



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

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

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

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

Nutzungsrichtlinien

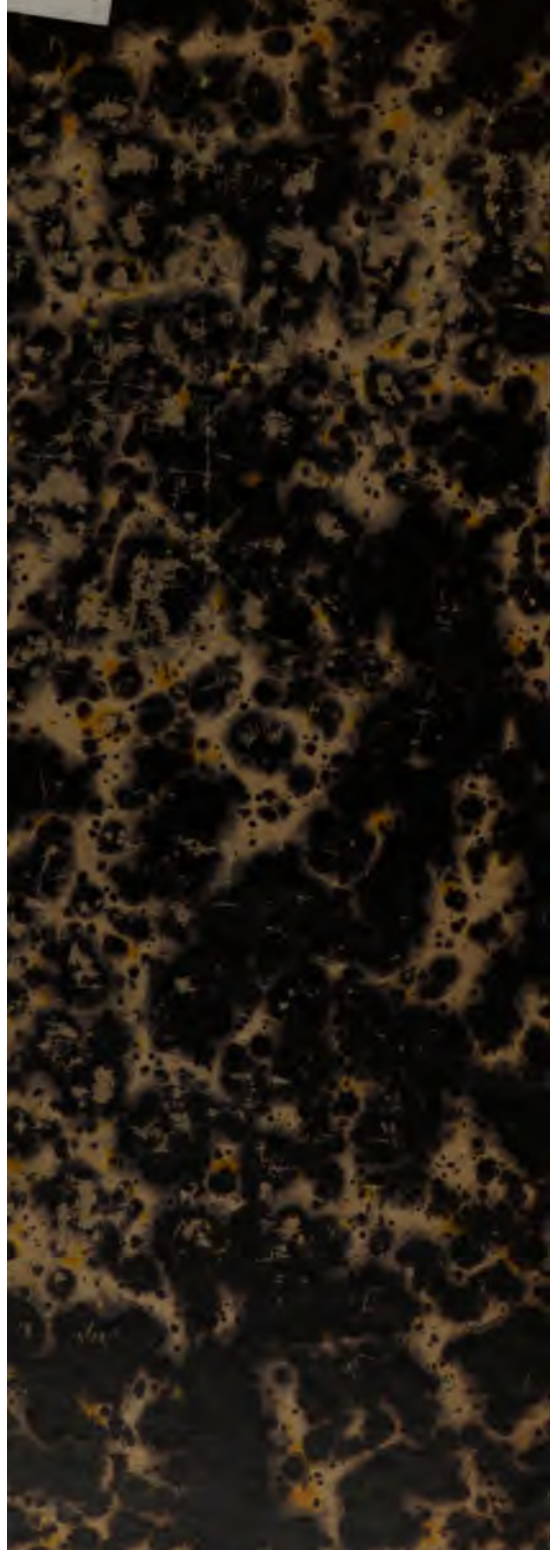
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig.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

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

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

Über Google Buchsuche

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



23

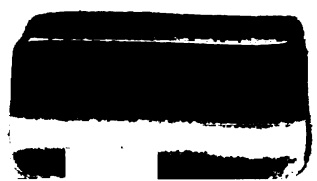
10795'

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

GIFT OF

PROF. W. B. RISING

Class



Willard B. Riving

1871

LEHRBUCH DER C H E M I E

VON

E. MITSCHERLICH,

GEHEIMEN MEDICINAL-RATH, PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT, DER CHEMIE UND PHYSIK AN DER MILITÄIR-ACADEMIE, MITGLIED DER ACADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN, STOCKHOLM UND MÜNCHEN, DER ACADEMIE DER MEDICIN ZU BRÜSSEL UND DER KOENIGLICHEN GESELLSCHAFTEN ZU LONDON, COPENHAGEN UND EDINBURG, DER GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT ZU LONDON, CORRESPONDIRENDEM MITGLIED DES INSTITUTS, RITTER DES ORDENS POUR LE MÉRITE, DES ROTHEM ADLER-ORDENS DRITTER KLASSE M. D. S. UND DES ST. WLADIMIR-ORDENS VIERTER KLASSE.

ERSTER BAND.

DIE METALLOÏDE.

VIERTE AUFLAGE.

BERLIN, 1844.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.

QD 28
M 58
V. 1

TO VINI
ALBERTO

J. J. BERZELIUS,

MEINEM LEHRER UND FREUNDE.

237420

dung 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 zusammenzustellen, daß der Studirende, indem er die Wissenschaft gründlich erlernt, zugleich Liebe und Interesse dafür gewinnt.

Die Thatsachen, welche die Chemie ausmachen, beruhen auf Erscheinungen, welche größtentheils durch den Scharfsinn talentvoller Naturforscher erst geschaffen worden sind. Es ist unmöglich, daß der, welcher diese Erscheinungen nicht selbst gesehen hat, sich einen klaren Begriff von der Wissenschaft selbst, von den Theilen, in welche 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 Zustand 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 zusammenstellt, so daß der Lehrer auf die Erscheinungen, die Erklärung derselben und ihren Zusammenhang mit andern aufmerksam macht, ohne 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 andern 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, welche 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 erklären, welche täglich vor unsern Augen sich wiederholen, so hat der Studirende noch den Vortheil, daß er fortdauernd an

die chemische Theorie erinnert wird, und mit Vergnügen, oft unbewusst und 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 strenge von einander zu trennen; für die gründliche Ausbildung in der Chemie ist es durchaus nothwendig, daß der Studierende alle Erscheinungen, welche ein Versuch darbietet, übersieht. Bei den Verbrennungsprocessen habe ich daher die sie begleitenden Licht- und Wärmeerscheinungen weitläufig abhandeln müssen. Ein besonderer Theil dieses Lehrbuchs wird einen kurzen Abrifs der Physik mit besonderer Beziehung auf die Chemie, so wie sie in diesem Lehrbuche abgehandelt ist, enthalten. Im ersten Theil dieses Lehrbuchs und zwar schon in der ersten Abtheilung sind die wichtigsten Thatsachen enthalten, welche die Grundlage für die chemischen Gesetze und Theorien bilden; ich habe diese am zweckmäßigsten gleich nach dieser Abtheilung abhandeln zu können geglaubt; das, was man sonst gewöhnlich in der Einleitung zu erwähnen pflegt, habe ich dort als Resultat aus den vorher ermittelten Thatsachen zusammengestellt.

Der erste Theil erfordert seinem Inhalte nach bei

dem großen Fortschreiten der Chemie hauptsächlich Erweiterungen und Umarbeitungen. Um dem Bedürfnis meiner Zuhörer zu genügen, ist die erste und für das Verständniß der Vorlesung wichtigste Abtheilung dieser Auflage schon vor längerer Zeit erschienen, die andere erscheint erst jetzt, weil viele eigne Untersuchungen zur Abfassung nothwendig waren. Diejenige Abtheilung, welche die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Verbindungen enthält, ist besonders durch die Entdeckungen der neuern Zeit mit vielen Thatsachen vermehrt. Dieser Theil der Wissenschaft ist aber noch so in der fortdauernden Entwicklung begriffen, daß allgemeine Gesichtspunkte zu gewinnen nur für eine gewisse Anzahl von Verbindungen möglich war; diese sind daher in Gruppen so zusammengestellt und abgehandelt, daß der Leser sie eben so gut gleich hinter dem Kohlenstoff, als auch, nachdem er die Metalle und ihre Verbindungen schon kennen gelernt hat, studiren kann.

Den zweiten Band, welcher die Metalle und ihre Verbindungen enthält, habe ich ganz unabhängig vom ersten auszuarbeiten gesucht, so daß die zweite Auflage desselben sowohl zur dritten als zur vierten des ersten Bandes gehört.

Den Schluß des Lehrbuchs wird ein dritter Band von geringerem Umfang bilden, der die vegetabilischen Alkalien enthalten wird, einige in den ersten Bänden nicht abgehandelte Gruppen von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen, wie die des Indigs, der Harnsäure, der Harze und Fette, ein Verzeichniß ein-

Fächer sich über das, was er in dieser Hinsicht zu seiner Ausbildung bedarf, unterrichten kann. .

Ich habe weder die Entdecker der einzelnen That- sachen, noch auch die Quellen, worin man diese zu- erst, am besten und am ausführlichsten beschrieben findet, angeführt; ich hoffe in dem kurzen Abrifs der Geschichte der Chemie dieses auf eine Weise nach- holen zu können, daß der Studirende, indem er sieht, auf welche Weise Entdeckungen gemacht und ver- folgt worden sind, durch das Beispiel der Naturfor- scher, welche durch ihr Talent und ihren Fleiß die Chemie geschaffen haben, Liebe und Interesse für Un- tersuchungen gewinne und dazu angeregt werde.

Ich habe mich so eng als möglich an das Lehr- buch von Berzelius angeschlossen, in der Voraus- setzung, daß Jeder, welcher sich weiter ausbilden will, dieses Lehrbuch benutze. Für das Studium der Quel- len und zum Nachschlagen ist das Handbuch von Gmelin, worin alle Thatsachen, welche zur Chemie gehören, vollständig enthalten sind, unentbehrlich; von beiden erscheinen jetzt neue Auflagen. Für ein weitläufigeres Studium der Metallurgie verweise ich, auf die beiden ausführlichen Werke von Karsten „die Eisenhüttenkunde“ und „die Metallurgie,“ in welcher zugleich eine ausführliche Geschichte der Metalle ent- halten ist, und für das Studium der technischen Chemie auf Dumas: *Traité de Chimie appliquée aux arts.*

Das Studium der Chemie erfordert, da der Studi- rende aus Versuchen die Wissenschaft selbst sich bilden muß, eine geistige Anstrengung, deren das jüngere

Alter nicht fähig ist. Die Zeit vor dem sechszehnten Jahre wird besser, selbst wenn sich Jemand ausschließlich der Chemie oder andern Studien, für welche die Chemie eine unentbehrliche Hilfswissenschaft ist, widmen will, zur Uebung der Sinne, und um das Gedächtniß mit andern 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 Interesse für die Wissenschaft erstorben. Hierzu kommt noch außerdem die Art des Unterrichts in den jüngeren Jahren; eine Vorlesung über Chemie von einer Stunde erfordert eine Repetition von mehreren Stunden, damit der Studirende über die Erscheinungen, welche er gesehen hat, nachdenken könne und sie richtig auffasse; beim Schulunterricht sind aber die Gegenstände zu mannigfaltig und folgen zu schnell auf einander, um dem Schüler genug Zeit zu lassen. Aus diesem Grunde darf auch der Studirende 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 Bedürfniß geworden, es erfordert keine andern 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.

Berlin, den 20. März 1844.

Mitscherlich.

*) Die größeren physikalischen Instrumente werden von vorzüglicher Güte in der Werkstätte des Herrn Geh. Rath's Pistor und denen der Herren Oertling, Kleiner und Halske verfertigt; die chemischen Geräthschaften und Apparate findet man beim Herrn Lohme.

Inhalts-Verzeichniss.

Erste Abtheilung.

	Seite
Unzerlegte (einfache) Körper	1
Sauerstoff	2
Zersetzung des Quecksilberoxyds	2
Zusammensetzung des Quecksilberoxyds	3
Was ist ein einfacher Körper?	4
Verschiedenheit des Sauerstoffgases von der atmosphär. Luft	5
Darstellung des Sauerstoffgases im Grofsen	6. 8
Beschreibung des Gasbehälters	7
Darstellung von reinem Sauerstoffgas	9
aus chlorsaurem Kali,	10
unter Zusatz von Kupferoxyd. — Das Verbrennen im Sauerstoffgase	11
Füllen der Glocken aus dem Gasbehälter. — Verbren- nen vor dem Gasbehälter	12
Temperatur beim Verbrennen	13
Verbindungen des Sauerstoffs, mehrere Oxydationsstu- fen. — Säuren, Basen, Suboxyde	14
Superoxyde	15
Bestimmte Verhältnisse bei verschiedenen Oxydations- stufen und in den Salzen. — Hypothese, diese Ver- hältnisse zu erklären	16
Chemische Formeln	17
Wasserstoff	18
Zerlegung des Wassers. Darstellung des Wasserstoff- gases	18
Brennende Körper verlöschen im Wasserstoffgase. — Schwaches Licht und hohe Temperatur der Wasser- stoffflamme. — Das Knallgasgebläse	20
Detonation bei den chemischen Verbindungen	22
Chemische Harmonica. — Entzündung	23
durch den elektrischen Funken	24
Entzündung des Wasserstoffgases durch fein vertheiltes Platin	25
Leichtigkeit des Wasserstoffgases	26
Der Luftballon	27
Verbindungen des Wasserstoffs	28
Sauerstoff und Wasserstoff. — Wasser. — Einthei- lung eines Glasrohres dem Inhalte nach	29

	Seite
1 Maafs Sauerstoffgas verbindet sich mit 2 Maafs Wasserstoffgas	30
Darstellung von reinem Wasserstoffgas. — Bestimmung des spec. Gew. von Gasarten	32
Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach. — Bestimmung des spec. Gew. der Dämpfe	34
Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoffgas	35
Zersetzung des Wassers durch glühendes Eisen	37
Darstellung des Wassers aus Wasserstoffg. und Sauerstoffg.	38
Chemische Verbindungen des Wassers	39
Physikalische Eigenschaften desselben	40
Das Krystallisiren des Wassers	41
Krystallform desselben. — Der Kochpunkt des Wassers. Das Wasser löst Gasarten, flüssige und feste Körper auf. — Wie man eine gelöste Substanz aus ihrer Auflösung in Wasser erhält,	43
wie man sie krystallisirt erhält.	44
Wasserstoffsperoxyd. Bereitung desselben	45
Eigenschaften des Wasserstoffsperoxyds. — Zersetzung desselben durch Contactsubstanzen	47
Wärmeentwicklung bei Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds und Reduction von Metalloxyden durch dieselbe	49
Schwefel	49
Schmelzen des Schwefels. Ausdehnung dabei	49
Der Schwefel geht sogleich aus dem festen in den flüssigen Zustand über. — Das Krystallisiren geschmolzener Körper,	50
der in Flüssigkeiten aufgelösten Körper.	51
Das Krystallisiren gasförmiger Körper. — Krystallform des natürlichen und des in Flüssigkeiten aufgelösten Schwefels.	52
Krystallform des geschmolzenen Schwefels. — Was ist ein Krystall?	53
Dimorphie des Schwefels. — Zäher Schwefel	54
Spec. Gew. des Schwefelgases. — Destillation des Schwefels.	55
Das Schwefelgas ist gefärbt. — Bildung und Darstellung der Schwefelblumen	56
Präcipitirter Schwefel (<i>lac sulphuris</i> , Schwefelmilch)	58
Verbindungen des Schwefels. — Entwicklung von Wärme bei der Verbindung des Schwefels mit Metallen	59
Schwefelsalze. — Gewinnung des Schwefels	60
Selen	61
Eigenschaften des Selens	61
Verbindungen,	62
Gewinnung desselben	63
Phosphor	63
Eigenschaften des Phosphors	63
Leuchten des Phosphors im Dunkeln	64

