs diese Säure zum Schwefelwasserstoffäther wie die Oxaläthersäure zum Oxaläther sich verhält, mithin wie Kieselfluorwasserstoffsäure zum Fluorkiesel.

Methylen-
schwefelwas-
serstoffsäure.

716. Destillirt man Holzätherschwefelsauren Kalk von 1,25 specifischem Gewichte mit schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium von demselben specifischen Gewichte, wie der weinschwefelsaure Kalk, so geht eine sehr flüchtige Verbindung über, welche man durch Schütteln mit etwas Kaliumauflösung vom Schwefelwasserstoff, und durch Digeriren mit Chlorcalcium vom Wasser reinigt. Sie kocht bei 25°, giebt mit essigsauerm Bleioxyd einen gelben Niederschlag, und mit Quecksilberoxyd eine weifse Verbindung, und ist wahrscheinlich nur Methylenchwefelwasserstoffsäure.

B. Sauerstoffsäuren, innig verbunden mit einer anderen Substanz.

1. Benzinschwefelsäure. 2. Benzinkohlensäure. 3. Benzoëschwefelsäure.

717. Diese drei Säuren sind schon weitläufig beim Benzin erwähnt worden (s. 122 bis 124.), und zwar weil sie die klarsten Beispiele sind, wie Schwefelsäure und

Kohlensäure sich mit einer indifferenten Substanz verbinden und neue eigenthümliche Säuren bilden. Ich habe damals diesen wichtigen Punkt der Theorie der Chemie, welcher insbesondere zur Erklärung der Verbindungen, die hier jetzt angeführt werden, von Wichtigkeit ist, in Zusammenhang mit einer großen Anzahl ähnlicher Verbindungen weitläufig abgehandelt. Zwei dieser Säuren sind nur in wissenschaftlicher Hinsicht, die Benzinkohlensäure (Benzoësäure) ist auch durch ihr Vorkommen und ihre Anwendung von Wichtigkeit; — was in dieser Hinsicht zu erwähnen ist, werde ich hier noch anführen.

718. Die Benzoësäure kommt im Benzoëharze, woher sie den Namen hat, in der Vanille, im Peruvianischen und Tolu-Balsam, im Drachenblute, im Zimmt und in anderen vegetabilischen Substanzen fertig gebildet vor; sie bildet sich auch durch Einwirkung der Luft auf das Bittermandelöl, und durch Oxydation des Fenchel- und Aniesöles vermittelt Salpetersäure. Am besten gewinnt man sie aus dem Benzoëharze; da darin die Säure von dem Harze eingehüllt wird, und das gepulverte Harz beim Digeriren sehr leicht schmilzt, so reibt man 16 Th. Harz mit $3\frac{1}{2}$ Th. kohlensauren Natrons und etwas Wasser zu einem dünnen Brei zusammen, welchen man mehrere Stunden unter beständigem Umrühren mit der Vorsicht digeriren läßt, dafs das Harz nicht schmilzt. Das benzoësaure Natron zerlegt man mit Schwefelsäure. Nach einer anderen Methode löst man das Benzoëharz in 3 Th. Alkohol von 75 p. C. auf, und sättigt die Auflösung, unter fortdauerndem Umrühren, mit kohlensaurem Natron, welches man in 8 Th. Wassers aufgelöst hat, und wozu man nachher 2 Th. Weingeist hinzusetzt. Den Weingeist destillirt man ab, und gießt die Auflösung des benzoësauren Natrons vom ausgeschiedenen Harze ab; aus dieser fällt man die Benzoësäure durch Schwefelsäure. Nach der ersten Methode erhält man 12 p. C. Benzoësäure vom Harze, nach der zweiten 18 p. C. Man kann auch direct

Vorkommen.

Darstellung
der
Benzoësäure.

aus dem Benzoëharze durch Sublimation die Säure gewinnen, am leichtesten, wenn man es in einer Porcellanschale, worüber man eine Papiertute stellt, mit einer Spirituslampe erwärmt; doch ist die Ausbeute nur sehr geringe.

4. Naphtalinschwefelsäure.

Darstellung.

719. Man erhält die Naphtalinschwefelsäure, wenn 7 Theile Naphtalin (s. 224.) und 5,2 Theile concentrirte Schwefelsäure zusammen erwärmt werden, bis die Masse flüssig geworden ist. Setzt man Wasser hinzu, so löst sich die Verbindung zugleich mit unveränderter Schwefelsäure auf, und ein Theil des Naphtalins fällt heraus; auf diesen Theil kann nämlich die unveränderte Schwefelsäure nicht mehr einwirken, weil sie durch die Bildung der Naphtalinschwefelsäure, welche nur halb so viel Wasser enthält, als die darin enthaltene Schwefelsäure vorher enthielt, diluirt worden ist. Sättigt man die saure Auflösung mit kohlsaurer Baryterde, so scheidet sich die Schwefelsäure, welche mit der Baryterde ein unlösliches Salz bildet, aus, und in der Auflösung ist die entstandene Verbindung mit Baryterde gesättigt enthalten. Man erhält aus dieser Auflösung zwei Barytsalze, welche man, da das eine viel löslicher ist, als das andere, durch Krystallisation trennen kann.

Eigenschaften.

Aus dem leichtlöslichen Barytsalze erhält man die Säure, wenn man die Baryterde genau mit Schwefelsäure ausfällt und die Flüssigkeit unter der Luftpumpe abdampft, als eine krystallinische, farb- und geruchlose Masse. Bei 100° schmilzt sie; stärker erhitzt, giebt sie etwas Schwefelsäure und Wasser ab; bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, fängt sie an sich zu zerlegen. Man kann selbst aus der bis zu diesem Punkt erhitzten Masse nach dem Erkalten noch unzersetzte Naphtalinschwefelsäure ausziehen; ein Beweis, dafs in dieser Säure Schwefelsäure und nicht Unterschwefelsäure mit einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigt ist.

720. Die Naphtalinschwefelsäure ist der Benzinschwefelsäure analog zusammengesetzt; sie bildet sich durch die Verbindungen von gleichen Maassen Schwefelsäuregas und Naphtalingas ($\frac{2}{3}$ Mfs. Schwefelgas, 6 Mfs. Sauerstoffgas + 20 Mfs. Kohlenstoffgas, 16 Mfs. Sauerstoffgas). In den Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 6:1. Ob man durch gehöriges Erhitzen 1 At. Wasser (2 Mfs. Wasserstoffgas, 1 Mfs. Sauerstoffgas) ausscheiden kann, müssen genauere Versuche noch entscheiden. Die Salze dieser Säure sind alle in Wasser, die meisten auch in Alkohol löslich; sie krystallisiren fast alle. Das Barytsalz kann man durch freiwilliges Verdampfen in Nadeln krystallisirt erhalten; es verändert sich an der Luft nicht und enthält kein Krystallisationswasser. Das schwerlösliche Barytsalz, von welchem man nur eine kleine Quantität verhältnißmäßig zum leichtlöslichen erhält, verdient zwar noch, so wie die Salze der darin enthaltenen Säure, eine nähere Untersuchung; doch ist es ausgemacht, daß die darin enthaltene Säure eben so wie die erwähnte zusammengesetzt ist, aber andere chemische Eigenschaften besitzt, also damit isomer ist. Auch kann man eine der Benzinschwefelsäure isomere Verbindung darstellen. Auf diese Säure werde ich späterhin bei der Aetherschwefelsäure zurückkommen.

Zusammensetzung.

5. Oxaläthersäure.

721. Löst man Oxaläther ($=4C_{10}H_{16}O_6$, s. 157.) in wasserfreiem Alkohol auf, und setzt so viel von einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol hinzu, als nöthig ist, um die Hälfte der Oxalsäure durch Kali zu sättigen, so fällt aus der Auflösung ein Salz in krystallinischen Schuppen heraus, welches fast ganz unlöslich in wasserfreiem Alkohol ist. Durch Filtriren und Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol erhält man es rein; es ist in Wasser leicht löslich, und aus der wässerigen

Darstellung der Oxaläthersäure.

Auflösung nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Setzt man Kali oder andere starke sauerstoffhaltige Basen im Ueberschufs zu Oxaläther und zu oxaläthersauren Salzen, so werden oxalsaure Salze und Alkohol gebildet. Das Kalisalz kann bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die Zusammensetzung des Salzes wurde ermittelt, indem die durch Zersetzung gebildete Oxalsäure mit Kalkerde verbunden, und das Kali aus dem kohlen-sauren Kali, welches man beim Glühen des Salzes erhält, bestimmt wurde; daraus ergab sich, dafs das Salz aus Oxaläther und oxalsaurem Kali ($4C_{10}HO\ddot{O} + K\ddot{O}$) ohne Krystallisationswasser bestehe.

Zusammen-
setzung.

Die Salze.

722. Löst man dieses Salz in Alkohol auf, welchen man mit so vielem Wasser versetzt, dafs er es reichlich auflöst, so kann man zuerst das beigemengte oxalsaure Kali, welches in dem verdünnten Alkohol, der das ätheroxalsaure auflöst, nicht löslich ist, durch Filtriren, und nachher das Kali vermittelst Schwefelsäure als schwefelsaures Kali trennen; die mit Wasser verdünnte Auflösung der Säure kann man mit kohlen-saurer Baryterde oder Kalkerde versetzen, und daraus ätheroxalsaure Salze darstellen, welche, wenn man die Auflösung derselben im Wasserbade verdampfen läfst, aus der syrupsdicken Auflösung herauskrystallisiren. Das Barytsalz kann man durch Schwefelsäure zerlegen, und so die Säure rein abscheiden. Versucht man die Säure an andere Basen, z. B. an Kupferoxyd, zu binden, so zerlegt sie sich, indem oxalsaures Kupferoxyd gebildet wird. Eine ähnliche Zerlegung findet statt, wenn man oxaläthersaures Kali mit Auflösungen verschiedener Metallsalze, z. B. mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxydul oder essigsau-rem Bleioxyd, versetzt, und die Auflösungen erwärmt und eine Zeit lang stehen läfst; kocht man eine Auflösung von oxaläthersaurem Kali und salzsaure Kalkerde, so bildet sich gleichfalls oxalsaure Kalkerde. Versucht man die Auflösung der Oxaläthersäure zu concen-
tri-

tiren, durch Abdampfen entweder im Wasserbade oder unter der Luftpumpe, so zersetzt sie sich, und es bleibt, wenn alles Wasser verdampft ist, reine Oxalsäure in Krystallen zurück, so daß man, wenn man sie mit kohlensaurer Kalkerde versetzt, kein lösliches Salz mehr erhält. Aus dem Verhalten dieser Säure geht sehr klar hervor, daß sie aus Oxaläther und Oxalsäure besteht.