XIX

		Seite
	Verbindungen des Phosphors	65
	Gewinnung desselben	66
	Anwendung des Phosphors als Gift, — zu Feuerzeugen- Phosphor und Wasserstoff. Darstellung des Phosphor- wasserstoffgases	69 70
	Entzündlichkeit,	71
	Eigenschaften desselben.	72
	Phosphor und Schwefel	73
Chlor	74
	Eigenschaften. — Farbe. — Gefahr beim Einathmen. — Spec. Gew. — Flüssiges Chlor	74 75
	Darstellung des Chlors	75
	Löslichkeit des Chlors im Wasser. — Verbindungen desselben	78 79
	Chlor und Wasserstoff	79
	Entfärbung, Desinfection durch Chlor	80
	Chlor und Schwefel. Darstellung des Chlorschwefels	81
	Eigenschaften desselben	82
	Schwefelchlorid. — Höhere Chlorstufen des Schwefels. Löslichkeit des Schwefels und Selen in Chlorschwefel. — Chlor und Selen	83 84 84
	Chlor und Phosphor. Darstellung der Verbindungen des Chlors	84 85
	mit Phosphor. — Phosphorchlorid. — Phosphorchlo- rür. — Zusammensetzung	85 86
	dieser Verbindungen. Aus einer Chlorverbindung eine Sauerstoffverbindung zu berechnen	86
	Aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung zu berechnen. — Löslichkeit des Phosphors im Phos- phorchlorür	87 88
	Chlor und Wasser. Verbindung des Chlors und Was- sers	88
	Darstellung von flüssigem Chlor	88
Brom	89
	Eigenschaften, — Verbindungen desselben	89
Jod	90
	Eigenschaften des Jods	90
	Verbindungen desselben — mit Stärke, — Sauerstoff, — Schwefel,	91 92
	mit Phosphor, — mit Chlor.	92
Fluor	93
	Darstellung, — Verbindungen dess.	93
Stickstoff	93
	Darstellung des Stickstoffs.	93
	Eigenschaften des Stickstoffs. — Directe Verbindung desselben mit Sauerstoff,	95 96
	mit andern Substanzen	96
	Stickstoff und Wasserstoff. Ammoniak	97
	Zusammensetzung des Ammoniaks.	98
	Synthese des Ammoniaks. — Flüssiges Ammoniak	99
	Ammoniak in Wasser gelöst. — Darstellung der Auf- lösung im Großen	100

	Seite
Verbindungen des Ammoniaks mit Jod, — mit Metall- oxyden, — mit Chlormetallen, — mit Salzen, . . .	102
mit Säuren und Wasser, — mit wasserfreier Säure. — Die Amide	103
Stickstoff und Schwefel. Schwefelchlorid-Ammoniak .	103
Schwefelstickstoff	104
Stickstoff und Phosphor. Darstellung des Phosphor- stickstoffs,	104
Eigenschaften desselben	105
Chlor, Phosphor und Stickstoff	106
Stickstoff und Chlor. Darstellung des Chlorstickstoffs	106
Zersetzung desselben.	107
Stickstoff und Jod	108
Kiesel	108
Vorkommen und Darstellung,	108
Eigenschaften, — Verbindungen des Kiesels mit Sauer- stoff,	110
mit Schwefel,	111
mit Chlor, — mit Fluor.	112
Bromkiesel. — Kieselmetalle	113
Bor	113
Vorkommen und Darstellung des Bors	113
Eigenschaften des Bors, — Verbindungen desselben mit Sauerstoff, — mit Schwefel, — mit Chlor,	114
mit Fluor	115
Kohlenstoff	115
Krystallform. — Härte, Bestimmung	115
der Härtegrade. — Spalten des Glases durch Diamant.	116
Die Kohle schmilzt nicht bei erhöhter Temperatur. — Coaks. — Holzkohle	117
Thierische Kohle. — Löslichkeit der Kohle im Gufs- eisen. — Graphit. — Anthrazit	118
Porosität, — Absorptionskraft der Kohle.	119
Verbrennen der Holzkohle im Sauerstoffgase	120
Zusammensetzung der Kohlensäure	121
Hypothese über das spec. Gew. des Kohlenstoffgases .	122
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasser- stoff und Sauerstoff	124
Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs in ihren Verbindungen mit einander.	124
Untersuchung der Verbindungen, welche Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, durch Verbren- nen im Sauerstoffgase,	125
durch den allmählichen Verbrennungsprocess mittelst Kupferoxyds; — Bereitung des Kupferoxyds	126
Der Verbrennungsapparat	127
Abwägen einer flüssigen Verbindung	129
Einbringen der mit der Flüssigkeit gefüllten Kugel in das Rohr	130
Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten Was- sers,	131

	Seite
der Kohlensäure. — Verdünnter Raum im Verbrennungs- rohre	132
Die Verbrennung	134
Regulirung der Verbrennung	135
Wie man das Wasser und die Kohlensäure vollständig gewinnt. — Beweis, daß	136
die Kohlensäure vollständig absorbiert ist. — Abwägung der Kohlensäure, — des Wassers. — Die Analyse des Benzins als Beispiel einer Verbrennung	137
Untersuchung einer nicht flüchtigen Verbindung. — Be- stimmung des Wassergehalts der Verbindung	139
Abwägen der Verbindung. — Mengen derselben mit Kupferoxyd. — Anwendung von chloresurem Kali	140
Bestimmung des Stickstoffgehalts einer Verbindung. — Aeltere Methode	143
Genauere Bestimmung des Stickstoffs	144
Untersuchung gasförmiger Verbindungen. — Wie sind die Elemente in diesen Verbindungen mit einander vereinigt?	146
Wie man die Zusammensetzung dieser Verbindungen angiebt	147
Das Benzin. Darstellung desselben	148
Eigenschaften. — Zusammensetzung.	149
Sulphobenzid	150
Nitrobenzid	151
Stickstoffbenzid	152
Carbobenzid. — Benzinschwefelsäure.	154
Benzoësäure. Eigenschaften, — Zusammensetzung	156
Benzoëschwefelsäure. Darstellung,	157
Zusammensetzung, — Salze der Säure,	158
große Verwandtschaft derselben zu Basen. — Benzoë- salpetersäure. — Bildung, — Eigenschaften,	159
Zusammensetzung, — Salze derselben	160
Brombenzoësäure. — Bittermandelöl. Darstellung,	161
Eigenschaften,	162
Zusammensetzung. — Bittermandelöl und Schwefel- säure. — Bittermandelölsäure (Mandelsäure). Darstellung,	163
Eigenschaften, — Zusammensetzung.	164
Chlorbenzoyl. — Brombenzoyl. — Jodbenzoyl.	165
Schwefelbenzoyl. — Cyanbenzoyl. — Benzamid	166
Bibenzamid	167
Urinsäure (Hippursäure). Darstellung, — Eigenschaften, Zusammensetzung. — Benzoësaures Bittermandelöl.	168
Hydrobenzamid. — Benzhydramid	170
Azobenzoyl. — Benzoïn	171
Benzoïnamid. — Benzil. — Benzilsäure	172
Chlorbenzin	173
Chlorbenzid	174
Brombenzin, -benzid. — Amygdalin	175
Synapsis bewirkt die Zersetzung des Amygdalins in Bit- termandelöl, Blausäure etc.	176
Amygdalinsäure. — Das Styraxöl	177
Styracin	178

	Seite
Zimmtsäure	179
Zimmsalpetersäure	180
Zimmtöl	182
Cinnamein, Peruvin	183
Peru- und Tolubalsam	184
Spiräasäure (salicylige Säure)	185
Spiräasäure und Ammoniak. — Spiroylsäure	186
Chlorspiräasäure. — Bromspiräasäure. — Spiräasalpe- tersäure	187
Nitrosalicyd. — Melansäure. — Allgemeine Betrachtun- gen über die Benzinverbindungen	188
Wie viel Atome Wasserstoff und Kohlenstoff enthält 1 Atom Benzin? — Zusammengesetzte Atome, durch Ausscheiden von Wasser gebildet	189
Säuren, welche sich mit 2 Atomen Basis verbinden. — Viele organische Verbindungen sind wie die Benzin- verbindungen zusammengesetzt	192
Die Alkohole	193
Gruppe des Weinalkohols	195
Das Aetherin. Darstellung desselben im Kleinen,	195
im Großen	196
Eigenschaften,	197
Zusammensetzung desselben	198
Schweres Weinöl	199
Fester und flüssiger Kohlenwasserstoff aus dem Weinöl. Kohlenwasserstoffarten erhalten durch Einwirkung von Chlorsink auf Alkohol, — bei der Rectification des rohen Aethers,	201
Alkohol. Destillation desselben aus geistigen Geträn- ken. — Wasserfreier Alkohol	202
Eigenschaften des Alkohols. — Zusammensetzung	203
Alkohol und Wasser. — Verbindungen des Alkohols	204
Die zusammengesetzten Aetherarten. Die Zusammen- setzung der Aetherarten ist wie die der Ammoniak- verbindungen,	205
läßt sich bei den meisten dem Maasse nach angeben	206
Zersetzung der Aetherarten durch Kali. — Oxaläther, Darstellung	207
Eigenschaften. — Aetheroxalsäure	208
Salze derselben. — Kohlensaurer Aether	209
Aetherkohlenensäure. — Aetherschwefelsäure,	210
Salze derselben. — Aetherphosphorsäure,	211
Zusammensetzung ihrer Salze, — Eigenschaften	212
Salpeteräther, Darstellung durch rauchende Salpeter- säure,	213
durch salpetriche Säure. — Eigenschaften.	214
<i>Spiritus nitrico-aethereus</i> . — Essigäther	215
Ameisenäther	216
Citronensäurer, — aconitsaurer, — itaconsaurer, — citronsaurer Aether	217
Äpfelsaurer Aether. — Aetherweinsäure, — Salze der- selben	218
Aethertraubensäure, — deren Salze. — Brenzweinäther	219

	Seite
Benzoëäther. — Urinsaurer (hippurs.) Aether	220
Benzoësalpetersaurer Aether.	221
Zimmtsaure, — zimmtsalpetersaurer, — änisalpetersaurer, — pikrinsalpetersaurer, — bernsteinsaurer, — schleimsaurer Aether	222
Brenzschleimsaurer Aether. — Aethercamphersäure	223
Camphersaurer Aether. — Oenanthäther. — Baldrianäther	224
Korksaurer Aether. — Aetherarten der fettigen Säuren	225
Chlorwasserstoffäther, Salzäther (Chloräthyl, leichter Salzäther)	226
Bromwasserstoffäther (Bromäthyl). — Jodwasserstoffäther (Jodäthyl)	227
Schwefelwasserstoffäther (Einfach-Schwefeläthyl). — Zweifach-Schwefelwasserstoffäther (Zweifach-Schwefeläthyl). — Aetherschwefelwasserstoffsäure (<i>Mercaptan</i>), Darstellung	228
Eigenschaften	229
Zusammensetzung	230
Schweflichtsaures Schwefeläthyl. — Zweifach-Schwefeläthylschwefelsäure. — Sulphäthylschwefelsäure	231
Cyanwasserstoffäther. — Selenwasserstoffäther. — Tellurwasserstoffäther	232
Carbysulphat. — Aethionsäure	233
Isäthionsäure. — Salze derselben	234
Aetherschwefelkohlenstoffsäure (Xanthogensäure). — Eigenschaften ihrer Salze,	235
der Säure. — Zusammensetzung derselben	236
Aetherkali	237
Der Aether. Eigenschaften desselben	237
Den Aether erhält man aus Alkohol	238
Der Apparat zur Darstellung des Aethers	239
Wie man flüchtige Substanzen aus einem Gefäß ins andere gießt	240
Destillation derselben. — Darstellung des Aethers	241
Zusammensetzung des rohen Aethers	242
Darstellung des Aethers im Großen	243
Erscheinungen, welche bei Veränderung der Flüssigkeit eintreten	245
Zusammensetzung der Flüssigkeit während der Aetherbildung. — Aether bildet sich nicht bei der Mischung, aber schon vor dem Kochen der Flüssigkeit. — Theorie der Aetherbildung	247
In den Aetherarten ist die Säure nur durch eine schwache Verwandtschaft gebunden,	248
sie wird aber selbst durch starke Basen nur unter gewissen Umständen getrennt	249
Die Aetherarten bilden sich aber auch nur unter gewissen Umständen.	250
Bildung von Essigäther mittelst Schwefelsäure, ohne daß die von Aetherschwefelsäure vorhergeht;	251
vermittelst Salzsäure und Chlorzink. — Aus den Aetherarten scheiden starke Basen keinen Aether ab,	252

	Seite
sie enthalten einen mit dem Aether isomeren Körper (Aethyloxyd)	253
Erklärung dieser Thatsachen durch die Hypothese von Atomen. — Aetherbildung durch Fluorbor und Chlorzink; es bildet sich dabei keine den Aethyloxydverbindungen entsprechende Substanz	254
Aether bildet sich, wenn Alkohol und Schwefelsäure bei einer Temperatur von 145° auf einander wirken	255
Die Bildung von Aetherschwefelsäure ist keine nothwendige Bedingung bei der Darstellung des Aethers vermittelt Schwefelsäure	256
Die Essigsäure und der Aldehyd.	256
Reiner Alkohol, concentrirt oder verdünnt, verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, aber leicht vermittelt einer Contactsubstanz, z. B. Platin,	257
oder Holz (Hobespänen). — Zusammensetzung der Essigsäure	258
Bildung derselben aus Alkohol vermittelt Kalikalk . .	259
Aether verbindet sich mit Sauerstoff zu Essigsäure und Wasser. — Platin und Holz wirken bloß durch Contact. — Aldehyd,	260
Darstellung,	261
Eigenschaften desselben; — bildet sich durch Oxydation des Alkohols	262
Ammoniakaldehyd. — Zwei feste, mit dem flüssigen isomere Aldehyde	263
Aldehydsäure. — Die Glühlampe. — Acetal	264
Aldehydharz, aus der <i>tinctura kalina</i> gebildet . . .	265
Gruppe des Holzalkohols. — Das Holzätherin . . .	265
Der Holzalkohol, Holzgeist, bildet sich bei Destillation des Holzes	266
Eigenschaften desselben. — Verbindungen mit Baryterde, — Chlorcalcium	267
Schwefelsaurer Holzäther	268
Holzätherschwefelsäure	269
Salpetersaurer Holzäther. — Holzätherkohlsäure. — Oxalsaurer Holzäther	270
Essigsaurer, — Ameisensäurer Holzäther. — Holzätherweins. — Holzäthertraubensäure.	271
Benzoësaurer, — schleimsaurer, — korksaurer Holzäther. — Holzäther der fettigen Säuren	272
Chlorwasserstoff- — Jodwasserstoff- — Fluorwasserstoffholzäther	273
Cyan- u. Schwefelwasserstoff-Holzäther. — Holzäthionensäure. — Holzätherschwefelkohlenstoffsäure	274
Xylit, Lignon. — Mesit	275
Mesiten. — Xylitnaphta. — Xylitharz. — Xylitöl . .	276
Methol. — Die Zusammensetzung dieser Verbindungen.	277
Der Holzäther — ist isomerisch mit dem Alkohol . .	278
Die Ameisensäure bildet sich aus Holzalkohol, — durch Oxydation von Stärke, Zucker u. s. w. — Zusammensetzung derselben	279
Formomethylal. — Methylal	280
Chlor, Brom, Jod und die Substanzen der Gruppe der Alkohole.	

	Seite
Chlor, Brom, Jod und Aetherin. — Chlorätherin . . .	281
Chlorätherid (Chloraldehyden)	282
Bromätherin	283
Bromätherid. — Jodätherin. — Jodätherid	284
Schwefel und Aetherin. — Schwefelwasserstoff und Aetherin	485
Chlor, Brom, Jod und Alkohol	286
Einwirkung des Chlors auf Alkohol	287
Chloral	288
Eigenschaften desselben. — Chloralhydrat	289
Festes, in Wasser unlösliches Chloral. — <i>Spiritus mu- riatico-aethereus</i> . — Bromal	290
Chloroform, Chlorformyl. — Bromoform, Bromformyl Jodoform, Jodformyl	291 292
Chlorkohlenoxydalkoholid. — Chlor u. Aether. Chlorätheral 4C4Cl6H1O. — 4C2S6H1O	293 294
4C1S2Cl6H1O. — 4C10Cl1O. — Chlor und die zusammengesetzten Aetherarten. Chlor und Salzäther 4C4Cl6H2Cl. — 4C6Cl4H2Cl. — 4C8Cl12H2Cl	295 296
Anderthalb Chlorkohlenstoff. — Chlor und Schwefel- wasserstoffäther. — Chlor und Oxaläther. — Chlor- ätheroxalsäure	297
Chlor und Essigäther, — und Ameisenäther	298
Chlor und Benzoäther, — und Campheräther	299
Chlor und Oenanthäther. — Chlorönanthsäure. — Chlor und Brenzschleimäther	300
Chloressigsäure. — Salze derselben.	301
Chlor und Holzalkohol, — und Holzäther	302
2C4Cl2H1O. — 2C6Cl1O. — Chlor und Chlorwas- serstoffholzäther, 2C4Cl2H2Cl. — Chlorkohlenstoff, 2C8Cl	303
Chlor und Schwefelwasserstoffholzäther. — Chlor und essigsaurer, — und oxalsaurer, — und benzoösaurer Holzäther	304
Chlorkohlenoxydholzkoholid. — Uebersicht der Chlor- verbindungen der Gruppen des Alkohols und Holz- alkohols. — Theorie dieser Verbindungen	305
Was versteht man unter Typen und Substitution?	306
Der Fuselalkohol. — Das Fuselätherin, Amilen	308
Der Fuselalkohol. — Fuselätherschwefelsäure	309
Essigsaurer Fuseläther. — 10C4Cl18H10Ä	310
Chlorwasserstoff- — Jodwasserstoff-Fuseläther. — 10C 3Cl17H2O	311
Valeriansäure (Baldriansäure). — Darstellung aus Fusel- alkohol vermittelt Kalikalk, aus dem Destillat der <i>Rad. Valer.</i>	312
Eigenschaften derselben. — Valeron	313
Erste, — zweite Chlorvaleriansäure. — Fuselaldehyd	314
Der Wallrathalkohol. — Wallrathätherin (Ceten). — Wallrathalkohol (Aethyl)	315
Wallrathätherschwefelsäure. — Chlorwasserstoffwall- rathäther. — Aethylsäure	316
Kohlenwasserstoffarten des Oelgases	317
Margaron. — Stearon. — Saponin	319

	Seite
Der Essigalkohol. — Essigätherin (Mesitylen). — Chlor- essigätherin. — Essigalkohol (Essiggeist, Aceton). Darstellung aus essigs. Baryterde	320
Vortheilhafteste Darstellung aus essigs. Bleioxyd. — Dumasin	321
Essigätherschwefelsäuren. — Chlorwasserstoffessigäther (Mesitylchlorid)	322
Äther des Essigalkohols (Mesityloxyd). — Wirkung der Salpeters., — des Chlors	323
auf den Essigalkohol. — Wie verhält sich der Essig- alkohol zur Alkohol- und Holzalkoholgruppe	324
Das Glycerin (Oelsüß). — Glycerinschwefelsäure Wirkung von Chlor, Brom und Kalikalk auf Glycerin. — In den Oel- und Fettarten ist Glycerin	325 326
Die Gruppe der Holzfaser, der Zuckerarten und der diesen verwandten Substanzen	328
Stärke (Amylum). Vorkommen, — Bildung derselben Verhalten der Stärke zum Wasser (der Kleister)	328 329
zu den Basen, — zur Salpetersäure (Xyloidin). — Holzfaser	330
Gummi. Vorkommen, Eigenschaften. — Dextrin. Dar- stellung durch Erhitzen der Stärke, — durch Behand- eln derselben mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, durch Malz. — Eigenschaften des Dextrins, — wodurch es vom Gummi verschieden ist?	332 333
Inulin. — Moosstärke, aus Flechten,	334
aus Stärke dargestellt. — Rohrzucker. Vorkommen, Eigenschaften. Verbindungen mit Chlornatrium,	335
mit Basen. — Metaceton.	336
Zerfließlicher Zucker. — Caramel	337
Fruchtzucker. Darstellung aus Rohrzucker. — Vor- kommen	338
Stärkezucker (Traubenzucker) — Darstellung,	339
Vorkommen; — bildet sich aus Fruchtzucker	340
Umänderung der Holzfaser, des Milchzuckers, Inulins und Gummi's in Stärkezucker	341
Zuckerschwefelsäure. — Stärkezucker und Chlorna- trium. — Diastase	342
Darstellung, — Eigenschaften derselben	343
Glucinsäure. — Apogluconsäure	344
Milchzucker. — Milchsäure,	345
Darstellung derselben aus Milchsäure	346
Eigenschaften. — Sublimirte Milchsäure — Zusammen- setzung beider Milchsäuren	347
Salze der Milchsäure. — Mannit	348
Pectin. — Pectinsäure. — Metapectinsäure	349—351
Pflanzenschleim — ist identisch mit Pectin	352
Ulmin und Ulminsäure	353.354
Humin und Huminsäure	355
Zuckersäure	356
Schleimsäure. — Brenzschleimsäure	357.358
Bestimmung des Atomgewichts der Substanzen dieser Gruppe	359

	Seite
Verhalten der Substanzen dieser Gruppe gegen das polarisirte Licht	360
Der Polarisationsapparat	361
Anwendung desselben	362
Bestimmung des Drehungswinkels, — des Drehungsvermögens einer Substanz	363. 364
Auffindung und Unterscheidung der Substanzen dieser Gruppe	366
Ihr Verhalten zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali.	367
Die Gährung	368
Nicht alle Zuckerarten sind gährungsfähig	369
Hefe. Bildung, Gestalt, chemische Zusammensetzung.	370
Zwei Heferarten: Ober- und Unterhefe. — Vermehrung der Oberhefe	371—373
Vermehrung der Unterhefe. — Wirkung von Sublimat, Brechweinstein, Jod auf Hefe	374
Gruppe der Campher, des Phenols und der diesen verwandten Substanzen.	
Das Römisch-Kümmelöl. — Cymen. Cymenschwefelsäure	377
Campher. Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung. — Campholsäure. — Campholen. — Campholon	378 379
Camphron. — Camphersäure	380
Campherschwefelsäure. — Borneen (flüssiger Borneo-Campher)	381
Borneol. — Borneo- (Sumatra-) Campher	382
Borneol oxydirt sich zu Campher. — Cumin. — Cuminschwefelsäure	383
Cuminol. — Cuminsäure	384
Cuminsäureäther. — Chlor-, — Brom-Cuminol.	385
Festes Pfeffermünzöl. — Menthen. — Mentenschwefelsäure	386
Chlormenthen. — Menthen und Salpetersäure. — Cedernöl, festes	387
Cedren. — Helenen. — Helenin.	388
Heleninschwefels. — Helenin und Salpetersäure, — und Chlor. — Phenol	389
Darstellung, — Eigenschaften, — Zusammensetzung, — Salze	390
Phenolschwefelsäure — Chlorphenolsäure (Chlorpheniss.)	391
Chlorphenessäure. — Chlorindoptensäure. — Bromphenolsäure. — Phenolsalpetersäure (Nitropheness.)	392
ändert sich durch Kochen mit Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure um	393
Ueber das Phenol und dessen Kohlenwasserstoff im Allgemeinen, Zusammenhang mit der Spiroylsäure	394
Cumarin. — Cumarsäure	395
Spiroylsäure (Salicylsäure). — Nitrocumarid. — Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl	396
Anisoïn. — Bromanisol. — Anissäure	397
Anissalpetersäure. — Chlor-, Brom-Anissäure. — Chlor-, Bromanissalpetersäure	398. 399

	Seite
Nitranisid. — Anisol. — Fenchelöl. — Esdragonöl	400
Esdragonsäure = Aniasäure	401
Gruppe des Naphtalins und Paranaphtalins.	
Naphtalin Bildung und Darstellung desselben	401. 402
Eigenschaften und Zusammensetzung. — Chlor und Naphtalin	403
Naphtalinchlorür. — Naphtalidchlorür. — Naphtalin- chlorid. — Naphtalidchlorid.	404
Naphtalidesquichlorid. — Naphtalidhyperchlorür	405
Naphtalidhyperchlorid. — Naphtalinchlorid und Brom	406
Naphtalidbromür, Naphtalidbromid. — Nitronaphtalid	407
Binitronaphtalid. — Trinitronaphtalid	408. 409
Nitronaphtalesinsäure. — Phtalinsäure (Naphtalins.)	410
Biphtalamid. — Nitrophthalinsäure,	411
wasserfreie. — $1C2Cl2N4O$. — Chlornaphtalinsäure $20C10H4Cl3O$ und $9C8H6Cl1O$. — $20C18H2N$ (Anilin)	412
Schwefelsäure und Naphtalin.	413
Naphtalinschwefelsäure. — Naphtinunterschwefelsäure	414
Sulphoglutinsäure. — Sulphonaphtalin. — Sulphonaph- talid	415
Paranaphtalin (Anthracen)	416
Salpetersäure, — Chlor und Paranaphtalin.	417
Chrysen. — Pyren	418
Bergtal (Idrialin)	419
Gruppe des Terpenthinöls, Citronenöls und der ihnen ähnlichen Oele.	
Gewinnungsart der flüchtigen Oele. — Terpenthinöl	421
Terpenthinöl und Chlorwasserstoff (künstlicher Cam- pher) — und Bromwasserstoff — und Jodwasserstoff	422
Chlorcamphen. — Camphilen. — Tereben	423
Chlortereben. — Bromtereben	424
Colophen. — Resultat aus den erwähnten Thatsachen	425
Terpenthinölhydrat. — Citronenöl	426
Citronenöl und Chlorwasserstoff. — Oel der festen und flüssigen Verbindung. — Orangenöl	427
Bergamottöl. — Copaivaöl. — Cubebenöl	428
Wachholderbeeröl. — Pfefferöl. — Sadebaumöl. — Elemiöl. — Kümmelöl	429
Verhältniß der flüchtigen Oele zu den mit ihnen vor- kommenden Harzen. — Silvinsäure. — Copaivaharz. — Terpenthinsäure	430
Gruppe des Grubengases, Steinöls und Paraffins.	
Grubengas (Sumpfgas). Darstellung desselben	431
Bildung bei Zersetzung organ. Substanzen in stehen- den Gewässern,	432
in den Steinkohlengruben. — Zusammensetzung	433
Zerlegung. — Petroleum (Steinöl, Naphta). Vor- kommen,	434
Bildung. — Destillation des Steinöls von Baku,	435
von Amiano. — Bituminös. Schiefer. — Paraffin	436
Eupion	437
Paraffin und Eupion im Steinöl	438

	Seite
Kautschuck und Destillationsproducte desselben.	
Vorkommen des Kautschucks (Federharzes)	439
Gewinnung. — Eigenschaften	440
Producte der Destillation	441
Kautschin. — Ein flüssiges und festes Product, durch starke Kälte erhalten	442
Kohlenstoff und Chlor. — Dreifach-Chlorkohlenstoff	443
Zweifach-Chlorkohlenstoff	444
Einfach-, — Vierfach-Chlorkohlenstoff	445
Kohlenstoff und Schwefel. — Schwefelkohlenstoff, Darstellung und Eigenschaften	446
Schwefel, Kohlenstoff und Chlor. — Schwefel, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff	450
Kohlenstoff und Stickstoff. — Cyan	451
Darstellung. — Eigenschaften, — Zusammensetzung	452
Verbindungen. — Es zersetzt sich mit Wasser.	453
Paracyan. — Mellon? — Gasförmiges Chlorcyan.	454
Flüssiges, — festes Chlorcyan	455
Bromcyan.	456
Chlor- und Bromcyan mit Ammoniak. — Jodcyan. — Cyan und Sauerstoff	457
Knallsäure. Darstellung, Eigenschaften ihrer Salze	458
Zersetzung, — Salze derselben. — Cyansäure, Darstellung	459
Zersetzung und Zusammensetzung	460
Wasserhaltige Cyansäure	461
Cyanäther?	462
Cyanursäure. Darstellung aus Harnstoff, — aus Chlorcyan	463
Cyanursäure Salze. — Cyanilsäure = Cyanursäure (?)	464
Gruppe der Amide	465
Oxamid. Darstellung, — Zusammensetzung, — Zerlegung	466
Aetheroxamid. — Holzätheroxamid	467
Oxaminsäure	468
Aethercarbonamid	469
Harnstoff. Vorkommen, — Bildung aus cyansaurem Ammoniak. — Darstellung aus dem Harn,	470
aus dem Blutlaugensalz,	471
Eigenschaften. — Zerlegung durch Schwefelsäure und Kali,	472
vermittelt eines Ferments. — Unlösliche Cyanursäure	473
Verbindung des Harnstoffs mit Säuren, Basen und Salzen	474
Bimellithamid. — Euchronsäure	476
Eigenschaften, — Salze derselben.	477
Bisuccinamid	478
Fumaramid. — Asparamid. — Asparamidsäure	479
Bildung, — Eigenschaften, — Zusammensetzung derselben	480
Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.	
Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft dem Maafse nach durch Phosphor,	481