6. Weinschwefelsäure. 7. Schwefeläthersäure. 8. Holzgeistschwefelsäure.

723. Weinschwefelsäure. Die Weinschwefelsäure erhält man, wenn man zu 1 Th. wasserfreien Alkohol 2 Th. concentrirte Schwefelsäure allmählig hinzusetzt; die Säure sättigt man mit kohlen-saurem Baryt. Die unveränderte Schwefelsäure verbindet sich mit der Baryterde zu einem unlöslichen, die Weinschwefelsäure zu einem löslichen Salze; die Auflösung desselben fällt man genau mit Schwefelsäure. Unter der Luftpumpe kann man die Auflösung der Säure bis zu einem specifischen Gewichte von 1,319 concentriren; sie ist in diesem Zustande ölar-tig, farblos und von stark saurem Geschmack. Versucht man sie stärker zu concentriren, so zersetzt sie sich; durch Kochen wird sie sogar im verdünnten Zustande zerlegt.

Darstellung
der Wein-
schwefelsäure.

724. Die weinschwefelsauren Salze erhält man, wenn man die Auflösung der weinschwefelsauren Baryterde mit löslichen schwefelsauren Metallsalzen fällt, oder die Basis in der Säure auflöst; sie sind ohne Ausnahme in Wasser, die meisten auch in Alkohol löslich. Das Kalisalz und das Barytsalz krystallisiren in schönen großen Krystallen; den größten Theil der Salze kann man krystallisirt erhalten. Erhitzt zersetzen sich diese Salze, das Barytsalz schon vor dem Kochpunkte des Wassers; durch Chlor wird die weinschwefelsaure Baryterde nicht zersetzt.

Salze
derselben.

Das krystallisirte Kalisalz ($=\overset{+}{K}+2\overset{-}{S}+4C10H10$) Zusammen-

I.

38

setzung. enthält nach verschiedenen genauen Untersuchungen doppelt so viel Schwefelsäure, wie das neutrale schwefelsaure Kali, und außerdem eine Verbindung, in welcher Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniß wie im Aether enthalten sind; der Sauerstoff derselben verhält sich zu dem des Kali wie 1:1.

Darstellung
der Schwefel-
äthersäure.

725. Schwefeläthersäure. Setzt man vorsichtig bei der niedrigsten Temperatur, welche man erhalten kann, Aether oder absoluten Alkohol in Tropfen zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so bilden sich wasserhaltige Schwefelsäure und eine eigenthümliche Säure, und wenn Aether angewandt worden ist, außerdem noch schweres Weinöl. Das Barytsalz dieser Säure erhält man auf ähnliche Weise, wie das Barytsalz der Weinschwefelsäure, krystallisirt und rein, nur dafs man noch die im Wasserbade eingedampfte concentrirte Auflösung mit wasserfreiem Alkohol übergießt, worin das Salz unlöslich ist.

Die schwefeläthersauren Salze erhält man, wie die weinschwefelsauren und die Säure, durch Ausfällen der Baryterde aus der Auflösung des Salzes durch Schwefelsäure; unter der Luftpumpe läßt sie sich zur Syrupsdicke eindampfen.

Das Barytsalz läßt sich bis über 200° erwärmen, ohne sich zu zersetzen; bei 320° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben; stärker erhitzt, zersetzt es sich. Das Kupfersalz kann man in Krystallen erhalten. Am leichtesten krystallisirt das Kalisalz; bis 200° erhitzt, verliert es nicht an Gewicht.

Zusammen-
setzung.

726. Das schwefeläthersaure Kalisalz ist genau so zusammengesetzt, wie das weinschwefelsaure Salz. Auch sind die übrigen schwefeläthersauren Salze, z. B. das Baryt- und Kupfersalz, welche man, ohne dafs sie sich zersetzen, bis alles Wasser, was sie abgeben, fortgegangen ist, erhitzen kann, nach demselben Verhältniß zusammengesetzt; dafs kein Wasser in den schwefeläthersauren Salzen zurückbleibt, ersieht man aus dem Verhalten des Kalisalzes am besten, welches bis zu 300 bis 350° erhitzt

werden kann, bei welcher Temperatur es schmilzt, ohne zersetzt zu werden.

727. Die Art und Weise, wie man die Zusammensetzung dieser beiden Säuren anzusehen hat, ist von Wichtigkeit für die Theorie der Aetherarten und der Aetherbildung. Durch die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzin werden gleichfalls zwei ganz gleich zusammengesetzte Säuren gebildet; wenn man nämlich die zähe Masse, welche man, indem man Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt, erhält, in Wasser auflöst, mit kohlenaurer Baryterde sättigt, und das aufgelöste Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt, so krystallisirt beim Abdampfen des Kupfersalzes zuweilen nichts, zuweilen nur ein Theil des aufgelösten Salzes heraus. Was krystallisirt, ist das früher schon beschriebene benzinschwefelsaure Kupfersalz (s. 122.); was nicht krystallisirt, scheidet sich als ein unkrystallinisches Pulver beim Eintrocknen der Auflösung aus. Keine Verbindung der Säure dieses Salzes hat man krystallisirt erhalten. Das Kupfersalz kann man eben so stark erhitzen, wie das benzinschwefelsaure Kupferoxyd, ohne dafs es sich zersetzt, und es ist genau so zusammengesetzt, wie dieses. Wenn man Sulfobenzid in Schwefelsäure auflöst, erhält man eine Säure, welche dieselben Salze giebt. Bei dem Naphtalin kommen gleichfalls zwei ganz gleich zusammengesetzte Säuren vor. Bei der Benzinschwefelsäure besteht offenbar die eine aus Sulfobenzid und Schwefelsäure, die andere dagegen wahrscheinlich aus Benzin und Schwefelsäure, aus welcher Verbindung die Ausscheidung eines Atoms Wasser erst durch das Binden an eine Basis bewirkt wird. Würde man ein ähnliches Verhalten bei der Weinschwefelsäure voraussetzen, so würde sie aus Schwefelsäure und Alkohol bestehen, aus welcher Verbindung sich ein Atom Wasser erst durch die Basis, womit die Säure verbunden wird, ausscheidet, und die Schwefeläthersäure aus Schwefelsäureäther, welcher noch nicht

Wie hat man die Zusammensetzung dieser beiden Säuren anzusehen?

dargestellt ist, und Schwefelsäure. Dafs in diesen Säuren Alkohol und nicht Aether enthalten ist, wird durch eine Vergleichung ihrer Zusammensetzung mit den Benzinschwefelsäuren und den Naphtalinschwefelsäuren noch wahrscheinlicher; in diesen ist 4 M. Benzinas oder 4 M. Naphtalingas mit 4 M. Schwefelsäure verbunden. In der Weinschwefelsäure, wenn Aether darin enthalten ist, kommen auf 4 M. Säure nur 2 M. Aether, während, wenn man Alkohol darin annimmt, 4 M. Alkohol darauf kommen. Destillirt man krystallisirte Essigsäure mit weinschwefelsaurem Kalk, und zwar 1 Th. mit 5 Th., so erhält man reinen Essigäther. Diese Bildung der Sauerstoffsäuren, so wie die Zersetzung der Aetherarten in Säuren und Alkohol, wird darauf führen, dafs der Essigäther, so wie die anderen ihm entsprechenden Aetherarten, dadurch entstanden sind, dafs Alkohol und die Säure sich mit einander verbunden haben, und ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat; dafür spricht auch die dem Maafse nach ähnliche Zusammensetzung der indifferenten Verbindungen des Benzins mit Säuren. Einen entscheidenden Beweis besitzen wir nicht, dafs Aether als solcher in der Weinschwefelsäure enthalten sei, und unstrittig ist eine Verbindung, welche entsteht, wenn aus Alkohol sich die Hälfte des Wassers ausscheidet, eine andere als der Aether, indem in 1 M. des letzteren 2 M. Kohlenwasserstoffgas und 1 M. Wassergas enthalten sind, während in 1 M. Alkoholgas, woraus sich die Hälfte Wasser ausgeschieden hat, nur 1 Maafs Kohlenwasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Wassergas enthalten ist. Der Aether wäre demnach eine innigere Verbindung derselben Elemente. Dafs die Weinschwefelsäure, mit Schwefelsäure in Ueberschufs gekocht, Aether giebt, ist kein Beweis für das Vorhandensein des Aethers als solcher, da sie mit einer wasserhaltigen Basis im Ueberschufs bei derselben Temperatur Alkohol giebt, und sogar, wenn eine verdünnte Auflösung derselben gekocht wird, auch ohne eine solche

Contactsubstanz, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. Die concentrirte Schwefelsäure löst Aether in großer Menge auf, sie wirkt aber erst bei einer erhöhten Temperatur darauf ein, wodurch Weinschwefelsäure entsteht; wirken dagegen Alkohol und concentrirte Schwefelsäure auf einander, so erhält man auch ohne Temperaturerhöhung Weinschwefelsäure.

Das schwefeläthersaure Kali, mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt, ohne sich zu schwärzen, Wasserstoffgas, wie dieses mit mehreren kohlenhaltigen Substanzen der Fall ist, mit Oxalsäure z. B., ja mit der Kohle selbst.

728. Leitet man (s. 725.) wasserfreie Schwefelsäure in wasserfreien Alkohol oder Aether, so erhält man, wenn man die Säure mit Baryterde sättigt, ein Salz, welches sich schwerer in Alkohol löst, als das vorhergehende. Die Säure dieses Salzes zerlegt sich sehr leicht, besonders wenn sie von der Basis getrennt wird; es entstehen dabei Schwefelsäure, die vorhin erwähnte Säure, und noch andere nicht ausgemittelte Produkte. Eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Säure und der vorhergehenden hat man noch nicht auffinden können; neue Versuche müssen entscheiden, ob sie nur eine unreine Schwefeläthersäure, und welche Substanz dieser beigemengt ist.