	Seite
durch Wasserstoff mittelst des elektrischen Funkens.	482
Bestimmung des Sauerstoffs dem Gewichte nach.	483
Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs dem Gewichte nach.	484
Luft aus verschiedenen Gegenden sich zu verschaffen.	
Bestimmung der Kohlensäure	486
Bestimmung des Wassers	487
Die atmosphärische Luft ist ein Gasgemenge. — Mengung der Gasarten mit einander	488
Gewicht der Atmosphäre	489
Kreislauf des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs	490
Beimengungen der Luft: flüchtige Oele, Miasmata, Contagia, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffarten, Ammoniak,	491
feste Substanzen	492
Entwicklung von Wärme und Licht bei der Verbrennung	492
Wie die Wärme angegeben und bestimmt wird. — Der Verbrennungsapparat	493
Der Aspirator	494
Wärmeentwicklung beim Verbrennen von Kohle, Wasserstoff u. s. w.	495
Temperatur der Wasserstoffflamme,	496
der Kohlensäure, — der Alkoholflamme, — des schmelzenden Platins,	497
der Hohöfen. — Wovon ist das Licht einer Flamme abhängig?	498
Das Anzünden und Auslöschen. — Entzündlichkeit brennbarer Körper,	499
Fortbrennen derselben	500
Pyrophore. Fortbrennen,	501
Entzündung derselben. — Entzündung von Knallgas durch poröses Platin. — Das Platinfeuerzeug	503
Entzündung von Knallgas durch Platinblech und Platindraht. — Auslöschen durch Entziehung von Sauerstoff,	505
durch Erkalten der Flamme mittelst eines Metallnetzes	506
Die Sicherheitslampe	507
Die Flamme. — Der Docht	508
Die Spiritusflamme	509
Die Flamme der Lichter	510
Die Kienrussdarstellung	511
Destillation und Verkohlung des Holzes. — Verbrennung des Holzes	512
Destillation des Holzes	513
Warum ist die Quantität der Kohle verschieden?	514
Asche. — Verkohlung des Holzes in stehenden Meilern	515
Destillation der Steinkohle. — Verschiedene Steinkohlenarten. — Sandkohle. — Sinterkohle.	518
Backkohle. — Ein harz- oder bernsteinähnlicher Körper kann Ursache des Backens sein.	519
Verschiedene Anwendung der verschiedenen Steinkohlen. Coaks	520

	Seite
Flüssige Producte,	521
Gasarten bei der Destillation der Steinkohlen	522
Apparat zur Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen	523
Fortleitung der Destillationsproducte. — Absonderung der verdichteten Flüssigkeiten. — Reinigung des Gases	524
Gasbehälter	525—527
Fortleitung des Gases zum Gebrauch	527
Leuchtgas aus Oel	528
Die Brenner	529
Der künstliche Luftzug. — Geschwindigkeit der warmen Luft in einem Schornstein	531
Spirituslampen mit doppeltem Luftzug	532
Oellampen mit doppeltem Luftzug. — Sinumbra-Lampe	535
Lampen mit eingebogenem Cylinder. — Spiritusgas-Lampen	536
Methode, die Lichtstärke von Flammen zu bestimmen	537. 538
Verhältnis der Lichtmenge zu den Kosten bei verschiedenen Leuchtmaterialien	539
Tiegelöfen	540. 541
Muffelöfen	542
Das Löthrohr	543
Der Flammenofen	544. 545
Der Gebläseofen	546. 547
Das Gebläse. — Das Cylindergebläse	548—552
Der Wwind aus dem Gebläse wird regulirt	553
Bestimmung der Wirkung des Gebläses	554
Wwindmesser. — Geschwindigkeit der ausströmenden Luft	555—557

Die chemische Verwandtschaftskraft.

Unter welchen Bedingungen kann eine chemische Verbindung sich bilden?	558
Contactsubstanzen, wirksam bei chemischen Verbindungen	559—561
Wirkung von Wärme und Contactsubstanzen. — Maafs der chemischen Verwandtschaftskraft	562
Trennung chemischer Verbindungen durch Lösungsv ermög, — durch Krystallisationskraft,	563
durch Verdunstungskraft	564. 565
Die bei chemischen Verbindungen frei werdende Wärme ist Maafs der chemischen Verwandtschaftskraft.	566
Quantität der entwickelten Wärme bei Verbindung einfacher und zusammengesetzter Körper	567
Bestimmung der Wärmeentwicklung. — Angabe der Wärmemenge. — Atomistische Wärmeeinheiten.	568
Zerlegung chemischer Verbindungen durch Elektrizität, — durch Licht.	570
Die Entstehung neuer Verbindungen vermittelt Umsetzung der Atome findet Statt durch erhöhte Temperatur,	571

	Seite
durch Contactsubstanzen.	572—574
Katalysis, — katalytische Kraft. — Arten der Bildung chemischer Verbindungen	575
Doppelte Wahlverwandschaft. — Reihenfolge mehrerer Körper in Bezug auf ihre Verwandtschaft	576
Charactere einer chemischen Verbindung	577
Die verschiedenen Classen chemischer Verbindungen.	
Ein einfacher Körper verbindet sich mit einem andern.	578
Vereinigen sich 3 und 4 Körper mit einander?	579
Chemische Verbindungen erster, — zweiter, — dritter, vierter Ordnung. — Salz, Säure, Basis	581
Gesetz der bestimmten Proportionen.	
Chemische Verbindungen finden nur in bestimmten Verhältnissen Statt	581
Verbindung gasförmiger Körper dem Maasse nach.	582
Verbindung der Körper dem Gewichte nach	585
Warum findet kein einfaches Gewichtsverhältniß bei der Verbindung einfacher Körper Statt?	586
Berechnung einer Chlor-, Brom- u. s. w. aus einer Sauerstoff- — einer Sauerstoff- aus der Chlor-Brom-Verbindung	588
Bestimmung der Zusammensetzung der Salze	589. 590
Neutrale, — saure, — basische Salze. — Atomgewichte	591. 592
Werth der Zahlen, welche das Atomgewicht angeben	593
Beispiele von Berechnungen nach der Atomgewichtstabelle	596
Die atomistische Theorie.	
Theorie, das Gesetz der bestimmten Proportionen zu erklären.	598
Theilbarkeit der Materie. — Atome	599
Analogie zwischen der Vertheilung der Materie im Großen und Kleinen	600
Atomistische Theorie, angewandt auf die chemischen Verbindungen. — Wie bestimmt man die Anzahl der Atome?	601
Als Beispiel die Oxydationsstufen des Mangans	602
Anzahl der Atome in Salzen, — in Kohlenwasserstoffarten	603
Atomgewichte. — Verhältniß der Anzahl der Atome in Gasen zum Raum, den sie einnehmen. — Gruppen der einfachen,	605
der zusammengesetzten Atome.	605
Krystallform gehört den Atomen zu. — Ausscheidung von Atomen bei Verbindungen	606
Chemische Formeln	607

Zweite Abtheilung.

Seite

Die Säuren.

Sauerstoffsäuren und Oxyde der Metalloide	1
Verbindung der Metalloide mit Sauerstoff — Sauerstoff-	

stoff-

	Seite
stoffsäuren mit einfachem, — mit zusammengesetztem Radical	2
Organische Säuren. — Sättigungscapacität der Säuren	3
Das Wasser ist gegen Säuren eine Basis	4
Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical.	
Salpetersäure, — erstes, — zweites Hydrat	5
Eigenschaften der Hydrate	6
Zerlegung der Salpetersäure durch Schwefelsäure	7
Theorie der Salpetersäuredarstellung, — wenn saures schwefelsaures Kali,	8
wenn neutrales schwefelsaures Kali gebildet wird	9
Darstellung der Salpetersäure im Kleinen,	10
in größeren Mengen in Laboratorien,	11
in Fabriken in Galeerenöfen	12
Die anzuwendenden Mengen. — Die Destillation.	13
Anwendung eiserner Cylinder. — Darstellung aus salpetersaurem Natron. — Verunreinigungen der Salpetersäure	15
Anwendung derselben. — Salpetrichte Säure. Darstellung	16
Wasserfreie salpetrichte Säure.	17
Darstellung und Eigenschaften der salpetrichtersauren Salze	18
Salpetrichte Salpetersäure	19
Die rauchende Salpetersäure. Darstellung derselben aus der salpetrichten Salpetersäure, — aus dem salpetersauren Bleioxyd. — Eigenschaften derselben	20
Stickstoffoxyd. Darstellung,	21
Eigenschaften desselben	22
Verbindungen mit Eisenoxydul-, mit schweflichtsauren Salzen.	23
Zusammensetzung dieser Verbindungen. — Zerlegung derselben. — Nitroschwefelsäure ist nicht anzunehmen.	24
Stickstoffoxydul. Darstellung aus salpetersaurem Ammoniak	25
Eigenschaften desselben	26
Untersuchung der Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls und Stickstoffoxyds,	27
der Salpetersäure und ihrer Salze,	28
der salpetrichten Salpetersäure, — der salpetrichten Säure.	29
Schwefelsäure, — die wasserfreie,	30
Verhalten derselben zum Wasser. — Warum raucht sie? —	31
Erstes, H_2S , — zweites Hydrat, H_2S , englische Schwefelsäure, — drittes Hydrat H_2S	32
Wie mengt man Schwefelsäure und Wasser? — Verhältnis des spec. Gew. der wasserhaltigen Schwefelsäure zu ihrem Gehalt an Schwefelsäure	33
Kochpunkt der wasserhaltigen Schwefelsäure. — Verhalten der Schwefelsäure und verschiedener schwefelsaurer Salze bei erhöhter Temperatur.	34
Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure	35

	Seite
Darstellung der gewöhnlichen Schwefelsäure im Kleinen	37
Bildung der schwefelsauren salpetrichtigen Säure . . .	39
Darstellung der englischen Schwefelsäure im Großen .	40
Concentration der Schwefelsäure in bleiernen Pfannen, in Glas- oder Platinretorten. — Destillation der Schwefelsäure	44
Schwefelsäure salpetrichte Säure.	45
Zersetzung, — Wichtigkeit der Schwefelsäure.	46
Schweflichte Säure. Bildung derselben.	47
Darstellung der flüssigen schweflichten Säure	48
Oxydation der schweflichten Säure. — Bleichen mit derselben.	49
im Großen. — Darstellung schweflichtsaurer Salze	50
Eigenschaften derselben	51
Schweflichte Säure und Schwefelsäure S^{S^2} . — Chlor und schweflichte Säure	53
Unterschwefelsäure. Darstellung des Manganoxydul-, des Barytsalzes, — der Unterschwefelsäure. — Eigenschaften derselben	54
Darstellung und Eigenschaften der unterschwefelsauren Salze. — Unterschweflichtsaure Schwefelsäure, S^3O^5	56
Unterschweflichte Säure	57
Bildung des Natron- und Zinksalzes. — Für sich kann unterschweflichte Säure nicht existiren	58
Eigenschaften der unterschweflichtsaurer Salze	59
Bestimmung der Zusammensetzung der Schwefelsäure und ihrer Salze,	60
der sauren und basischen, — der schweflichten Säure und ihrer Salze,	61
der Unterschwefelsäure und ihrer Salze,	62
der unterschweflichten Säure und ihrer Salze,	63
Selenichte Säure. Darstellung und Eigenschaften derselben	64
Selenichtsaurer Salze. — Selenensäure. Darstellung derselben.	65
Selenensäure und Wasser.	66
Eigenschaften der Selenensäure	67
Analogie zwischen den selensauren und schwefelsauren Salzen.	68
Das Selenoxyd. — Zusammensetzung der selenichten Säure,	69
der Selenensäure und ihrer Salze	70
Phosphorsäure. Darstellung der wasserfreien	71
Eigenschaften derselben. — Darstellung der wasserhaltigen reinen Phosphorsäure,	71
die drei Hydrate derselben	72
Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen	73
Drei isomerische Phosphorsäuren	74
Eigenschaften der paraphosphorsauren, phosphorsauren und metaphosphorsauren Salze.	75
Wie sind diese Modificationen zu erklären?	76
Die drei Säuren selbst sind isomerisch	77
	78
	79

	Seite
Isomerische phosphorsaure Salze. — Phosphorichte Säure, wasserfreie.	80
Darstellung der wasserhaltigen Säure.	81
Eigenschaften, — Salze derselben. — Unterphosphorichte Säure.	82
Darstellung, — Eigenschaften, — Salze derselben.	83
Phosphoroxyd, Darstellung und Eigenschaften desselben.	84
Ein anderes Phosphoroxyd. — Zusammensetzung der Phosphorsäure	85
und ihrer Salze, — der phosphorichten Säure und ihrer Salze	86
der unterphosphorichten Säure und ihrer Salze, — des Phosphoroxyds.	87
Theorie der Bildung der Chlor-, Brom- und Jodsäure.	88
Ueberchlorsäure. Darstellung des überchlorsauren Kali's	89
der Ueberchlorsäure, — Eigenschaften derselben	90
Ueberchlorsaure Salze. — Chlorsäure. Darstellung derselben.	91
Chlorsaure Salze. — Unterchlorichte Säure. Darstellung	92
in Wasser gelöst, — als Gas. — Eigenschaften des Gases,	93
der wässerigen Auflösung, — der unterchlorichtsaurer Salze	94
Die Bleichflüssigkeiten	96
Zusammensetzung der Chlorsäure, — ihrer Salze, — der Ueberchlorsäure und ihrer Salze	97
Ueberjodsäure. Darstellung, — Eigenschaften derselben	98
Jodsäure. Darstellung,	99
Eigenschaften, — Salze derselben	100
Jodsaures Natron und Jodnatrium	101
Zusammensetzung der Ueberjodsäure und ihrer Salze, — der Jodsäure und ihrer Salze.	102
Bromsäure. Darstellung	102
Zusammensetzung derselben und ihrer Salze.	103
Kieselsäure. Vorkommen derselben. — Quarz	104
Eigenschaften des Quarzes. — Darstellung der reinen Kieselsäure. — Löslichkeit in Wasser	105
Eigenschaften der reinen Kieselsäure. — Kieselsaure Salze, auf nassem Wege, — bei erhöhter Temperatur gebildet. — Zusammensetzung der Kieselsäure	106
Borsäure. Vorkommen, — Gewinnung derselben	107
aus dem Borax. — Eigenschaften der Borsäure	108
Borsaure Salze. — Zusammensetzung der Borsäure	109
Kohlensäure. Darstellung der gasförmigen,	110
der flüssigen. Eigenschaften derselben	112
Kohlensäure und Wasser. — Spec. Gew. der Kohlensäure	114
Geruch und Geschmack derselben. — Kohlensaure Salze. — Kohlenoxydgas,	115