729. Holzgeistschwefelsäure. Die Darstellung der Säure, welche man erhält, wenn man Holzgeist und Schwefelsäure auf andere einwirken läßt, ist schon früher (s. 207.) angeführt worden. Stellt man die Auflösung des Barytsalzes unter eine Glocke mit Schwefelsäure, so erhält man es in Krystallen. Das Kalisalz, das Kalksalz und Bleisalz krystallisiren, zerfließen aber; das Bleisalz zerfällt leicht in schwefelsauren Holzäther und schwefelsaures Bleioxyd. Diejenigen Salze, welche man, ohne daß sie sich zersetzen, so lange erhitzen kann, bis sie kein Wasser mehr abgeben, sind alsdann den weinschwefelsauren Salzen analog zusammengesetzt ($=\dot{K}+2\ddot{S}$

Darstellung
der Holzgeist-
schwefelsäure.

Holzgeist-
schwefelsaure
Salze.

+2C6H10), und aus ihrer Zerlegung folgt, dafs sie aus schwefelsaurem Holzäther und einem schwefelsauren Salze bestehen ($\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}+2\text{C}_6\text{H}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$). In diesen Säuren kennen wir demnach, wie bei der Oxaläthersäure, die Verbindung ($=2\text{C}_6\text{H}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$), welche darin mit Schwefelsäure verbunden ist.

9. Weinphosphorsäure.

730. Mischt man gleiche Theile Phosphorsäure, welche so concentrirt angewandt werden mufs, dafs sie dickflüssig ist, und wasserfreien Alkohol, hält die Flüssigkeit einige Minuten bei 80°, und verdünnt sie am andern Tage mit der achtfachen Menge Wasser, so erhält man, wenn man sie mit kohlenaurer Baryterde sättigt und filtrirt, nachdem man sie eine Zeit lang, um den überschüssigen Alkohol zu verjagen, gekocht hat und bis 70° hat erkalten lassen, beim Erkalten der Auflösung weinphosphorsäure Baryterde in Krystallen. 100 Th. Wasser lösen 9,3 Th. Salz bei 40° auf; bei dieser Temperatur ist nämlich die Löslichkeit des Salzes am grössten. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Man kann es fast zur Rothglühhitze erhitzen, ohne dafs es zersetzt wird; es verliert dabei nur Krystallisationswasser. Bei der Rothglühhitze wird es zerlegt, und giebt kaum Spuren von Alkohol und Aether; es verhält sich in dieser Hinsicht dem ätherschwefelsauren Baryt ähnlich. Das Silber-, Quecksilber-, Blei- und Kalisalz kann man, da sie schwerlöslich sind, durch Fällen einer Auflösung des Barytsalzes mit Auflösungen des schwefelsauren Salzes dieser Basen erhalten.

Zusammensetzung derselben.

731. In der weinphosphorsäuren Baryterde ($=\overset{\cdot\cdot}{\text{Ba}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}+4\text{C}_10\text{H}_{10}$), deren Zusammensetzung durch eine Analyse ermittelt worden ist, und in den andern weinphosphorsäuren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Phosphorsäure wie 2:5, wie in den neutralen phosphorsäuren Salzen, so dafs also hier ein ganz anderes Verhältnifs eintritt, wie bei den vorher erwähnten Säuren.

Unstreitig verhalten sich aber diese den gewöhnlichen neutralen phosphorsauren Salzen ähnlich, in welchen mit 2 At. des basisch phosphorsauren Salzes stets 1 At. Phosphorsäurehydrat ($=2\overset{3}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}+\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$) verbunden ist, so dafs in den weinphosphorsauren Salzen, statt 1 At. Phosphorsäurehydrat, 1 At. Phosphorsäureäther enthalten ist; mithin würde die Zusammensetzung des Barytsalzes durch $2\overset{3}{\text{Ba}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}+4\text{C}_{10}\text{H}_{10}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ anzugeben sein.

Weinphosphorsäure mit essigsaurem Kali destillirt, giebt Essigäther, woraus folgt, dafs die Weinphosphorsäure der Weinschwefelsäure, und nicht der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzt ist.

732. Die Weinphosphorsäure erhält man durch die Darstellung. Zerlegung des weinphosphorsauren Baryts mit Schwefelsäure; abgedampft unter der Luftpumpe, erhält man sie als syrupsdicke Flüssigkeit; in einer concentrirten Auflösung bilden sich kleine Krystalle, und in Wasser aufgelöst kann man sie, ohne dafs sie sich zersetzt, kochen. Im concentrirten Zustande erhitzt, giebt sie zuerst Alkohol und Aether, dann Kohlenwasserstoff, und Kohle und Phosphorsäure bleiben zurück. Mischt man gleiche Theile concentrirte Phosphorsäure und Alkohol bei einer niedrigen Temperatur, oder erhitzt man das Gemenge bis zum Kochen, so ist die Menge der gebildeten Weinphosphorsäure nicht merklich verschieden. Eigenschaften der Säure.

10. Weinäthersäure. 11. Weinholzäthersäure.
12. Paraweinäthersäure. 13. Paraweinholzäthersäure.

733. Weinäthersäure. Die Weinäthersäure bildet sich, wenn man 1 Th. Weinsäure in 1 Th. Alkohol auflöst; sie bildet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur; vollständiger findet die Verbindung aber statt, wenn man die Auflösung mehrere Stunden bei einer Temperatur zwischen 60 bis 70° erhält. Die Flüssigkeit verdünnt man, und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, wo Bildung der Weinäthersäure.

bei sich weinsaurer Baryt ausscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man, wenn man sie an der Luft verdampfen läßt, das Barytsalz in Blättchen. Löst man diese in Wasser auf, und fällt die Baryterde durch Schwefelsäure, so erhält man, wenn man die filtrirte Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe abdampft, die Säure in schönen Krystallen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und Wasser aus der Luft anziehen. Bis 165° und darüber erhitzt, zersetzt sich die Säure, indem Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure nebst verschiedenen anderen Produkten entweichen und Kohle zurückbleibt. Löst man die Säure in 40 Th. Wasser auf, und kocht die Auflösung, so zersetzt sie sich in Alkohol und Weinsäure.

Eigenschaften. **Salze derselben.** 734. Das weinäthersaure Kali ist leicht löslich in Wasser; kocht man die Auflösung, so scheidet sich saures weinsteinsaures Kali aus, und Alkohol wird frei.

Zusammensetzung. 735. Diejenigen Salze, welche sich bei der Temperatur, wobei alles Wasser, was sie abgeben, fortgeht, noch nicht zersetzen, sind den oxaläthersauren analog zusammengesetzt ($=\dot{K} + 8C8H10O + 4C10H1O$). Das Silbersalz erhält man in dieser Zusammensetzung krystallisirt, wenn man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit dem Barytsalze fällt. In der krystallisirten Säure ($=\dot{H} + 8C8H10O + 4C10H1O$) ist 1 At. Wasser enthalten.

Darstellung der Paraweinäthersäure. 736. Paraweinäthersäure. Um diese Säure zu gewinnen, übergießt man 1 Th. Paraweinsäure mit 4 Th. Alkohol, und destillirt die Auflösung bei einer gelinden Wärme, indem man von Zeit zu Zeit den übergegangenen Alkohol zurückgießt; wenn die bis zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit keine Krystalle absetzt, so verdünnt man sie mit Wasser, und sättigt sie mit kohlen-saurer Baryterde. Aus der filtrirten und unter der Glocke der Luftpumpe abgedampften Flüssigkeit erhält man das Barytsalz in kleinen Prismen krystallisirt. Zersetzt man

die Auflösung dieses Salzes mit Schwefelsäure, so erhält man aus der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe die Säure in Krystallen.

737. Die krystallisirte Säure ($=2\text{H}+8\text{CSH}100+4\text{C}10\text{H}10$) enthält 2 At. Wasser, also doppelt so viel, wie die Weinätherschwefelsäure, so dafs bei dieser Säure dasselbe Verhältnifs statt findet, wie bei der Weinsäure und Paraweinsäure. Das Silbersalz ($=\text{Ag}+8\text{CSH}100+4\text{C}10\text{H}10$), welches man wie das weinäthersaure erhält, ist wie die scharf getrockneten Salze zusammengesetzt; die Säure hat also genau in ihren Salzen die Zusammensetzung der vorigen.

Zusammensetzung der Säure,

der Salze.

738. Wein- und Paraweinholzäthersäure. Behandelt man Weinsäure und Paraweinsäure auf ähnliche Weise mit Holzgeist, so erhält man zwei neue Säuren, und durch sie zwei Reihen von Salzen, welche der Weinäthersäure und Paraweinäthersäure und ihren Salzen so ähnlich sind, dafs nichts Besonderes dabei hervorzuheben ist; sie sind jenen ganz analog zusammengesetzt, und enthalten, statt 4 M. Kohlenstoffgas, 10 M. Wassergas, 1 M. Sauerstoffgas, demnach 2 M. Kohlenstoffgas, 6 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas.

Wein- und Paraweinholzäthersäure.

Bei diesen vier Säuren ist es noch nicht gelungen, den Aether, welcher darin enthalten ist, wie bei der Oxaläthersäure, darzustellen, wir kennen also noch keinen Weinäther.

14. Cetenschwefelsäure. 15. Glycerinschwefelsäure.

739. Cetenschwefelsäure. Die Existenz der Cetenschwefelsäure und die Zusammensetzung des cetenschwefelsauren Kali's habe ich schon angeführt (s. 223.). Man erhält es, wenn man Aethyl mit Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren erwärmt, die Masse dann in Alkohol auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von Kali in Alkohol hinzusetzt; das gebildete schwefel-

Darstellung der Cetenschwefelsäure.

saure Kali scheidet sich sogleich aus, und in der Auflösung ist Aethyl und das Kalisalz enthalten. Die Flüssigkeit läßt man krystallisiren, und wäscht die Krystalle mit Aether aus, welcher das Aethyl auflöst. Das cetenschwefelsaure Kali ($= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{32C}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{66H}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{10}}$) ist wie das weinschwefelsaure Kali ($= 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{4C}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{10H}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{10}}$) zusammengesetzt, indem in die Stelle von 4 M. Aetheringas (= 4 M. Kohlenstoffgas + 8 M. Wasserstoffgas) 4 M. Cetengas (= 32 M. Kohlenstoffgas, 64 M. Wasserstoffgas) treten. Das specifische Gewicht des Cetengases beträgt 8; demnach besteht 1 M. desselben aus 8 M. Kohlenstoffgas und 16 M. Wasserstoffgas. Eine Verbindung des Cetens, welche sich zum Aethyl verhält, wie der Aether zum Alkohol, und die, wenn man in den weinschwefelsauren Salzen Aether annehmen will, in den cetenschwefelsauren Salzen existiren würde, hat man bisher noch nicht entdecken können.

Darstellung
der Glycerin-
schwefelsäure.

740. Glycerinschwefelsäure. Mengt man Glycerin, welches aus 3 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas und 6 M. Sauerstoffgas besteht, und das man beim Verseifen der Fette erhält, mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so findet eine Verbindung und Temperaturerhöhung statt. Löst man die Masse in Wasser auf, sättigt sie mit Kalk, und dampft die filtrirte Auflösung bis zur Syrupsdicke ein, so erhält man beim Erkalten farblose Krystalle eines Kalksalzes, welches leicht löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol ist. Fällt man die Auflösung desselben durch Oxalsäure, so erhält man eine Auflösung der Glycerinschwefelsäure, welche sich selbst unter der Glocke der Luftpumpe nicht abdampfen läßt, sondern sich dabei in Glycerin und Schwefelsäure zerlegt. Die Glycerinschwefelsäure zerlegt sehr leicht die kohlen-sauren Salze; die Salze derselben sind sehr leicht löslich, und zerlegen sich leicht. Erwärmt man glycerinschwefelsauren Kalk mit Kalkwasser, oder das Barytsalz mit Barytwasser, so findet sogleich eine

Zersetzt sich
leicht.

Zersetzung statt, Glycerin scheidet sich aus, und schwefelsaure Salze bilden sich.

Der glycerinschwefelsaure Kalk ($\text{CaS}^2 + 3\text{C}_{14}\text{H}_{5}\text{O}$), bei 110° getrocknet, ist wie die früher angeführten ähnlichen Verbindungen zusammengesetzt; 1 Atom Wasser ($=2\text{H}_1\text{O}$) hat sich nämlich auch bei dieser Verbindung ausgeschieden, ohne dafs man die dieser Zusammensetzung entsprechende Substanz hat darstellen können. Auch in den Fetten ist das Glycerin mit der fettigen Säure so verbunden, dafs sich dieses Atom Wasser gleichfalls ausgeschieden hat.

16. Bittermandelölschwefelsäure. 17. Bittermandelölameisensäure (Mandelsäure).

741. Bittermandelölschwefelsäure. Wenn man Bittermandelöl zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, und etwas schweflichte Säure entwickelt sich. Durch Sättigen der Säure mit kohlenaurer Baryterde erhält man ein lösliches Barytsalz, welches abgedampft eine zähe Masse ohne Spuren von Krystallisation giebt; mit schwefelsaurem Zinkoxyd oder schwefelsaurer Magnesia zerlegt, erhält man ein krystallisirbares Magnesia- und Zinksalz und eine leichtlösliche, nicht krystallisirbare Verbindung.

Bittermandelölschwefelsäure.
Darstellung.

Die Bittermandelölschwefelsäure unterscheidet man von der Benzoëschwefelsäure durch ihr Verhalten gegen Baryterde, da diese sich damit zu einem schwerlöslichen, gut krystallisirenden Salze, welches sauer reagirt, verbindet.

Die Zusammensetzung der Bittermandelölschwefelsäure ist noch nicht ermittelt worden, so dafs es selbst noch unentschieden ist, ob Bittermandelöl darin enthalten ist.

Zusammensetzung.

742. Bittermandelölameisensäure (Mandelsäure). Versetzt man das mit dem Bittermandelöl übergehende Wasser, welches Blausäure und Bittermandelöl

Bittermandelölameisensäure.
Darstellung.

enthält, mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit, bis keine freie Chlorwasserstoffsäure mehr vorhanden ist, ab, so bleibt, wenn man den Rückstand mit Aether übergießt, Salmiak aufgelöst, und bei dem Verdampfen des Aethers an der Luft die Bittermandelölameisensäure in Krystallen zurück; durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man sie rein.

Eigenschaften. Die Säure ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich; erhitzt man die Krystalle derselben, so schmelzen sie und geben Wasser ab. Stark erhitzt, wird sie zersetzt und es bleibt Kohle zurück. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und bildet neutrale Salze. Das Baryt- und Magnesiasalz kann man in Krystallen erhalten; das Ammoniak- und Kalisalz krystallisiren schwer.

Zusammensetzung. Die krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure besteht aus
16 M. Kohlenstoffgas, 16 M. Wasserstoffgas, 6 M. Sauerstoffgas.

Die an Basen gebundene Säure, wenn das Salz bei 100° erwärmt wird, besteht aus

16 M. Kohlenstoffgas, 14 M. Wasserstoffgas, 5 M. Sauerstoffgas.

Wie diese an-
zwischen ist.

Erhitzt man die Auflösung der Säure mit Mangansuperoxyd, so entweicht Kohlensäure, und Bittermandelöl destillirt über. Leitet man Chlorgas in die Auflösung, setzt nachher Kali hinzu, und fährt mit dem Durchleiten des Chlorgases fort, so wird die Säure zersetzt, und Kohlensäure und Benzoësäure bilden sich. Diese Zersetzung und die ermittelte Zusammensetzung der Säure führen offenbar darauf, daß sie aus Ameisensäure ($=2C2H3O$) und aus Bittermandelöl ($=14C12H2O$) besteht. Sie ist aber nicht vollkommen ähnlichen Säuren, z. B. der Benzoëschwefelsäure oder Benzinschwefelsäure, analog zusammengesetzt, in welchen 2 Atome Schwefelsäure enthalten sind, während in dieser Säure nur 1 Atom Ameisensäure mit dem Bittermandelöl verbunden ist. Dieses kann zu der Vermuthung führen, daß das Bittermandelöl sich dem Sulfobenzid ähnlich verhält, und entstanden ist, indem 1 Atom Benzin ($=12C12H$) und 1 Atom Ameisen-

säure ($=2C2H3O$) sich verbunden, und 1 Atom Wasser ($=2H1O$) aus der Verbindung sich ausgeschieden hat; demnach würde die Bittermandelölameisensäure eigentlich Benzinameisensäure, und der Benzinschwefelsäure und Benzoësäure analog zusammengesetzt sein. Da durch Einwirkung von starken Säuren auf Cyanwasserstoffsäure Ammoniak und Ameisensäure (s. 693.) gebildet werden, so kann die neue Säure entstanden sein, indem die mit dem Bittermandelöl im Wasser enthaltene Cyanwasserstoffsäure sich zerlegte, und im Entstehungsaugenblicke sich mit dem Bittermandelöl verband. Vielleicht wäre es auch möglich, daß im Bittermandelöl-Wasser eine Verbindung von Benzin mit Cyanwasserstoffsäure enthalten ist; auf jeden Fall verdient die Art, wie Cyanwasserstoffsäure und Bittermandelöl sich bei der Destillation bilden, noch eine nähere Untersuchung, da man, wenn man die bitteren Mandeln vor der Destillation mit Alkohol auszieht, kein Bittermandelöl und keine Blausäure erhält.

18. Indigblau-Schwefelsäure.

743. Löst man Indigo in Nordhäuser Schwefelsäure auf, so bilden sich zwei Säuren. Wenn man in einer Auflösung derselben Wolle färbt, so verbinden sie sich mit dieser, und wenn man diese mit einer sehr diluirten Auflösung von kohlenurem Ammoniak in Wasser digerirt, so verlassen die Säuren die Wolle und verbinden sich mit dem Ammoniak. Wird die Auflösung bei 60° zur Trockene abgedampft und mit Alkohol von 0,833 übergossen, so löst sich ein Ammoniaksalz auf, und ein anderes bleibt zurück. Fällt man essigsäures Bleioxyd mit der wässerigen Auflösung des in Alkohol unlöslichen Ammoniaksalzes, so erhält man ein blaues Bleisalz, und fällt man die Auflösung des Ammoniaksalzes in Alkohol mit einer Auflösung von essigsäurem Bleioxyd in Alkohol, so erhält man gleichfalls ein blaues Bleisalz, worin die andere Säure enthalten ist. Wird sowohl das eine wie das andere Bleisalz mit Wasser angerührt, und durch

Darstellung
der Indigblau-
Schwefelsäure.

Schwefelwasserstoffgas zerlegt, so lösen sich die Säuren auf, und Schwefelblei scheidet sich aus, welches man, nachdem die Flüssigkeit eine Zeit lang der Luft ausgesetzt worden, durch Filtration abscheidet. Beide Säuren kann man durch vorsichtiges Abdampfen concentriren, und sie liefern Salze, welche man am besten erhält, wenn man die Säure mit der nöthigen Menge Basis sättigt; beide Reihen von Salzen geben, bei vorsichtigem Abdampfen, Massen, welche nicht krystallisiren und einen starken Kupferglanz besitzen.

Eigenschaften
ihrer Salze.

Fällt man die wässerige Auflösung des in Alkohol löslichen Ammoniaksalzes mit Chlorbarium, so fällt eine Verbindung der Säure mit Baryterde zu Boden, welche etwas in kochendem Wasser löslich ist, und beim Erkalten sich in Schuppen aus der heißen Auflösung ausscheidet. Die Verbindungen der Alkalien mit dieser Säure sind wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich. Die Salze dieser Säure können stark erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Setzt man Schwefelsäure zu der Auflösung eines Salzes der anderen Säure hinzu, und nachher Chlorbarium, so besteht der Niederschlag aus einer Verbindung der ersten Säure mit Baryterde. Die Verbindung der zweiten Säure mit Baryterde ist in Wasser leicht löslich; die Verbindung mit dem Bleioxyd der ersten Säure ist in Wasser nur wenig, die der zweiten viel leichter löslich.