	Seite
Darstellung desselben	116
Chemisches Verhalten desselben. — Kohlenoxyd und Chlor	117
Kohlenoxyd ist giftig. — Oxalsäure, Klee- säure, Darstellung	118
aus Zucker durch Salpetersäure. — Hydrate der Oxal- säure	119
Zersetzung, — Destillationsproducte derselben	120
Oxalsäure Salze. — Vorkommen in Pflanzen. — Bil- dung aus organischen und unorganischen Substanzen	121
Rhodizonsäure. Darstellung, — Salze derselben	122
Krokonsäure. Darstellung, — Salze derselben	123
Mellithsäure. Darstellung	124
Mellithsaure Salze	125
Zusammensetzung der Kohlensäure, — der neutralen, . der sauren kohlen- sauren Salze, — des Kohlenoxydgases, — der Oxalsäure und ihrer neutralen und sauren Salze, der Rhodizonsäure, — Krokonsäure — und Mellithsäure.	126
Säuren mit zusammengesetztem Radical.	
1. Essigsäure. Vorkommen und Gewinnungsarten der- selben	129
Reinigung derselben	130
Darstellung in Fabriken durch Oxydation des Brannt- weins	131
Concentration der Essigsäure	133
Krystallisirte Essigsäure. Darstellung,	134
Eigenschaften derselben	135
Prüfung eines Essigs auf seinen Gehalt an Essigsäure	136
Chloressigsäure. — Schwefel- essigsäure	137
2. Ameisensäure. Vorkommen und Bildung,	137
Darstellung aus Zucker durch Braunstein und Schwefel- säure,	138
aus den Ameisen. — Eigenschaften der Ameisensäure	139
Ameisensaure Salze	140
3. Aepfelsäure. Vorkommen, — Gewinnung aus Vo- gelbeeren	141
Aepfelsaure Salze	142
Destillationsproducte der Aepfelsäure	143
4. Equisetsäure (Brenzäpfelsäure, Maleinsäure). Dar- stellung	143
Eigenschaften	144
5. Fumarsäure. Darstellung, Eigenschaften	144
Vorkommen in <i>fumar. offic.</i> , — im isländischen Moose	145
6. Citronensäure. Vorkommen,	145
Darstellung aus den Citronen	146
Eigenschaften, — Salze der Citronensäure	147
Anwendung in der Färberei	149
7. Aconitsäure. Darstellung, — Salze derselben	149
8. Brenzaconitsäure (Itaconsäure)	150
9. Citraconsäure.	150

	Seite
10. Weinsäure. Vorkommen und Darstellung	151
Eigenschaften,	152
Zusammensetzung, — Salze derselben	153
11. Tartralsäure. Darstellung	155
12. Tartrelsäure. — Wasserfreie Weinsäure	156
Anwendung der Weinsäure	157
13. Traubensäure. Vorkommen, — Eigenschaften, Salze derselben	157
Destillationsproducte der Wein- und Traubensäure	158
14. Brenzweinsäure.	159
15. Brenztraubensäure und deren Salze.	160
Pseudoessigsäure	162
16. Mekonsäure. Darstellung, Eigenschaften, — Salze, Zusammensetzung derselben	162
Eigenschaften, — Salze,	163
Zusammensetzung derselben	164
17. Komensäure.	164
18. Brenzmekonsäure.	165
19. Chinasäure, Darstellung, Eigenschaften und Salze derselben. — Chinoyl.	166
Eigenschaften und Salze derselben. — Chinoyl.	167
20. Brenzchinasäure.	168
Die Gerbsäuren. Allgemeine Eigenschaften, Vorkommen derselben	168
Vorkommen derselben	169
21. Gallusgerbsäure.	169
Darstellung derselben	170
Eigenschaften,	171
Zusammensetzung. — Bereitung der Dinte.	172
22. Gallussäure, Darstellung, — Eigenschaften, Salze, — Zusammensetzung derselben	173
Salze, — Zusammensetzung derselben	174
23. Brenzgallussäure. Eigenschaften	176
24. Melangallussäure.	177
25. Ellagsäure.	177
26. Metaellagsäure. — Vorkommen der Gerbsäuren	178
27. Chinagerbsäure. — Chinaroth.	179
28. Catechugerbsäure.	179
29. Catechusäure (Tanningensäure)	180
Rubinsäure. — Japonsäure.	181
30. Brenzcatechusäure. — Kinogerbsäure.	181
31. Bernsteinsäure. Darstellung	182
Eigenschaften	183
Succinon. — Bernsteinschwefelsäure	184
32. Korksäure. Darstellung aus Oel- und Fettarten, — aus Kork. — Eigenschaften	185
Salze, — Zusammensetzung. — Suberon	186
Die Säuren der Oele und Fettarten.	187—191
33. Boletsäure.	191
34. Schwammsäure. 35. Lactucasäure. 36. Kra-	

	Seite
mersäure 37. Aesculinsäure. 38. Gaïncasäure.	
39. Mechloinsäure. 40. Coccogninsäure.	192
41. Chelidonsäure. — 42. Benzoësäure. Vorkommen,	
— Darstellung	193
für pharmaceutische Zwecke. — Eigenschaften, — Salze.	194
43. Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure)	195
Allgemeine Bemerkungen über die zusammengesetzten Säuren	196 — 199
Säuren, welche statt Sauerstoff Schwefel oder andere Substanzen enthalten.	
Schwefelarsenik und Schwefelnatrium	200
Schwefelsalze. — Fluor-, Cyan-, Chlor-, Brom-, Jodsalze	201
Die Säuren des Wasserstoffs.	202
1. Chlorwasserstoffsäure. Darstellung der gasförmigen	203
Eigenschaften und Zusammensetzung derselben	204
Verhalten gegen Wasser. — Eigenschaften der wässrigen Säure	205
Verhalten gegen organische Substanzen. — Anwendung. Theorie der Darstellung aus Kochsalz,	206
wenn saures oder neutrales schwefelsaures Natron gebildet wird	207
Das zweckmäßigste Verhältniß. — Zusatz verschiedener Wassermengen	208
Verfahren bei Darstellung der Säure in chemischen Laboratorien,	209
in Fabriken. — Verunreinigungen der Salzsäure	211
Das Königswasser	212
2. Bromwasserstoffsäure,	212
gasförmige. — Verhalten gegen Wasser	213
3. Jodwasserstoffsäure, gasförmige,	213
Eigenschaften. — Zusammensetzung.	214
Wässrige Lösung. — Jod- und bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff	215
4. Fluorwasserstoffsäure. Darstellung. — Eigenschaften der Flußspathsäure	217
Verhalten derselben gegen Metalle und Metalloxyde. — Zusammensetzung. — Sie zersetzt Kieselsäure u. s. w., ätzt Glas	219
.	220
5. Schwefelwasserstoffsäure. Darstellung, — Eigenschaften der gasförmigen. — Ist ein Gift. — Auflösung in Wasser,	221
in Alkohol. — Schwefelwasserstoffhydrat (?). — Zusammensetzung, — Zersetzung der Säure	222
durch Sauerstoff, — durch Metalloxyde,	224
Der tropfbar-flüssige Schwefelwasserstoff. Darstellung, Zersetzung, insbesondere durch Contactsubstanzen	225
.	226
6. Selenwasserstoffsäure.	227

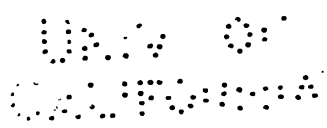
	Seite
7. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure. — Bildung, . . .	227
Darstellung, — Eigenschaften, — Zusammensetzung . . .	228
Darstellung einer Auflösung der Säure in Wasser. . .	229
Zerlegung. — Ist ein starkes Gift. — Verhalten gegen Metalloxyde	230
Zusammengesetzte Säuren des Wasserstoffs.	
Fluorkiesel. Darstellung, — Eigenschaften, . . .	231
Zusammensetzung. — Kieselfluorwasserstoff- säure. Bildung	232
Auflösung in Wasser. — Eigenschaften der wässrigen Säure	233
Fluorbor. Darstellung, — Eigenschaften	234
Borfluorwasserstoffsäure. — Fluormetalle und Fluorwasserstoffsäure. — Cyanwasserstoff und Cyan- metalle	236
Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. — Schwe- felcyanwasserstoff. Darstellung,	237
Eigenschaften, — Zusammensetzung. — Schwefelcyan- verbindungen	238
Ueberschwefelcyanwasserstoff. Darstellung, — Eigenschaften, — Zersetzungsproducte	240
Cyan und Schwefelwasserstoff	242
Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelverbindungen . . .	243

1 Millimeter, $\frac{1}{1000}$ Meter, 0,001 Meter, 1 M. M., 1 mm. = 0,4588 Preufs. Lin.

1 Cubikcentimeter, 1 C. C. = 0,05589 Preufsische Cubikzoll.

1 Gramm, 1 Grm. = 0,0684183 Loth = 16,42039 Gran = dem Gewicht von 1 C. C. Wasser bei $4\frac{1}{3}^{\circ}$.

Die Temperatur ist in Graden der Celsiuschen oder hundertgradigen Scala angegeben.

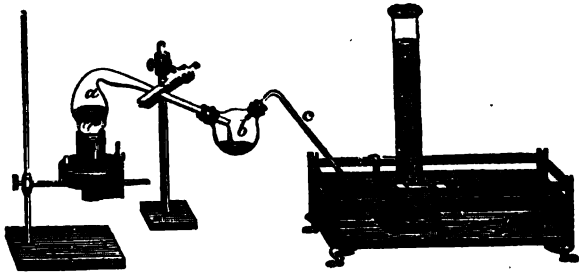


Unzerlegte (einfache) Körper.

- | | |
|----------------|--------------|
| 1. Sauerstoff. | Mangan. |
| Wasserstoff. | Eisen. |
| Schwefel. | Nickel. |
| Selen. | Kobalt. |
| Phosphor. | Zink. |
| Chlor. | Kadmium. |
| Brom. | Wismuth. |
| Jod. | Uran. |
| Fluor. | Zinn. |
| Stickstoff. | Kupfer. |
| Bor. | Blei. |
| Kiesel. | Silber. |
| Kohlenstoff. | Gold. |
| Kalium. | Platin. |
| Natrium. | Palladium. |
| Lithium. | Rhodium. |
| Barium. | Ruthenium. |
| Strontium. | Iridium. |
| Calcium. | Osmium. |
| Magnesium. | Quecksilber. |
| Aluminium. | Titan. |
| Beryllium. | Tantal. |
| Yttrium. | Niobium. |
| Erbium. | Pelopium. |
| Terbium. | Vanadium. |
| Zirconium. | Wolfram. |
| Norium. | Molybdän. |
| Thorium. | Chrom. |
| Cer. | Tellur. |
| Didym. | Antimon. |
| Lanthan. | Arsenik. |

Sauerstoff.

Zersetzung des Quecksilberoxyds. 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 Glasrohres *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 *c* 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 erhöhte Temperatur wird die atmosphärische Luft um mehr als den dritten Theil ihres Raumes ausgedehnt. Das Quecksilberoxyd verändert, so wie dies mit vielen andern Körpern der Fall ist, mit der steigenden Temperatur seine Farbe, die es jedoch beim Erkalten wieder annimmt. 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 Erscheinungen 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 *i* in den Cylinder hinaufreicht, so kann man dem Maasse 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), — 100 Theile Wasser können dem Maasse nach 3,5 Theile Sauerstoffgas auflösen, — 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 durch ein Kautschuckrohr*) mit dem

Zusammensetzung des Quecksilberoxyds.



*) 3a. Legt man ein Stückchen Kautschuck, welches man aus einem dünnen Beutel oder einer 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.



Entbindungsrohre *c* verbindet. Die kleine Quantität an Luft, welche etwa im Cylinder zurückbleibt, bestimmt man, nachdem man durch Heben oder Senken des Cylinders den Stand des Quecksilbers außerhalb und innerhalb des Cylinders gleich gemacht hat. 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 Maafse 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 in den Cylinder sind 19 Cubik-Zoll Luft hineingetreten, dies ist also die Menge Luft, welche sich durch Erhitzen des Quecksilberoxyds entwickelt hat und da 1 Cubik-Zoll davon 0,4213 Gran wiegt, so beträgt das Gewicht dieser 19 Cubik-Zoll 8 Gran (s. u. §. 34). Das angewandte Quecksilberoxyd wiegt also eben so viel, als das tropfbarflüssige Metall und der luftförmige Körper, in welche es durch die Hitze zerlegt wurde, so wie überhaupt bei allen chemischen Verbindungen und Zerlegungen das Gewicht der Bestandtheile, sei es, daß man sie darin zerlegt oder sie daraus zusammensetzt, gleich dem Gewicht der Verbindung ist.

Was ist ein einfacher Körper?

was chemische Verwandtschaftskraft?

4. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ist nur ein Metall, das Quecksilber nämlich, tropfbarflüssig; 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 nur luftförmig erhalten kann, Sauerstoffgas; Gas ist nämlich der wissen-

schaftliche 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, das 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 zerlegen können, nennt man einfache Körper und die Kraft, wodurch die Bestandtheile der zusammengesetzten Körper vereinigt und verbunden gehalten werden, die chemische Verwandtschaftskraft.

5. Das Sauerstoffgas ist farb- und geruchlos. Dem ^{Verschieden-}äussern Ansehen nach ist der Sauerstoff nicht von der ^{heit des Sauer-}atmosphärischen Luft, von der Kohlensäure und den ^{stoffgases von}andern farblosen Gasarten zu unterscheiden. Ein ^{der atmosphä-}glühender Holzspahn 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 brennenden Körper brennen viel rascher im Sauerstoffgase als in ^{rischen Luft.}atmosphärischer Luft.

Wenn man ein gläsernes Rohr von ungefähr einem Zoll innern Durchmesser und acht Zoll Höhe mit



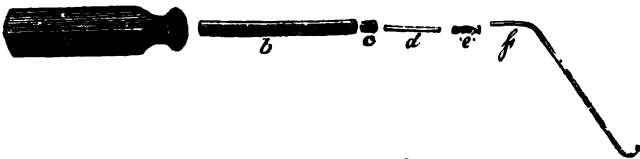
Quecksilber füllt, es umkehrt, so daß es im Quecksilber steht, und ein Stückchen Phosphor hineinbringt, welches, da es leichter als Quecksilber ist, bis oben in's Rohr hinaufsteigt, dann eine kleine Flasche mit Sauerstoffgas füllt, und das Sauerstoffgas in kleinen Blasen aus der Flasche im Cylinder in 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 kommt, ein Verbrennen und verschwindet vollständig. Bei einer hinreichenden 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 Maße 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 Verbrennungserscheinungen ist, und außerdem noch eine andere Gasart enthalte. Beim Stickstoff und bei der atmosphärischen Luft wird diese Vermuthung bewiesen werden.