Durch desoxydirende Substanzen, z. B. wenn man zu den Säuren Zink oder Eisen hinzusetzt, oder sie mit Schwefelwasserstoff in Berührung bringt, kann man das Indigblau, indem es dadurch reducirt wird, aus seinen Verbindungen trennen, welche sich aber sogleich, wenn es wieder Sauerstoff aufgenommen hat, damit verbinden. Auch durch andere Salze kann man das Indigblau seinen Verbindungen entziehen; wenn man z. B. zu dem Barytsalze der ersten Säure Chlorbarium, und nachher phosphorsaures Natron hinzusetzt, so fällt die

phosphorsaure Baryterde als ein hellblauer Niederschlag nieder.

Die Zusammensetzung dieser interessanten Säuren ist noch nicht ermittelt.

744. Ausser den angeführten Verbindungen, in welchen Schwefelsäure, mit einer anderen Substanz verbunden, neue und eigenthümliche Säuren bildet, kann man noch viele andere Säuren, welche Schwefelsäure enthalten, darstellen; z. B. die Holzschwefelsäure erhält man, wenn man den vegetabilischen Faserstoff, nämlich die reine Holzsubstanz oder Lumpen, mit Schwefelsäure übergießt. Diese Säuren sind jedoch noch nicht so vollständig untersucht, dafs ich sie hier aufführen dürfte.

Holzschwefelsäure.

19. Picrinsalpetersäure.

745. Diese Säure bildet sich bei der Behandlung der meisten thierischen Substanzen mit Salpetersäure, wenn man diese in Ueberschufs anwendet; man erhält sie am leichtesten aus dem Indig. Wird 1 Th. Indig mit 8 bis 9 Th. Salpetersäure gelinde erhitzt, und zu der erhaltenen Flüssigkeit, nachdem die Einwirkung der Salpetersäure aufgehört hat, und sie bis zum Kochen erwärmt worden ist, so lange Salpetersäure zugesetzt, als sich noch Stickstoffoxyd entwickelt, so ist alles, was durch Salpetersäure zersetzbar war, zerstört, und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die Picrinsalpetersäure in glänzenden gelben Krystallen heraus. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem mehr löslich; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie hat einen intensiv bitteren Geschmack und eine gelbe Farbe. Erwärmt schmilzt sie und sublimirt sich unverändert; rasch in der Luft erhitzt, entzündet sie sich. Durch Chlor und Salpetersäure wird sie nicht verändert; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf, und wird unverändert durch Wasser daraus gefällt.

Picrinsalpetersäure.

Darstellung.

Zusammensetzung. 746. Die Krystalle der Säure sind wasserfrei; sie bestehen, nach der Untersuchung, aus $12\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffg., 6 M. Wasserstoffg., 6 M. Stickstoffg., 15 M. Sauerstoffg.

In den neutralen picrinsalpetersauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 15:1. Man erhält sie fast alle krystallisirt. Die Krystalle sind gelblich von Farbe und von ausgezeichnetem Glanz; rasch erhitzt, explodiren sie heftig. Das Kalisalz ist nur in 240 Th. Wasser löslich, in warmem Wasser jedoch leichter löslich; es ist wasserfrei. Das Kalksalz, Barytsalz, Magnesiasalz und mehrere andere sind in Wasser sehr leicht löslich. Diese Säure besteht ohne Zweifel aus Salpetersäure und einem Kohlenwasserstoff, welcher vielleicht 2 M. Kohlenstoff mit 1 M. Wasserstoff, und den man Picrin nennen könnte, verbunden enthält; sie ist auch unter dem Namen Weltersches Bitter und Kohlenstickstoffsäure bekannt.

20. Leucinsalpetersäure. 21. Leimsüßsalpetersäure.

Darstellung von Leucin.

747. Um Leucin zu erhalten, löst man zerschnittenes, ausgewaschenes und ausgepresstes Fleisch in einer gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen auf, und kocht die Auflösung, nachdem man das Fett, welches darauf schwimmt, weggenommen, und sie mit drei Mal so viel Wasser verdünnt hat, als man Fleisch anwandte, 9 Stunden lang, indem man das verdampfte Wasser fortdauernd ersetzt; die Schwefelsäure sättigt man mit kohlenaurer Kalkerde (Kreide). Die filtrirte Flüssigkeit dampft man ab, und kocht den Rückstand mit Alkohol von 0,860 specifischem Gewicht aus; die geistige Flüssigkeit dampft man gleichfalls ein, und übergießt den Rückstand mit kaltem Alkohol, welcher unreines Leucin zurückläßt. Durch Auflösen in Wasser erhält man das Leucin rein; ist es mit einer durch Gerbstoff fällbaren Substanz verunreinigt, so fällt man diese da-

damit aus der Auflösung heraus. Aus der wässerigen Auflösung erhält man das Leucin in kleinen weißen Krystallen.

748. Auf ähnliche Weise erhält man das Leimstüfs. Darstellung
von Leimstüfs.
Man löst 1 Th. Leim in 2 Th. Schwefelsäure auf, indem man beide 24 Stunden zusammen stehen läßt, und kocht die Flüssigkeit, welche man mit acht Mal so viel Wasser, als man Leim angewandt hat, verdünnt, 5 Stunden lang, indem man das verdampfte Wasser fortdauernd ersetzt; die Schwefelsäure wird durch Kreide gesättigt, und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Aus der syrupsdicken Flüssigkeit bilden sich Krystalle von Leimstüfs, welche man mit diluirtem Alkohol abspült, und durch Umkrystallisiren rein und in zusammengehäuften Blättchen krystallisirt erhält.

Das Leucin ist in erhitztem Alkohol, das Leimstüfs dagegen ist selbst in kochendem, diluirtem Alkohol unlöslich.

749. Beide Substanzen lösen sich leicht in Salpetersäure auf; sie vereinigen sich damit, wenn die Salpetersäure etwas erwärmt wird, ohne dafs sie eine Gasart entwickelt, zu krystallisirten Verbindungen. Die Leimstüfssalpetersäure kann man in Krystallen erhalten. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Basen zu Salzen, von denen man mehrere krystallisirt erhalten kann, und die ganz andere Eigenschaften als die reinen salpetersauren Salze besitzen; die leimstüfssalpetersaure Kalkerde z. B. krystallisirt in kleinen Nadeln, welche nur wenig in Alkohol löslich sind, statt dafs die salpetersaure Kalkerde leicht darin löslich ist; das salpetersaure Kupferoxyd zerfließt; die Krystalle des leimstüfssalpetersauren Kupferoxyds sind dagegen luftbeständig. Die Leimstüfssalpetersäure löst sich nicht in Alkohol auf; Zink und Eisen löst sie unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf.

Leucin und
Leimstüfssalpe-
tersäure.

Die leucinsalpetersaure Kalkerde und Magnesia erhält man in luftbeständigen Krystallen.

22. Meconinsalpetersäure.

Meconinsalpetersäure.
Darstellung.

750. Löst man Meconin, einen Bestandtheil des Opiums, in Salpetersäure auf, und erhitzt die Auflösung gelinde, so entweicht die überschüssige Säure ohne Entwicklung von Stickstoffoxyd; man kann die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Stärker erhitzt, schmilzt die entstandene Verbindung, und beim Erkalten gesteht sie zu gelben Krystallen, welche in Alkohol und Wasser löslich sind, und die man rein und in gut bestimmbarren Formen vermittelt Auflörens in kochendem Alkohol erhalten kann. Bei 150° schmilzt sie; bei 190° verflüchtigt sie sich theils, theils zersetzt sie sich. Sie besteht aus

Zusammensetzung.

20 M. Kohlenstoffg., 18 M. Wasserstoffg., 2 M. Stickstoffg., 12 M. Sauerstoffg.

Da das Meconin aus 20 M. Kohlenstoffgas, 20 M. Wasserstoffgas und 8 M. Sauerstoffgas besteht, so bildet sich diese Säure, indem 1 At. Meconin und 1 At. Salpetersäure sich vereinigen, und aus dieser Verbindung 1 At. Wasser (= 2 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) sich ausscheidet.

23. Ambrafettsäure. 24. Cholesterinsäure.

Ambrafettsäure und Cholesterinsäure.

Darstellung.

751. Wenn man Ambrafett oder Cholesterine mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure erhitzt, so entwickelt sich Stickstoffoxyd, und eigenthümliche Säuren bilden sich; diese sind in Wasser fast ganz unlöslich. Durch Schütteln mit Wasser, besonders wenn man dazu etwas kohlen-saures Bleioxyd setzt, kann man sie von Salpetersäure reinigen. Sie sind in kochendem Alkohol löslich, die Cholesterinsäure jedoch mehr als die Ambrafettsäure; beide zersetzen sich, wenn sie über 100° hinaus erhitzt werden. Die Cholesterinsäure ist in Salpetersäure löslich; beide haben eine gelbliche Farbe.

Zusammensetzung.

Die Ambrafettsäure besteht aus
21 M. Kohlenstoffg., 35 M. Wasserstoffg., 3 M. Stickstoffg., 10 M. Sauerstoffg.

Die Cholesterinsäure besteht aus

13 M. Kohlenstoffg., 20 M. Wasserstoffg., 1 M. Stickstoffg., 16 M. Sauerstoffg.

25. Isatinsäure. 26. Indigsäure.

752. Isatinsäure. In dem Geschlecht Indigofera, im Waid und mehreren anderen Pflanzen, kommt eine eigenthümliche Substanz vor, welche sich an der Luft blau färbt; diese kommt im Handel als Indigo vor, gemengt mit drei anderen Substanzen, welche sich aus dem gegohrenen und klaren Saft der Pflanzen abgesetzt haben. Digerirt man die beste Sorte Indigo (*Guatemala-Indigo*) mit Alkohol, so lösen sich die anderen Substanzen auf, und das Indigblau bleibt fast rein zurück. Setzt man zu diesem fein geriebenen Rückstande 2 Th. vom Gewichte des rohen Indigo's an Kalk hinzu, welchen man vor dem Zusatze löscht, bringt das Gemenge in eine Flasche, worin an Wasser das 150fache vom Gewichte des rohen Indigo's hineingeht, füllt die Flasche mit siedendem Wasser, schüttelt sie um, und setzt zwei Drittel vom Gewichte des Kalks an schwefelsaurem Eisenoxydul, welches man vorher in heißem Wasser gelöst hat, hinzu, so wird Eisenoxydul ausgeschieden, indem sich schwefelsaure Kalkerde bildet; das Eisenoxydul oxydirt sich zu Eisenoxyd, indem es dem Indigo Sauerstoff entzieht, und der reducirte Indigo bildet mit einem anderen Antheile Kalkerde eine in Wasser lösliche Verbindung, isatinsäure Kalkerde. Schüttet man diese Auflösung in verdünnte Salzsäure, und setzt sie der Luft aus, so oxydirt sich die Isatinsäure sogleich zu Indigoblau, welches alsdann ganz rein ist.