Darstellung
des Sauerstoffgases im
Großen aus
Braunstein.

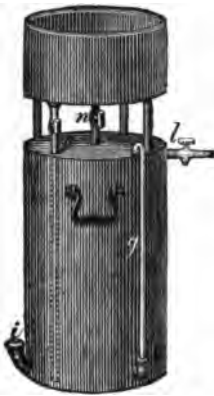
6. Als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, als die Substanz, welche das Verbrennen hervorbringt, und als Bestandtheil des größten Theils der chemischen Verbindungen, die wir zu untersuchen haben, ist der Sauer-

stoff von allen Körpern der interessanteste für uns. Um die Eigenschaften dieses wichtigen Körpers studiren zu können, muß man sich ihn in größerer Quantität, als dieses 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 Quecksilberoxyd, 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 Theilen Sauerstoff verbunden sind. Diese Zersetzung bewirkt man am besten in einer Flasche von Gufs-



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

7. Dieser Gasbehälter besteht aus einem kupfernen, Beschreibung des Gasbehälters. cylindrischen Gefäß, worauf ein anderes durch fünf kupferne Stäbe befestigt ist, von denen zwei hohle Röhren 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 Röhren 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. Der Inhalt des Gasbehälters beträgt 1 Cubik-Fufs.

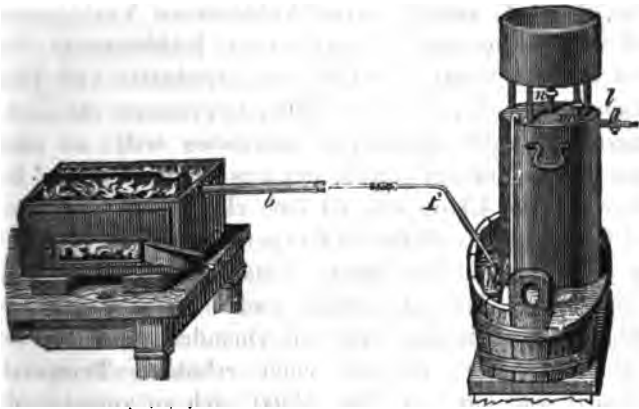
Um den Cylinder mit Wasser zu füllen, verschließt man unten die große Oeffnung *i* mit der Schraube, öffnet alle drei Hähne, und gießt in den oberen Cylinder Wasser. Dies Wasser fließt durch die Röhren *m* und *n* in den unteren Cylinder, und die Luft, die darin enthalten war, strömt durch das Rohr *l* 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 andern Hähne.

Darstellung
des Sauer-
stoffgases im
Großen.

Fortsetzung
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.

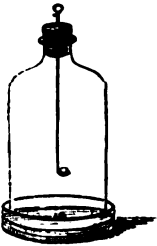
Der Braunstein, wie man ihn in dem Handel erhält, ist nicht reines Mangansuperoxyd, sondern er enthält auch Manganoxydhydrat (das aus Wasser und einer Verbindung von Mangan und Sauerstoff besteht) und außerdem noch andere Substanzen. Wenn die Retorte heiß wird, so entweicht zuerst Wasser, indem sich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



zündet, 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, welches 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 Oeffnung *i* aus. Das Glasrohr *g*, das oben und unten mit dem innern 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 im Gasbehälter und im 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 Entwicklung kleinerer Quantitäten von Sauerstoff angewandt werden. Statt eines Gasbehälters kann man sich zum Auffangen des Gases gewöhnlicher Flaschen bedienen. Drei Pfund Braunstein von Ilmenau, bester Sorte, geben geglüht 2 Cubik-Fuß Sauerstoffgas.

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 Verbrennungserscheinungen viel schöner im reinem Sauerstoffgase Statt.

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 aus dem Gasbehälter, 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 hinunter 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.



Füllen der Glocken mit Gas aus dem Behälter.

Verbrennen vor dem Gasbehälter.

12. Der Gasbehälter selbst läßt sich sehr bequem zu Verbrennungsversuchen anwenden. Oeffnet 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.

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-

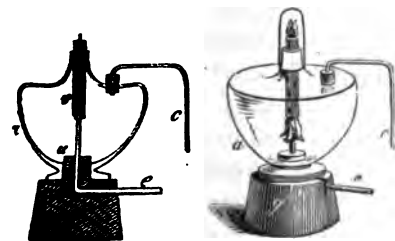
Temperatur
beim
Verbrennen.

oder Platin-Spitze *w* mit einer engen Oeffnung an *l* an, und läßt das Sauerstoffgas durch die Flamme der Spirituslampe strömen. Durch die Verbindung des Sauerstoffgases mit den brennbaren Bestandtheilen des Spiritus entsteht eine so hohe Temperatur, dafs, wenn man in die Flamme bei *k* einen Platindraht hält, dieser augenblicklich schmilzt. Eine

viel höhere Temperatur erreicht man, wenn man, statt Alkohol, Aether verwendet, die höchste, wenn man das Sauer-

stoffgas von unten in die Mitte der Aetherflamme leitet. Durch den Boden der Lampe *a* läßt man ein Loch bohren, in welches man den Kork *u* dicht einpafst, durch den das

Die
Aetherlampe.



Robr *e* hindurch geht, welches vermittelt eines Kaut-

schuckrohrs mit dem Rohr *l* des Gasbehälters verbunden wird; das andere Ende des Rohrs ist rund herum vom Docht umgeben. Man zündet zuerst den Aether an, und öffnet den Hahn *l* dann so weit, bis man die höchste Temperatur erreicht hat. Glimmer, Quarz, Platin u. s. w. schmelzen augenblicklich; hohlensaure Baryterde und andere Körper kann man in einem kleinen Löffel darüber schmelzen. Damit die Luft, welche in der Lampe enthalten ist, den Aether, wenn sie sich ausdehnt, nicht aus der Tülle *v* heraustrreibt, ist das Rohr *c* angebracht.

Verbindungen
des Sauer-
stoffs, meh-
rere Oxyda-
tionsstufen.

14. Durch die Verbindung des Sauerstoffs mit den einfachen Körpern erhält man eine große Anzahl zusammengesetzter Substanzen, die dadurch noch zahlreicher wird, daß 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, der Schwefel in sechs verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff.

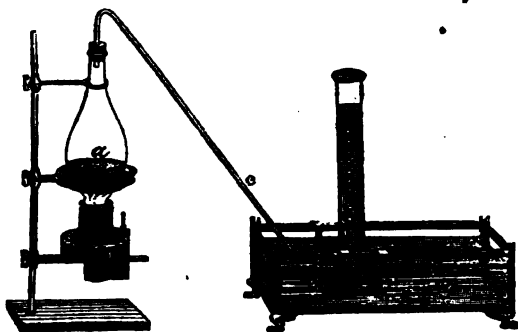
Säuren, Basen,
Suboxyde.

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 Sauerstoffverbindungen nennt man ein Salz. So wie die Schwefelsäure sich mit dem Kupferoxyd verbindet, so verbinden sich viele andere Sauerstoffverbindungen mit ihm, z. B. die Phosphor-

säure, 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 Kupferoxyd verbinden, nennt man Säuren; die Verbindungen dagegen, 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 28,57 Th. Sauerstoff enthält, Eisenoxydul, die höhere, welche auf 100 Th. Eisen 42,86 Th. Sauerstoff enthält, Oxyd genannt.

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

16. Superoxyde nennt man die Sauerstoffverbindungen, 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 desselben mit der Säure; 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 zurtück, indem nämlich das Mangansuperoxyd, das aus 100 Theilen Metall und 57,82 Theilen Sauerstoff besteht, die Hälfte seines Sauerstoffs abgeben mußte, um eine Basis zu bilden, die sich mit der Schwefelsäure verbindet. 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.

Bestimmte Verhältnisse bei verschie- denen Oxyda- tionsstufen	17. Manganoxydul	besteht aus 100 Th. Metall u. 28,91 Th. Sauerstoff.							
	Manganoxyd	-	-	100	-	-	43,365	-	-
	Mangansuperoxyd	-	-	100	-	-	57,82	-	-
	Mangansäure	-	-	100	-	-	86,73	-	-
	Uebermangansäure	-	-	100	-	-	101,185	-	-

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 andern einfachen Körpern.

und in den
Salzen.

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 (3:1), und in den übermangansauren wie 1:7.

Hypothese,
diese Verhält-
nisse zu er-
klären.

18. Um diese bestimmten Verhältnisse zu erklären, nimmt man an, daß die Materie aus Theilen bestehe, welche so klein sind, daß sie mit dem Mikroskop nicht beobachtet werden können. Wenn eine Verbindung Statt findet, so ziehen sich diese Theilchen vermöge einer ihnen eigenthümlichen Kraft, der chemischen Verwandtschaftskraft, an und legen sich neben einander, und zwar ver-

bindet sich 1 Theilchen mit 1, 2, 3 u. s. w., oder 2 Theilchen mit 3, 5, 7 u. s. w. Ein Theilchen Mangan verbindet sich mit 3 Theilchen Sauerstoff, um 1 Theilchen Mangansäure, 2 Theilchen Mangan mit 7 Theilchen Sauerstoff, um 1 Theilchen Uebermangansäure, und 1 Theilchen Silber mit 1 Theilchen Sauerstoff, um 1 Theilchen Silberoxyd zu bilden. Verbindet sich 1 Theilchen Silberoxyd mit 1 Theilchen Mangansäure, so wird der Sauerstoff des Silberoxyds sich zu dem der Säure wie 1:3, verbindet es sich mit 1 Theilchen Uebermangansäure, wie 1:7 verhalten. Da man weder die Theilchen der einfachen, noch der zusammengesetzten Körper mit Instrumenten zerschneiden oder weiter theilen kann, z. B. Mangansäure nicht durch dieselben vom Silberoxyd, noch Mangan vom Sauerstoff zu trennen im Stande ist, so nennt man diese Theilchen Atome (von α und $\tau\acute{\epsilon}\mu\alpha\tau\iota\varsigma$, schneiden).

19. Um die Verhältnisse, nach welchen die Verbindungen zusammengesetzt sind, sogleich und leicht übersehen zu können, bedient man sich der chemischen Formeln, in denen der Anfangsbuchstabe des lateinischen Namens, zu dem man, wenn der Name mehrerer Körper mit demselben Buchstaben anfängt, noch den nächstfolgenden Consonant oder Vocal hinzusetzt, ein Theilchen oder ein Atom des Körpers bedeutet. Mn z. B. bedeutet Mangan, O Sauerstoff (*Oxygenium*), MnO Manganoxydul, Mn₃O Mangansäure, und AgO Silberoxyd. Da Sauerstoff sehr häufig vorkommt, so gewinnt die Formel an Deutlichkeit, wenn man statt O einen Punkt über den Buchstaben setzt. Mn würde Manganoxydul, Mn Mangansäure, Ag Silberoxyd, und AgMn mangansaures Silberoxyd bezeichnen. Die atomistische Theorie und die Bezeichnungsmethode werden späterhin sehr weitläufig abgehandelt werden.

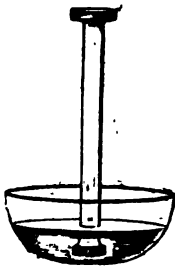
Chemische
Formeln.

Wasserstoff.

Zerlegung
des Wassers.

20. 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 hinzufügen, 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 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 mit Sauerstoff, nämlich Kali 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

Darstellung
des
Wasserstoff-
gases
vermittelt
Natrium,

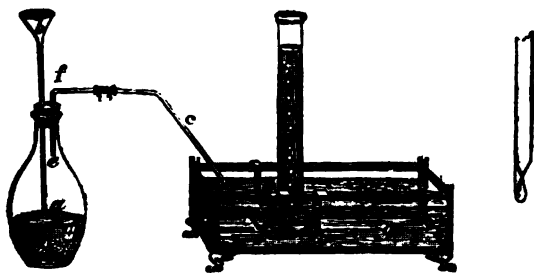


Natrium, da es leichter als Wasser ist, steigt in die Höhe, schwimmt als Kugel auf dem Wasser, und das Gas, welches in dem Verhältnisse, wie das Natrium sich oxydirt und als Natron in Wasser auflöst, gebildet wird, verdrängt das Wasser. Man nennt diesen einfachen Körper Wasserstoff.

Um ihn 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

Verwandschaft zum Sauerstoff, daß sie ihn bei der gewöhnlichen Temperatur dem Wasser entziehen können; setzt man aber noch Schwefelsäure hinzu, so wirkt die Verwandschaft 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 reicht; durch das andere Loch geht ein zweites Rohr *f*, das nur ein wenig bis *e* in die Flasche hineinragt und hier schief abgeschliffen ist, damit das Wasser, welches sich im Knie des Rohrs verdichtet, wieder in die Flasche heruntertröpfelt und den Gasstrom nicht unterbricht; was besonders nothwendig ist, wenn man mit der Wasserstoffflamme selbst (s. u. §§. 24. u. 27.) Versuche anstellen will. Dieses Rohr *f* ist durch ein Kautschuckrohr mit einem dritten Rohre *c* verbunden, dessen andere Oeffnung man unter einen umgestürzten Cylinder *e*, der in der Glaswanne steht, untertaucht. In die Flasche

vermittelt
Zink und
Schwefel-
säure.

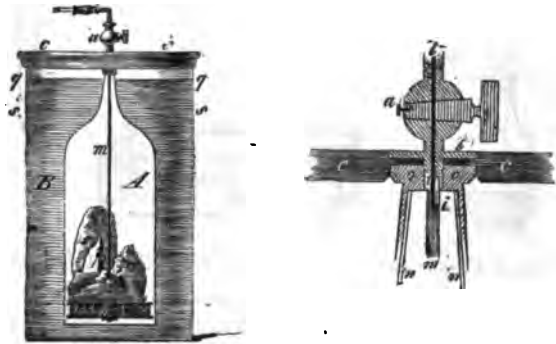


wirft man Zinkstückchen hinein (Zinkblech, das man entzweigebrochen, oder Zink, das man geschmolzen und in Wasser ausgegossen hat), und verschließt den Apparat durch den Kork; durch den Trichter gießt man zuerst Wasser, und dann nach und nach Schwefelsäure hinein. Das Gas, welches sich entwickelt, kann, da das Glasrohr *b* 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.