Bildung der
Isatinsäure.

753. Das reine Indigblau verhält sich gegen Basen und Säuren ganz indifferent; erhitzt zersetzt es sich zum Theil, zum Theil sublimirt es sich in bestimmbarern Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser und in Aether, höchst wenig löslich in verdünnten Säuren und Basen, und in Alkohol. Durch diese Eigenschaften, durch die schöne

Eigenschaften
des
Indigblaues.

blaue Farbe, und durch die leichte Art, sie auf die Zeuge zu befestigen, zeichnet sich der Indigo vor den meisten Färbemitteln aus; ich werde in dieser Beziehung auf diese Substanz weitläufig zurückkommen.

Darstellung
der
Isatinsäure.

754. Aus dem reinen Indigblau erhält man reine isatinsäure Kalkerde auf die schon angeführte Weise; die Reduction des Indigblaues geschieht durch viele Substanzen, welche Sauerstoff aufnehmen, wenn eine Basis gegenwärtig ist, sonst findet sie nur vermittelt Alkohol und Schwefelsäure statt. Füllt man vermittelt eines Hebers eine Flasche mit der Auflösung des isatinsäuren Kalks, und zwar so, daß man, wenn an der Oberfläche der Flüssigkeit sich etwas Indigblau gebildet hat, dieses abfließen läßt, so erhält man, wenn man Essigsäure, welche man durch Kochen von der Luft befreit hat, hinzusetzt, die Isatinsäure als einen flockigen Niederschlag. Wenn sich dieser gut gesetzt hat, so bringt man die Isatinsäure auf ein Filtrum, wäscht sie mit ausgekochtem Wasser aus, drückt sie zwischen Fließpapier, und trocknet sie unter der Glocke der Luftpumpe. Man erhält sie beinahe ganz weiß, von Seidenglanz, welcher eine krystallinische Textur verräth. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich mit gelblicher Farbe, und ist eine so schwache Säure, daß sie das Lackmuspapier nicht färbt, noch schwächer als der Farbstoff, welcher darin mit Basen (s. 279.) verbunden ist. Von den Auflösungen der Alkalien und der kohlen-säuren Alkalien, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde wird der Indigo aufgelöst. Fällt man diese Auflösung, auf eine Weise, daß die Luft abgeschlossen bleibt, mit den Auflösungen von verschiedenen Salzen, so fällt die Basis, mit der Isatinsäure verbunden, nieder; die Verbindung, welche man so erhält, oxydirt sich rasch an der Luft zu Indigblau. Das Bleisalz erhält man krystallinisch. Setzt man schwefelsaures Kupferoxyd zu Isatinsäure, so wird Kupferoxydul und Indigblau gebildet; setzt man überschüssige Schwefelsäure hinzu, so wird das Kupfer-

Eigenschaften
derselben.

Zusammen-
setzung

oxydul zersetzt, und in Kupfer und Kupferoxyd zerlegt. Wenn man die Quantität des gebildeten Indigblaues und des reducirten Kupfers bestimmt, so findet man, dafs 100 Th. Indigblau 4,65 Th. Sauerstoff bei ihrer Oxydation aufgenommen haben.

der
Isatinsäure,

Das Indigblau besteht aus 22½ M. Kohlenstoffg., 15 M. Wasserstoffg., 3 M. Stickstoffg., 3 M. Sauerstoffg. Es enthält demnach 12,60 p. C. Sauerstoff, also nahe das Dreifache der Menge, welche es bei seiner Bildung aus der Isatinsäure aufnimmt, woraus man die Zusammensetzung dieser Säure berechnen kann.

des Indig-
blaues.

Chlor zersetzt das Indigblau vollständig; die Verbindungen, welche entstehen, wenn Schwefelsäure darauf einwirkt, habe ich schon angeführt. Wird Salpetersäure damit erhitzt, so giebt sie Sauerstoff ab, und es bildet sich eine eigenthümliche Säure, die Indigsäure.

755. Indigsäure. Man erhält die Indigsäure, wenn man zu einem kochenden Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 10 bis 15 Th. Wasser so lange Indig zusetzt, als noch ein Aufbrausen statt findet, wobei Kohlensäure und Stickstoffoxydgas in gleichem Maafsverhältnifs entweichen. Die Flüssigkeit, worin Indigsäure enthalten ist, filtrirt man heiß, und dem Rückstand, welcher auf dem Filtrum zurückbleibt, entzieht man die Indigsäure durch wiederholtes Kochen mit Wasser. Die Auflösungen der Indigsäure läßt man erkalten, preßt die Indigsäure, welche sich alsdann aussondert, aus, löst sie wiederum in kochendem Wasser auf, gießt sie vom Bodensatz ab, nimmt die auf der Oberfläche der Auflösung schwimmenden öartigen Tropfen weg, und läßt sie erkalten. Die herauskrystallisirte Indigsäure löst man in Wasser auf, und setzt zur Auflösung genau so viel kohlen-saures Bleioxyd hinzu, dafs ein neutrales Bleisalz gebildet wird. Die warme filtrirte Flüssigkeit gießt man, nachdem sie erkaltet ist, vom Bodensatz, welcher sich dabei bildet, ab, und stellt sie zum Krystallisiren hin;

Indigsäure.
Darstellung.

Eigenschaften. das indigsaure Bleioxyd, welches man alsdann erhält, reinigt man durch Umkrystallisiren, und zerlegt es erwärmt durch diluirte Schwefelsäure. Die Indigsäure ist nur in 1000 Th. kalten, aber in jeder Menge warmen Wassers löslich; in Alkohol ist sie leicht löslich. Erhitzt schmilzt sie, erkaltet krystallisirt sie, und stärker erhitzt sublimirt sie, ohne zersetzt zu werden. Sie röthet das Lackmuspapier nur sehr schwach, und schmeckt nur wenig sauer; rein ist sie vollkommen weifs. Mit concentrirter Salpetersäure giebt sie zuerst Oxalsäure und Picrinsalpetersäure, und nach längerem Erhitzen damit, wodurch die Oxalsäure zerstört wird, nur Picrinsalpetersäure.

Aus den kohlen sauren Salzen treibt sie die Kohlensäure aus. Das Kalisalz ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich; das Natronsalz, das Ammoniaksalz, das Kalksalz und mehrere andere indigsaure Salze sind leicht löslich in Wasser. Erhitzt detoniren die Salze nicht, sondern brennen langsam ab; sie sind gelb oder roth gefärbt.

Zusammensetzung.

756. Die Indigsäure besteht aus 22½ M. Kohlnstoffg., 15 M. Wasserstoffg., 3 M. Stickstoffg., 15 M. Sauerstoffg.

Vergleicht man hiermit die Zusammensetzung des Indigblaues, so scheint sie dadurch, dafs das Indigblau 12 M. Sauerstoffgas aufgenommen hat, entstanden zu sein.

Wie man sich diese drei Substanzen zusammengesetzt vorstellen kann, müssen spätere Untersuchungen entscheiden. Die Ansicht, dafs Indigblau dem Chlor ähnlich sei, welches, mit Wasserstoff verbunden, die Isatinsäure, und, mit Sauerstoff verbunden, die Indigsäure bildet, worauf das indifferente Verhalten des Indigblaues und das Verhalten der Isatinsäure und Indigsäure als Säure führte, hat sich bisher durch Versuche weder bestätigen, noch widerlegen lassen; eine directe Untersuchung der Isatinsäure, welche jedoch mit grofser Schwierigkeit verbunden ist, würde diese Frage entscheiden.

27. Harnsäure.

757. Die Harnsäure ist, da sie den Hauptbestandtheil des Harns der niederen Thierklassen ausmacht, für die thierische Chemie eine sehr wichtige Substanz. Im menschlichen Urin findet sie sich gleichfalls, aber nur in sehr geringer Menge, bei den übrigen Säugethieren jedoch selten. Man kann sie aus dem Bodensatz, welcher sich aus dem menschlichen Harn beim Erkalten absetzt und freie Harnsäure enthält, und aus einigen Urinsteinen, in denen sie den Hauptbestandtheil ausmacht, darstellen; am besten aber aus den Excrementen der Krähen und anderer Vögel, welche da, wo diese Vögel sich aufhalten, z. B. in Thürmen, in größerer Menge sich anhäufen, oder aus den Excrementen größerer Schlangen gewinnen, welche die Leute, die damit herumreisen, aufzusammeln pflegen. Liegen diese Excremente lange der Luft ausgesetzt, so bestehen sie fast nur aus saurem harnsauren Ammoniak, indem die übrigen Bestandtheile derselben zersetzt worden sind. Auf diese Weise hat sich eine dicke Schicht von unreinem saurem harnsauren Ammoniak, der sogenannte Guano, auf verschiedenen Südseeinseln, welche von Seevögeln bewohnt werden, gebildet.

Vorkommen
der Harnsäure

758. Um die Harnsäure rein darzustellen, kocht man das unreine Ammoniaksalz zuerst mit Alkohol aus, und wäscht es so lange mit kaltem Wasser, bis dieses nicht mehr gefärbt wird; dann mengt man es mit kochendem Wasser, und setzt, unter beständigem Umrühren, eine Auflösung von Kalihydrat in kleinen Mengen nach und nach hinzu, bis die Harnsäure sich gerade aufgelöst hat. Aus der heißen Flüssigkeit, welche man schnell filtrirt, sondert sich beim Erkalten sehr reines harnsaurer Kali aus, welches man filtrirt, mit kaltem Wasser auswäscht und auspresst. Dieses Salz löst man in kochendem Wasser auf, und gießt die heiße Auflösung in Salzsäure; der

Darstellung.