Apparat,
in welchem
man größere

21. Um fortdauernd Wasserstoffgas vorrätzig zu halten, sei es, um Gefäße zu füllen, oder einen Strom desselben zu benutzen, wendet man einen Apparat an, aus dem man sogleich Wasserstoff ausströmen lassen kann und in welchem das verbrauchte Gas sehr bald wieder erneuert wird. Zinkblöcke legt man auf die Scheibe *h*, welche ringsum mit einem Geflechte umgeben ist, damit sie nicht herunterfallen. Die Scheibe ist mittelst einer Stange *m*



an den untern Theil des Hahnes *a* befestigt, mit welchem dieser in die Kappe *oo* eingeschoben ist. In diese ist zugleich der Tubulus *xx* der Glocke *A* luftdicht eingekittet ist. Stange, Scheibe und Geflecht bestehen aus Messing. Indem man den Hahn öffnet, füllt man das Gefäß mit so viel Wasser, welches ungefähr 20 p. C. Schwefelsäure enthält,

dafs es bis in den Hals der Glocke hineinsteigt, und verschliesst dann den Hahn; hierauf öffnet man ihn noch etwa ein- oder zweimal, um die im Halse zurückgebliebene atmosphärische Luft ausströmen zu lassen. An das gebogene Rohr des Hahnes befestigt man Entbindungs- röhren oder andere Leitungsröhren, um das Wasserstoffgas, welches durch den Canal *ii* beim Oeffnen des Hahnes ausströmt, zu benutzen. Vermittelt der Platte *b* des Hahnes und der Kappe *o* ist dieser Apparat in dem Brett *cc* befestigt.

22. Für kleinere Mengen Wasserstoff wendet man am zweckmäfsigsten ein Glasrohr *a* an, welches einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll hat und 10 Zoll lang ist; an dieses ist das

und
in welchem
man kleinere
Mengen
Wasserstoff-
gas
vorrätig
hat.



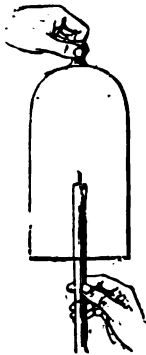
engere Rohr *d*, welches einen Durchmesser von 2 Lin. und ebenfalls eine Länge von 10 Zoll hat, angeblasen. Der untere Theil des Rohres *a* ist so zusammengesogen, dafs die Oeffnung desselben nur $\frac{1}{2}$ Zoll beträgt; er mufs etwas stark im Glase sein, damit er nicht leicht zerbricht. Durch diese Oeffnung werden Zink-

stücke mit einem Kupfer- oder Messingdrahte unten umwickelt, hineingeschoben; den Draht windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dafs das Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr *d* verbindet man mittelst eines Kautschuckrohrs mit einem messingenen Rohr, das mit einem Hahne versehen ist. Ein Theil dieses messingenen Rohres geht in das Glasrohr *d* hinein, damit dieser Theil des Apparates bei der Beweglichkeit des Kautschuckrohrs eine gewisse Festigkeit erhält. Dicht am Hahn ist das Messingrohr genau so dick, wie das Glasrohr, damit das Kautschuckrohr gut luftdicht schliesst. Auf der andern Seite des Hahnes ist ein kleines Rohr rechtwinklig angeschoben, dessen Ende mit einem Entwickelungsrohr und den nöthigen Reinigungsapparaten verbun-

den ist. Das Rohr *a* stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als doppelt so hoch wie dasselbe ist und gießt, indem man den Hahn öffnet, so viel verdünnte Schwefelsäure in den Cylinder, bis sie etwas in das enge Rohr *d* hineinsteigt. Im Uebrigen benutzt man den Apparat wie den vorhergehenden.

Vollkommen reines Wasserstoffgas erhält man, wenn man schwefel- und arsenikfreies Zink anwendet, welches man bisweilen im Handel erhält, sonst sich durch Destillation verschaffen muß (s. Bd. II, Zink). Von Arsenik und Schwefelwasserstoff kann man das Gas auch reinigen, wenn man es zuerst durch ein glühendes, dann durch ein Rohr leitet, worin Leinwand, mit Quecksilberchlorid getränkt, sich befindet, und endlich durch ein Rohr mit Kali.

Brennbare
Körper
verlöschen im
Wasserstoff-
gase.



23. Füllt man eine Glocke mit Wasserstoffgas, hält sie, nachdem man sie mit einer Glasplatte verschlossen hat, in die Höhe, und steckt von unten, indem man die Glasplatte wegnimmt, ein brennendes Licht hinein, so wird dieses, wenn Wasserstoffgas und atmosphärische Luft sich etwas gemengt haben, das Wasserstoffgas unten mit Detonation entzündet, in der Glocke aber sogleich verlöschen.

Schwaches
Licht und
hohe Tem-
peratur der
Wasserstoff-
flamme.

24. 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 Wasserstoffs.



Wenn man Sauerstoffgas durch eine Wasserstoffflamme strömen läßt, so schmelzen in der Spitze der Flamme die Substanzen, welche am schwersten schmelzbar sind, z. B. Thonerde, Kieselerde und Platin, 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.

25. Die höchste Temperatur, welche man durch einen Verbrennungsprocess erreichen kann, erhält man, wenn man Wasserstoffgas und Sauerstoffgas mit einander ge-

Das
Knallgas-
gebläse.

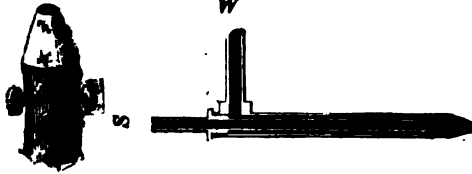
mengt verbrennen läßt. Man verbindet das Rohr *W* mit dem Hahn des Wasserstoff - Behäl-

Der Hahn
zum
Knallgas-
gebläse.

ters, das Rohr *S* mit dem des Sauerstoffbehälters. Aus der Mitte der Spitze strömt das Sauerstoffgas, und rund um dasselbe das Wasserstoffgas aus; durch 3 Schrauben, die an das innere Rohr drücken, wird dessen Ende rund herum von dem des äußern in gleichem Abstand erhalten. Zuerst läßt man Wasserstoffgas ausströmen, zündet es an, und dann öffnet man allmählig den Hahn des Sauerstoffbehälters; in dem Verhältniß, wie Sauerstoff zuströmt, wird die große Wasserstoffflamme kleiner. Am kleinsten ist sie, wenn auf 2 Maafs Wasserstoffgas 1 Maafs Sauerstoffgas ausströmt; bei einer größeren Menge Sauerstoff wird sie wiederum größer. In die kleine Flamme hält man entweder die Gegenstände, welche man erhitzen will, mittelst einer Platinzange, oder man legt sie auf Graphit. Am ausgezeichnetsten sind die Lichterscheinungen, welche man hervorbringt, wenn man Kalk oder andere Körper, die mit einem intensiv weissen Lichte leuchten, in diese Flamme hält.

26. 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

Detonation
bei den
chemischen
Verbindun-
gen.

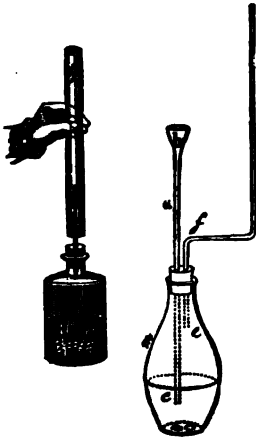


zum Verbrennen bei; wendet man daher, statt 5 Maafs atmosphärischer Luft, 1 Maafs Sauerstoffgas an, so ist die Detonation weit heftiger. Bei einer grossen Anzahl von chemischen Verbindungen und Zersetzungen findet eine solche Detonation Statt; die Erklärung derselben ist daher von Interesse. Nimmt man 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 erzeugt, 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; bei der elektrischen Entladung der Wolken wird die atmosphärische Luft plötzlich zusammengedrückt, und gleich darauf dehnt sie sich wieder aus. Durch dieses Zusammendrücken und das gleich darauf folgende Ausdehnen entsteht der Donner.

Chemische
Harmonica.

27. 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 Schwingungen versetzt, wenn durch irgend einen Körper eine schnelle Bewegung derselben an dem einen Ende hervorgebracht wird; so wird z. B. durch

die Zinken 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



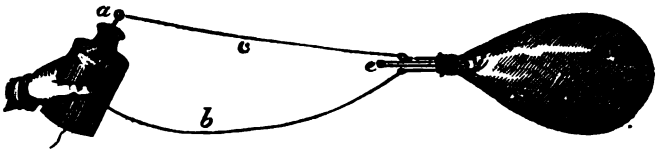
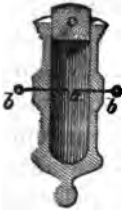
Wasserstoffgas aus einer gewöhnlichen Entbindungsflasche mit einem rechtwinklicht nach oben gebogenen Rohr oder aus einer Flasche *a* ausströmen und zündet es an, nachdem man es so lange sich hat entwickeln lassen, bis alle atmosphärische Luft aus dem Gefäße entfernt ist, so muß man abwarten, indem man 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
elektrischen
Funken.

28. Der elektrische 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 ausserhalb des Rohres kleine Knöpfe *b* haben. Aus dem Entbindungsrohre des Wasserstoffgasapparates, 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 Elektrophors, oder dem Conductor einer Elektrisirmaschine, so springt der elektrische 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 Gasbehälter (s. oben §. 7.) bestimmt man das richtige Verhältniß der Gasarten, die man in die Blase hineintreten läßt. Ausser dem Glasrohre *e*, 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. Außerhalb stehen diese Drähte mit zwei andern 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 äusseren Belegung einer geladenen Leidener Flasche, so springt, wenn man den Draht *c* mit dem Knopfe *a* der Flasche berührt, der elektrische Funke bei *i* über und entzündet das Gasgemenge, die Blase wird zersprengt, und man sieht eine große Feuermasse.

27. Nicht allein ein brennender Holzspahn oder der elektrische Funke entzünden ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, sondern auch ein glimmender Holzspahn, ein Platindraht bis 50° erwärmt, Platinblech, kalter Platinschwamm (metallisches Platin in sehr fein vertheiltem Zustande) bewirken dieses. Wenn man auf einen Platindeckel, Porcellandekel, oder auf ir-

Entzündung
des
Wasserstoff-
gases durch
fein vertheil-
tes Platin.



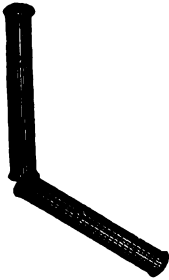
gend eine andere Platte *b*, die man, wenn sie auf einem Tiegel *a* liegt, bequem bewegen kann, Platinschwamm legt und darauf Wasserstoffgas durch ein Glasrohr *d* strömen läßt, so fängt durch die Hitze, die sich bei der

Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft entwickelt, das Platin zuerst an zu glühen, und entzündet dann das Wasserstoffgas. Diese Eigenschaft, sich leicht, durch Berührung (Contact) mit andern 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, und insbesondere

bei der Lehre von den Contactsubstanzen, auf diese Erscheinung weitläufig zurückkommen.

Leichtigkeit
des Wasser-
stoffgases.

30. 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 Wasserstoffgas 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 kupfer-

nen Cylinder in den unteren, und das zusammengedrückte Gas im Gasbehälter strömt dann 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 nun 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.

31. Das Wasserstoffgas ist ungefähr $14\frac{1}{2}$ Mal leichter, 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. Man füllt den Ballon fast eben so wie die Blase, nur mit dem Unterschiede, dafs man das Gas erst durch ein Rohr, in welchem Chlorcalcium befindlich ist, streichen läfst; diese Substanz hat eine

Der
Luftballon.

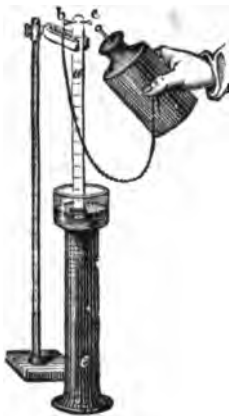


grofse Verwandtschaft zum Wasser, so dafs sie, in

silbers vermittelt einer Stahlspitze mit einem so tiefen Strich angeht, daß das Glas entblöset wird. Die Schicht überpinselt man nachher mit einer Auflösung von Flussspathsäure in Wasser, wodurch, wie ich späterhin anführen werde, der Strich in's Glas eingeätzt wird; das Glas reinigt man alsdann von der aufgetragenen Masse.

1 Maass Sauerstoffgas verbindet sich mit 2 Maass Wasserstoffgas.

34. 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 elektrischen Funken anwenden, und dies ist die beste Methode, oder Platinschwamm. Um den elektrischen Funken zur Entzündung anzuwenden, werden oben in's Glasrohr einander gegenüber zwei Löcher gebohrt, in welche Drähte von Platin 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 Elektrophors, so springt der elektrische Funke von der Spitze des einen Drahts 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, hineintre-

ten, und bestimmt genau die Menge dem Maafse nach, indem das Rohr so tief in das 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 1 Maafs auf 2 Maafs Wasserstoffgas, so wird man finden, daß nach der Entzündung durch den elektrischen 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 2 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 2 Maafs zu 1 Maafs verbinden, um Wasser zu bilden. Alle gasförmigen Körper verbinden sich unter einander nach ähnlichen einfachen Verhältnissen in Maafsen.

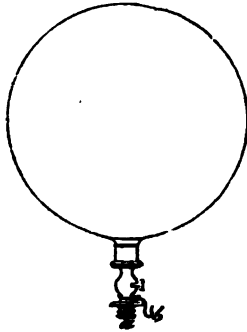
Statt des elektrischen Funkens kann man sich auch des Platinschwamms bedienen, um in dem mit Quecksilber gesperrten Glasrohre ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser zu verbinden. Wenn man 1 Theil Platinschwamm mit 4 Theilen Thon mengt und zu einer Kugel formt, die man vor der Anwendung 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 der Kugel einen Platindraht 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.