Niederschlag, welcher dadurch entsteht, ist zuerst gallertartig, verwandelt sich aber schnell in kleine glänzende Schuppen, welche man zu wiederholten Malen mit verdünnter Salzsäure auskocht, und dann mit Wasser auswäscht.

Eigenschaften. 759. Die Harnsäure hat weder Geschmack noch Geruch; sie röthet nasses Lackmuspapier. Zu ihrer Auflösung bedarf sie mehr als 10000 Th. Wassers, von kochendem Wasser etwas weniger. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich; der Destillation unterworfen, zerlegt sie sich. Wenn sie gut getrocknet war, so bildet sie dabei kein flüssiges Produkt, Cyanwasserstoffsäure entwickelt sich in großer Menge, und ein Sublimat, welches anfangs weich ist, sich aber bald verhärtet, bildet sich; dieses besteht aus Harnstoff, welcher wahrscheinlich durch Cyanensäure und Ammoniak, die sich bei Zersetzung der Harnsäure zugleich entwickeln, entsteht. Erwärmt man dieses Sublimat, bei der Fortsetzung der Destillation selbst, oder nachher, so wird der Harnstoff in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt. Je nachdem man also die Zersetzung leitet, würde man im Stande sein, Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Harnstoff, oder Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Cyanursäure zu erhalten; in der Retorte bleibt Kohle zurück.

durch Chlor. Erhitzt man trockene Harnsäure in trockenem Chlorgase, so verschwindet sie bis auf einen geringen kohlichten Rückstand, indem Chlorwasserstoffsäure und Cyanensäure sich bilden; bei der gewöhnlichen Temperatur verändert sie sich nicht im Chlorgase. Angefeuchtet schwillt sie auf, entwickelt unter Aufblähen Kohlensäure und Cyanensäure, und löst sich in Wasser vollkommen auf; die Auflösung enthält Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak und Kleeensäure.

Zusammensetzung. Die Harnsäure besteht aus
5 M. Kohlenstoffg., 4 M. Wasserstoffg., 4 M. Stickstoffg., 3 M. Sauerstoffg.
Die Harnsäure hat nur eine schwache Verwandtschaft

zu den Basen, ihre Salze sind pulverförmig und schwer löslich. Das harnsaure Kali ist nur in 480 Th. kalten Wassers löslich; in heißem Wasser ist es löslicher. Das Natronsalz und Ammoniaksalz gleicht dem Kalisalz; die erdige Masse der Gichtknoten besteht aus harnsaurem Natron.

28. Purpursäure.

760. Wenn man reine Harnsäure mit Salpetersäure, welche man mit 5 bis 6 Th. Wassers verdünnt hat, übergießt und gelinde erwärmt, so wird die Harnsäure mit schwachem Aufbrausen aufgelöst, indem Stickstoffgas und Kohlensäure sich entwickeln. Die Auflösung enthält eine eigene Säure, die organische Substanz, welche unter gewissen Umständen roth wird, Harnstoff und etwas Oxalsäure. Vorsichtig abgedampft, wird diese Auflösung beim Eintrocknen schön roth; wird sie mit Ammoniak gesättigt, so findet dieses gleichfalls statt. Man benutzt dieses Verhalten der Harnsäure zur Salpetersäure, um in thierischen, flüssigen und festen Substanzen die kleinsten Spuren Harnsäure zu entdecken. Die rothe Färbung wird durch Digeriren mit thierischer Kohle weggenommen, und durch freie Säuren, besonders Wasserstoffsäuren, und durch die Alkalien zerstört. Sättigt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und dampft sie bei gelinder Wärme ab, so sondert sich daraus purpursaures Ammoniak in rothen Krystallen aus; mengt man dieses Salz mit Kali, erwärmt es gelinde damit, bis das Ammoniak fortgeht, wobei die rothe Färbung zerstört wird, und fällt die Purpursäure mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man sie farblos. Sie ist nur in 10000 Th. warmen Wassers löslich, ist geschmack- und geruchlos, und röthet das Lackmuspapier nur sehr schwach. Erhitzt wird sie zerlegt, und von der Salpetersäure wird sie zersetzt und in Oxalsäure umgeändert; von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, durch Wasser aber aus die-

Bildung der
Purpursäure.

Eigenschaften.

ser Auflösung wieder herausgefällt. Die alkalischen purpursäuren Salze sind sehr schwer löslich in Wasser, das Kalisalz in 1000 Th., das Natronsalz in 30000 Th., und das Ammoniaksalz in 1500 Th. Die Purpursäure löst sich ohne Gasentwicklung in Salpetersäure auf; beim Abdampfen krystallisirt aus dieser Auflösung eine Verbindung von Purpursäure und Salpetersäure heraus. Erhitzt man diese Verbindung oder die Purpursäure mit überschüssiger Salpetersäure, so erhält man eine Verbindung von Oxalsäure und Purpursäure in schönen Krystallen.

Sedimentum latericium.

761. Der rothe Bodensatz, das *Sedimentum latericium*, des kritischen Harnes, ist früher als eine eigene Säure, welche man rosige Säure genannt hat, beschrieben; er scheint nur gefärbte Harnsäure zu sein. Eine andere Säure, die erythrische Säure, welche man durch Behandlung der Harnsäure mit Salpetersäure erhält, scheint unreine Oxalsäure zu sein. Die oxydirte Harnsäure, welche man erhält, wenn man Harnsäure in etwas mehr als 2 Th. concentrirter Salpetersäure, die man mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, unter Kochen auflöst, ist wahrscheinlich eine Verbindung von Purpursäure und Kleesäure. Uebrigens verdienen diese Substanzen noch eine nähere Untersuchung.

29. Urinsäure (Hippursäure). 30. Allantois-säure. 31. Cholsäure. 32. Asparamidsäure. 33. Amygdalinsäure.

Urinsäure.

Darstellung.

762. Urinsäure. Die Urinsäure kommt mit Natron verbunden im Urin grasfressender Thiere vor. Dampft man Pferdeurin bis auf ein Zehntel ein, und versetzt ihn mit Salzsäure, so erhält man nach einiger Zeit einen gelblichbraunen krystallinischen Niederschlag; löst man diesen in Kalkmilch (einem Gemenge von Wasser mit Kalk) auf, setzt zu der kochenden Auflösung unterchlorichsaure Kalkerde hinzu, bis der Uringeruch verschwunden ist, und digerirt diese Auflösung mit thierischer Kohle, so erhält

man, wenn man sie warm filtrirt und mit Salzsäure versetzt, beim Erkalten die Urinsäure daraus in langen, farblosen Nadeln krystallisirt.

763. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist sie nur Eigenschaften.
in ungefähr 400 Th. Wassers löslich; in kochendem Wasser und in Alkohol ist sie jedoch viel leichter löslich. Aus ihrer Auflösung erhält man sie beim Erkalten oder Verdampfen in gut ausgebildeten Krystallen, welche kein Wasser enthalten. Nasses Lackmuspapier röthet sie stark; dagegen besitzt sie keinen sauren Geschmack. Gelinde erhitzt schmilzt sie, erkaltet erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, und stärker erhitzt zerlegt sie sich. Es sublimirt sich zuerst eine krystallinische Masse, welche aus Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak besteht; nachher geht eine Flüssigkeit über, welche beim Erkalten erstarrt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Ammoniak ist, und einem Harze gleicht. Der Rückstand in der Retorte giebt beim Glühen Cyanwasserstoff, und zuletzt bleibt eine poröse Kohle zurück. Die Schwefelsäure löst die Urinsäure auf, und damit erhitzt zersetzt sie sich, wobei Benzoësäure sich entwickelt.

Die Urinsäure besteht aus

18 M. Kohlenstoffg., 18 M. Wasserstoffg., 2 M. Stickstoffg., 6 M. Sauerstoffg.

Zusammensetzung.

Mengt man die Urinsäure mit einem Ueberschufs von Kalkerde, und erhitzt sie damit allmählig bis zur vollständigen Zersetzung, so bleibt kohlen-saure Kalkerde, welcher weder Kohle noch Cyan-calcium beigemischt ist, zurück, Benzin und Ammoniak kann man in der Vorlage verdichten, und ein Gasgemenge geht über; das Benzin ist jedoch nicht so rein, als wenn man Benzoësäure mit Kalkerde destillirt. Aus dieser Zersetzung kann man keinen directen Schlufs auf die Zusammensetzung der Urinsäure machen; zieht man 1 At. Benzamid von der Urinsäure ab, so bleibt 1 At. Citronensäure oder 1 At. Aepfelsäure übrig ($14C14H2N2O + 4C4H4O = 18C18H2N6O$).

In den urinsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff

der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:6; die alkalischen urinsauren Salze kann man nur in Blättchen und nicht in gut ausgebildeten Krystallen krystallisirt erhalten.

Allantoissäure. 764. Allantoissäure. Die Allantoissäure, welche beim Verdampfen der Allantoisflüssigkeit der Kühe sich in Krystallen ausscheidet, die man farblos und durchsichtig durch Umkrystallisiren erhält, besteht aus $5C_8H_{14}N_4O$; sie ist in Alkohol und in 400 Th. kalten Wassers löslich, röthet Lackmus schwach, und hat nur sehr geringe Verwandtschaft zu den Basen.

Cholsäure. 765. Cholsäure. Die Cholsäure ist ein Bestandtheil der Galle; sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, von süßem Geschmack, röthet das Lackmus, und verbindet sich mit den Basen zu süßschmeckenden Salzen.

Asparamidsäure. 766. Asparamidsäure. Die Asparamidsäure, welche wegen ihrer Zusammensetzung noch hierher gehört, habe ich schon früher erwähnt (s. 288.).

Amygdalinsäure. 767. Amygdalinsäure. Die Amygdalinsäure, welche sich bildet, wenn man Amygdalin, einen Bestandtheil der bitteren Mandeln, mit Kali zersetzt, wobei sich amygdalinsaures Kali bildet und Ammoniak entwickelt, werde ich im Nachtrage zugleich mit dem Amygdalin anführen, wenn die Zusammensetzung dieser beiden Substanzen ermittelt sein wird.

Quellsäure. 34. Quellsäure. 35. Quellsatzsäure.

Quellsatzsäure. 768. Die Quellsäure und Quellsatzsäure sind sehr verwandte Säuren; sie kommen in den Mineralquellen und in dem Absatze verschiedener Eisenwasser, z. B. in den Wiesenerzen, vor. Wahrscheinlich sind es diese Säuren, welche entstehen, wenn man Roheisen (Verbindung von Kohle mit Eisen), Holzkohle und andere Substanzen mehr mit Salpetersäure behandelt. Die Quellsäure ändert sich durch Oxydation an der Luft in Quellsatzsäure um. Die Quellsäure ist leicht, die Quellsatzsäure schwer in Wasser löslich, und haben beide ziem-

lich starke Verwandtschaft zu den Basen; die Quellsäure zerlegt z. B. die essigsauren Salze. Diese Säuren sind weder flüchtig, noch kann man sie krystallisirt erhalten, und beide Säuren enthalten Stickstoff.

36. Das flüchtige Oel des schwarzen Senfs.

769. Rührt man das Pulver des schwarzen Senfs (20 Pfund) mit ungefähr $3\frac{1}{2}$ Th. Wasser (70 Pfund) dem Gewichte nach an, und leitet durch dieses Gemenge, welches man in eine Destillirblase schüttet, so lange heisse Wasserdämpfe hindurch, bis an Flüssigkeit die Hälfte vom Gewichte des Senfs (10 Pfund) übergegangen ist, so sammelt sich auf dem Boden des Gefäßes das Oel an, welches ungefähr $\frac{3}{4}$ p. C. vom Senf beträgt. Dieses Oel ist farblos, hat ein specifisches Gewicht von 1,015, kocht bei 143° , ist löslich in Alkohol und Aether, und unlöslich in Wasser; durch Alkalien, Salpetersäure und Chlor wird es zersetzt. Das specifische Gewicht desselben in Gasform beträgt 3,40; es ist nach der Analyse 1 M. desselben = 4 M. Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas, $\frac{5}{8}$ M. Schwefelgas, $\frac{5}{16}$ M. Sauerstoffgas.

Darstellung.

Zusammensetzung.

Ob diese Substanz von so auffallender Zusammensetzung eine Säure ist, läßt sich nicht entscheiden, da sie durch die oxydirten Basen zersetzt wird.

770. Uebergießt man dieses Oel mit Ammoniakflüssigkeit, so verschwindet es nach einigen Tagen, indem sich eine krystallisirte Masse bildet; diese schmilzt bei 70° , und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Diese Auflösungen verhalten sich durchaus neutral, und werden durch keine Mengung gefällt. Durch die Alkalien wird diese Verbindung zersetzt, indem sich Ammoniak entwickelt. Salpetersäure zersetzt sie gleichfalls; es gelingt durch kein Mittel, dies Oel wieder daraus abzuschneiden.

Verbindung dieses Oels mit Ammoniak.

Diese Verbindung (= $16C16H4N\frac{5}{4}O\frac{5}{4}S$) besteht aus

gleichen Maafsen Oel $16C10H2N\frac{5}{4}O\frac{5}{4}S$ ($\frac{5}{4}S = \frac{5}{12}$ Maafs Schwefelgas) $+ 6H2N$, die Verbindung hat also ohne Austritt von Wasser statt gefunden.

Wie man das flüchtige Senföl und diese Verbindung anzusehen hat, läßt sich noch nicht entscheiden.

37. Schwefelkohlenstoffäthersäure.

Darstellung.

771. Löst man Kali in wasserfreiem Alkohol auf, und setzt allmählig, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol hinzu, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung ein neutrales, in Nadeln krystallisirendes Salz, nämlich eine Verbindung von Kali mit Schwefelkohlenstoffäthersäure; die Natronverbindung kann man auf dieselbe Weise erhalten. Viele Verbindungen von Metalloxyden mit der Säure erhält man, wenn man die Auflösungen der Salze derselben mit dem Kalisalz fällt; krystallinisch erhält man das Bleisalz, wenn man die alkoholische Auflösung des Kalisalzes mit einer alkoholischen Auflösung des essigsauren Bleioxyds fällt. Die Bleiverbindung wird nur schwierig durch verdünnte Schwefelsäure und nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; eine alkoholische Auflösung desselben wirkt nur langsam, Schwefelbarium dagegen sogleich zersetzend ein. In verdünnter Luft kann man den Salzen schon alles, was an Wasser daraus abgeschieden werden kann, entziehen; das Kalisalz kann sogar nachher bis 200° erhitzt werden, ohne dafs Wasser weggeht.

Die Salze zersetzen sich erhitzt, und geben unter andern Produkten auch Aetherinschwefelwasserstoffsäure; weil einige derselben, z. B. das Kupferoxydulsalz, eine gelbe Farbe haben, so ist diese Säure von ihrem Entdecker Xanthogensäure genannt worden.

Eigenschaften.

772. Die Säure erhält man rein, wenn man eine concentrirte Auflösung des Kalisalzes in einem hohen Cylinder mit verdünnter Salzsäure versetzt, und dann das Drei- bis Vierfache an Wasser allmählig zusetzt, so dafs

sich dadurch die Säure als ölarartige Flüssigkeit senkt; dann setzt man das Fünfzigfache an Wasser zu, um das Chlorkalium und die Salzsäure wegzunehmen, und spült die Säure ab. Die Temperatur, wobei dieses geschieht, muß so niedrig als möglich sein. Die Säure ist farblos, von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser, röthet und bleicht nachher das Lackmuspapier, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und Erdarten aus.

773. Setzt man die reine Säure einer Temperatur von 24° aus, so zersetzt sie sich unter Erwärmung in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, ohne dafs ein anderes Produkt dabei gebildet wird.

Die Säure, an Basen gebunden, besteht aus $1\frac{1}{3}$ M. Schwefelg., 6 M. Kohlenstoffg., 10 M. Wasserstoffg., 1 M. Sauerstoffg., und ist demnach entstanden, indem 4 M. Schwefelkohlenstoff ($=1\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas, 2 M. Kohlenstoffgas, s. 249.) sich mit 4 M. Alkoholgas ($=4$ M. Kohlenstoffgas, 12 M. Wasserstoffgas, 2 M. Sauerstoffgas) verbunden haben, und aus der Verbindung sich, wenn sie an Basen gebunden wird, 2 M. Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas als Wasser ausgeschieden hat.

Schwer ist es, mit Bestimmtheit zu entscheiden, wie man sich diese Säure zusammengesetzt zu denken hat; doch geht aus der Vergleichung mit ähnlichen Verbindungen, welche der Alkohol liefert, als wahrscheinlich hervor, dafs der Schwefelkohlenstoff die Stelle einer Säure vertritt.

Aufser diesen bis jetzt angeführten Säuren hätten hier noch mehrere andere erwähnt werden können, welche von allgemeinem Interesse sind. Einige derselben werde ich bei Substanzen anführen, zu welchen sie in naher Beziehung stehen (z. B. die eigenthümliche Verbindung, welche entsteht, wenn Alkohol und Platinachlorid auf einander wirken, werde ich beim Platina erwähnen); andere, deren Eigenschaften und Zusammensetzung noch nicht gehörig

ermittelt sind, in einem Anhange zum zweiten Bande, in dem ich alsdann zugleich das, was seit dem Druck dieses Lehrbuches entdeckt worden ist, noch hinzufügen werde, z. B. den Kohlensäureäther, welchen man erhält, wenn man Oxaläther und Kalium auf einander einwirken läßt.



Verbesserungen.

Seite	38	Marg.	statt Wasserstoffs, lies Wasserstoffsperoxyds,
—	73	Zeile	10 von oben st. 127,115 l. 127,45
—	80	—	3 und 4 von unten st. Ich werde beim Chlor anführen, l. Ich habe beim Chlor angeführt,
—	94	—	6 v. u. st. die Kohlensäure l. 1 M. Kohlensäure
—	94	—	5 v. u. st. das Kohlenoxydgas l. 1 M. Kohlenoxydgas
—	109	—	1 v. o. st. 26,23 l. 25,33
—	111	—	10 v. u. st. 12 l. 14
—	111	—	9 v. u. st. 14 l. 12
—	116	—	12 v. u. st. Chlorbenzingases l. Chlorbenzidgases
—	119	—	9 v. o. st. 1 M. Chlorgas. l. 2 M. Chlorgas.
—	143	—	4 v. o. st. eine l. keine
—	148	—	1 v. u. st. Gases l. Aethers
—	150	—	17 v. o. st. Kohlenoxydg., l. Chlorkohlenoxydg.,
—	155	—	8 v. u. st. dennoch l. demnach
—	157	—	8 v. u. st. 1 M. Wasserstoffgas l. 2 M. Wasserstoffgas
—	165	—	16 v. o. st. 4 M. Kohlensäuregas l. 8 M. Kohlensäuregas
—	166	—	3 v. u. st. 2 M. Khlstsg. l. 1 M. Khlstsg.
—	171	—	5 v. o. st. chlorichtsaurer l. unterchlorichtsaurer
—	175	—	13 v. o. st. $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, l. $\frac{1}{4}$ M. Sauerstoffgas,
—	178	—	15 u. 16 v. u. st. Wassers l. Alkohol von 0,840 spec. Gewicht
—	190	—	6 v. o. st. reinem l. einem
—	195	—	5 u. 6 v. u. st. 4 M. Naphtalingas l. 1 M. Naphtalingas
—	236	—	14 v. u. st. Cyansäure l. Cyanursäure
—	255	—	13 u. 14 v. u. st. Natrium l. Kalium oder Natrium
—	350	—	14 v. u. st. (s. 00.), l. (s. 219.),
—	367	—	15 u. 16 v. o. st. schwefelsaures l. schweflichtsaures
—	367	—	4 v. u. st. unwahrscheinlich l. wahrscheinlich
—	370	—	6 v. u. st. schwefelsaure l. chromsaure
—	400	—	15 v. o. st. 43,05 l. 53,05
—	402	—	8 v. o. st. $\frac{1}{3}$ M. l. $\frac{1}{8}$ M.
—	523	—	9 v. o. st. Ellaysäure l. Ellagsäure
—	530	—	9 v. u. st. Ellaysäure l. Ellagsäure
—	530	—	13 v. u. st. Ellaysäure l. Ellagsäure







BIBLIOTEKA GŁÓWNA

343947L/1