33. Wenn man die Zusammensetzung chemischer Verbindungen dem Maafse nach kennt, so kann man, wenn man das spec. Gewicht der Gasarten, die darin mit

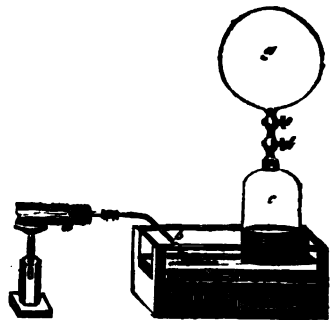
Bestimmung
des spec. Gew.
von Gasarten.

einander verbunden sind, kennt, die Zusammensetzung dem Gewichte nach berechnen. Unter dem specifischen Gewichte einer Gasart versteht man das Gewicht dieser Gasart im Vergeiche mit dem Gewichte 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 wasserfreier Luft gefüllt, luftleer und mit der Gasart gefüllt abwägt. Man wendet dazu eine Kugel von ungefähr 500 C. Z. Inhalt an, schraubt sie auf die Luftpumpe, pumpt



sie leer, und läßt alsdann, nachdem man die Schraube a mit einem Rohr mit Chlorcalcium verbunden hat, langsam atmosphärische Luft einströmen, welcher das Chlorcalcium das darin enthaltene Wassergas, womit es sich verbindet, entzieht. Die Kugel wägt man, pumpt sie darauf aus und bestimmt das Gewicht der ausgepumpten Luft. Die Gasart

läßt man in eine Glocke c treten, in welche man mit einer Handpumpe Quecksilber, bis sie vollständig gefüllt war, hinaufgezogen hatte. Das Gas läßt man durch ein Rohr mit Chlorcalcium gehen, legt in die Glocke c noch Chlorcalcium, und wenn die Gasart von Säuren zu reinigen ist, Kali hinein. In dem Verhältniß, wie das Gas in die Glocke



tritt, öffnet man von Zeit zu Zeit den Hahn der Kugel

und den der Glocke, bis das Niveau des Quecksilbers außer- und innerhalb der Glocke dasselbe ist. Was die mit dem Gas gefüllte Kugel mehr wiegt, als die ausgepumpte, ist das Gewicht des Gases, welches in den Raum der ausgepumpten Luft hineingetreten ist. Das Gewicht der Luft verhält sich zum Gewicht des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, welche denselben Raum einnehmen, wie 1:1,1057:0,0691; dieses Verhältniss nennt man also das specifische Gewicht des Sauerstoff- und Wasserstoffgases. Den Inhalt der Kugel findet man, wenn man sie mit Wasser füllt und wägt, und zwar, wenn man das Gewicht des Wassers mit $1\frac{1}{2}$ dividirt, in Cubik-Zollen, denn 1 Cubik-Zoll Wasser wiegt bei $18\frac{1}{4}^{\circ}$ $1\frac{1}{2}$ Loth. Hat man bestimmt, wie viel von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff in die Glocke hineingeht, so kann man daraus das Gewicht eines Cubik-Zolls derselben berechnen. Ein Cubik-Zoll Luft wiegt bei 0° 0,381 Gran und 1 Cubik-Zoll Sauerstoff 0,4213 Gran, nach den allgemein eingeführten französischen Gewichten wiegt 1 Cub.-Centimeter Wasser bei $4,1^{\circ}$ 1 Gramm, also 1 Cub.-Cent. Luft 0,0012987 und 1 Cubik-Centimeter Sauerstoffgas 0,001436 Gramm.

34. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases beträgt 0,0691, das des Sauerstoffgases 1,1057. Nun verbinden sich 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas zu Wasser. Also verbinden sich, dem Gewichte nach, $2 \cdot 0,0691 = 0,1382$ Wasserstoff mit 1,1057 Sauerstoff und bilden 1,2439 Wasser; in 100 Theilen Wasser sind daher enthalten:

Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach.

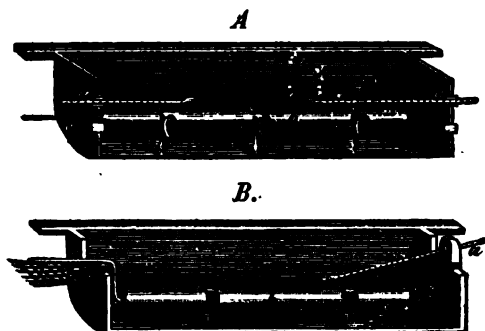
88,89 Sauerstoff,
11,11 Wasserstoff,

denn $1,2439 : 1,1057 :: 100 : 88,89$.

35. Das spec. 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

Bestimmung des spec. Gew. der Dämpfe.

von dem festen oder flüssigen Körper ungefähr 30 Mal mehr hineinbringt, als davon hineingeht, wenn er Gasform angenommen hat, und das Glasrohr zuschmilzt, nachdem



man es in kochendem Wasser *A*, oder in einer leicht schmelzbaren Metallmischung *B*, oder in erhitzter Luft erhitzt hat, bis alle Luft und das, was von der Substanz im Ueberschufs zugesetzt worden, aus dem Rohre ausgetrieben ist, welches alsdann nur mit dem Dampfe gefüllt ist. Wenn man die Temperatur, wobei man das Rohr zuschmilzt, das Gewicht des zugeschmolzenen Rohres mit der Substanz und das Gewicht des mit trockner Luft und des mit Wasser 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. Ich werde in dem physikalischen Theile dieses Lehrbuchs weitläufiger anführen wie man das spec. Gewicht der Gasarten und der Dämpfe findet.

Das spec. Gewicht des Wasserdampfes hat man zu 0,6235 gefunden. Aus dieser Bestimmung folgt, dafs 1 Maafs Wassergas aus 1 Maafs Wasserstoffgas (= 0,0691) und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas (= 0,55285) besteht und darnach berechnet würde das spec. Gewicht des Wasserdampfs 0,62195 betragen, was mit der Beobachtung so genau als man es bei der angeführten Methode erreichen kann, übereinstimmt. 100 Th. Sauerstoff verbinden sich also

mit 12,5 Tb. Wasserstoff und geht man von der Voraussetzung aus, daß in 1 Maafs Sauerstoffgas eben so viel Atome enthalten sind als in 1 Maafs Wasserstoffgas, so ist $H=6,25$ und 1 Atom Wasser besteht aus $O+2H$. Die Formeln können jedoch die Zusammensetzung der Körper ohne irgend eine Rücksicht auf die atomistische Hypothese angeben, indem durch sie blofs das Gewichtsverhältnifs bezeichnet wird, in welchen die Körper sich verbinden; diese Gewichtsverhältnisse nennt man Aequivalente. Für eine solche Bestimmung würde es zweckmässiger sein, wenn das Zeichen für Wasserstoff, H , gleich 12,5 wäre, weil dies das gewöhnliche Verbindungsverhältnifs desselben ist, und dann würde das Wasser aus $O+H$ bestehen. Da aber theils die Annahme von 2 Atomen Wasserstoff im Wasser und ähnliche Annahmen von 2 Atomen beim Chlor, Brom, Jod u. s. w. durch viele Gründe gerechtfertigt sind, theils in den verbreitetsten chemischen Schriften angenommen worden; so ist es am besten bei den Körpern, wo solche Verhältnisse vorkommen, mit einem Strich durch das Zeichen anzugeben, daß damit 2 Atome bezeichnet sind. Die Formel für das Wasser würde also sein: $\overset{\cdot}{H}$; und auf diese Weise werden also die Zeichen, unabhängig von der atomistischen Hypothese, das Gewichtsverhältnifs, in welchem die Körper sich verbinden, aufserdem aber auch noch das Verhältnifs nach der atomistischen Theorie angeben.

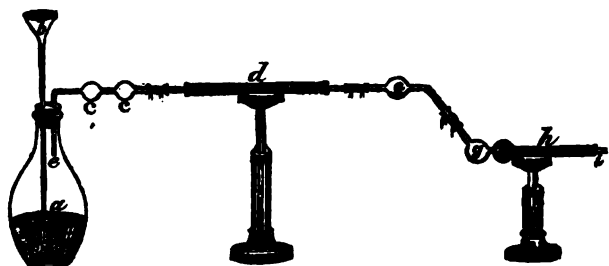
36. Eine ganz andere Methode giebt genau dasselbe Verhältnifs für die Zusammensetzung des Wassers. Verschiedene Metalloxyde nämlich werden durch Wasserstoff zersetzt, wenn man sie etwas damit erhitzt, z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und mehrere andere. Aus dem Gewichtsverlust, den das Metalloxyd 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 Wasser-

Atomgewicht
des Wasser-
stoffs.

Aequivalente.

Reduction
von
Metalloxyden
durch Was-
serstoffgas.

dampf gemengt ist, so hat das Rohr *e* zwei Kugeln *cc*, worin das Wasser, welches sich verdichtet, zurückbleibt. 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,

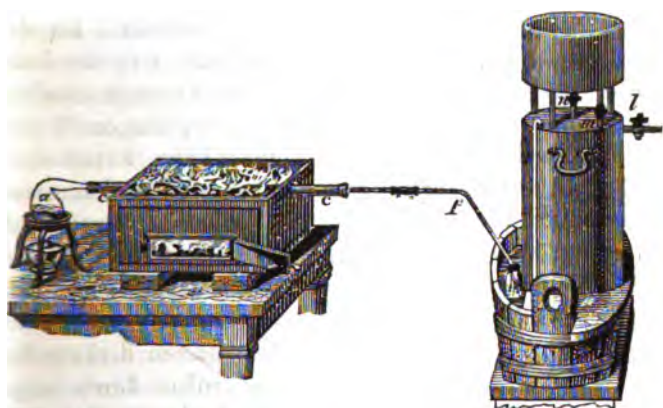


wodurch die hohe Temperatur erzeugt wird. Das gebildete Wasser tritt durch das in eine Spitze ausgezogene Rohr in die Kugel *g*, welche, damit das fortwährend sich entwickelnde Wasserstoffgas keine Wasserdämpfe mit sich wegführe, mit einem Rohre mit Chlorcalcium *h* verbunden ist, das sich mit dem, dem Wasserstoffgase 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 Kupferoxyd, und so das Gewicht des Kupferoxyds bestimmt; dann hat man gleichfalls die Kugel *g* mit dem Chlorcalciumrohr *h* gewogen. Nach der Operation wiegt man die Kugel *e* wieder, und findet durch den Gewichtsverlust, wie viel Sauerstoff vom Kupferoxyd abgegeben worden ist. Das Gewichts 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 Kupferoxyd 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.

37. Eine andere Methode, die Zusammensetzung des Wassers zu finden, die durchaus kein genaues Resultat giebt, aber ein interessantes Beispiel einer Zersetzung des Wassers durch glühendes Eisen.

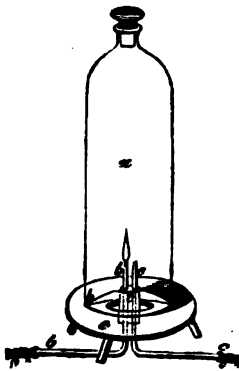


zeigt, ist die Zerlegung des Wassers durch Eisen. In einen Flintenlauf *c* bringt man eng gewundenen Eisendraht hinein, und zwar nur in den Theil, der durch Feuer glühend erhalten wird. In das eine Ende ist eine Retorte *a* mit einem Kork luftdicht eingepafst; in der Retorte befindet sich Wasser, das 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 Gas-

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. Aus der Gewichtszunahme des Eisens findet man annähernd die Quantität Sauerstoff, die mit dem Wasserstoff, den man im Gasbehälter erhalten hat, verbunden war. Das Gewicht des Wasserstoffgases kann man durch das Gewicht des verdrängten Wassers, welches aus dem Gasbehälter bei der Entwicklung des Wasserstoffgases ausfließt, gleichfalls annähernd berechnen; aus dem spec. Gewicht des Wasserstoffgases und aus dem Gewicht der Luft berechnet man nämlich, wie sich das Gewicht des Wassers zu dem des Wasserstoffgases 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 sorgfältigere Weise, als die ist, welche ich vorher angeführt habe, anzustellen.

Darstellung
des Wassers
aus Wasser-
stoffgas und
Sauerstoffgas.

38. Aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas kann man leicht so viel Wasser bereiten, daß 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 diesen dicken Boden ein so großes Loch angebracht ist, daß der Kork *c* hindurchgeht. Durch diesen Kork gehen zwei Glasröhren *b* und *c*, 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 den Hähnen *f* von zwei Gasbehältern verbunden

werden, von denen der eine Sauerstoffgas, der andere Wasserstoffgas enthält. Die Flasche steht auf einem runden Brett, das drei FüÙe, und in der Mitte ein so großes Loch hat, daß der Kork mit den Röhren bequem durchgeht. Zuerst läÙt man durch das Rohr *c* Sauerstoffgas in die Flasche treten, nimmt nun die Flasche schnell herunter, läÙt aus dem Rohre *b* Wasserstoffgas treten und zündet es an, stellt darauf 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 Maas Wasserstoffgas 1 Maas Sauerstoffgas kommt, 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.

39. Das Wasser verbindet sich mit starken Säuren Chemische Verbindungen des Wassers. und mit Basen; gegen diese verhält es sich wie eine Säure, gegen jene wie eine Basis. Viele dieser Verbindungen kann man durch Hitze nicht zerlegen, indem bei einer erhöhten Temperatur die Verbindung flüchtig ist, z. B. das Kalihydrat oder die wässerige Phosphorsäure; wenn man aber zu jenem eine stärkere Säure, zu dieser eine stärkere Basis hinzusetzt, so wird das Wasser ausgetrieben. Es verbindet sich mit den Verbindungen des Chlors, Schwefels u. s. w., mit den Salzen und Doppelsalzen. Da diejenigen Kräfte, wodurch chemische Verbindungen aufgehoben werden, die Kraft z. B., wobei die Substanzen gasförmigen Zustand annehmen, die chemische Verwandtschaftskraft des Wassers wenig oder gar nicht vermindern, so erhält man, wenn diese auch nur sehr schwach ist, sehr zahlreiche Verbindungen desselben; mit einigen Salzen verbindet es sich in vier Verhältnissen, z. B. mit dem schwefelsauren Manganoxydul. Da die

Wärme die chemische Verwandtschaftskraft vermindert, so verbindet sich die größte Menge Wasser mit dem Salze bei einer niedrigen Temperatur. Mit 7 Atomen Wasser krystallisirt das Mangansalz bei 4°, mit 5 Atomen bei 15°, mit 4 Atomen bei 20°, und zu dem letzten Atome hat es eine so große Verwandtschaft, daß diese erst, wenn es bis zu 300° erhitzt ist, aufgehoben wird.

40. Die physikalischen Eigenschaften des Wassers können nur in der Physik gründlich abgehandelt werden; sie sind in mannigfaltiger Beziehung von sehr großer Wichtigkeit und nur im Zusammenhang gründlich zu studiren. Um eine deutliche Anschauung von den Eigenschaften, welche für die Chemie von Wichtigkeit sind, zu geben, eignet es sich weniger als andere Körper, wie z. B. der Schwefel.

Physikalische
Eigenschaften;
desselben.

41. Wenn sich im flüssigen Wasser Eis bildet, so ist die Temperatur stets dieselbe; man bestimmt dadurch den einen festen Punkt am Thermometer, den Nullpunkt. Das Eis schwimmt auf dem Wasser; das Wasser dehnt sich also aus, wenn es fest wird. Um wie viel es sich ausdehnt, ist schwer genau zu bestimmen, weil es gewöhnlich Blasen enthält. Man kann zu dieser Bestimmung dieselben Methoden anwenden, die ich bei der Bestimmung des specifischen Gewichts anderer Substanzen, welche in Wasser löslich sind, anführen werde. Annähernd findet man es leicht, wenn man zu Alkohol, welcher leichter als Wasser ist, so viel Wasser hinzusetzt, daß sich das Eis darin schwebend erhält, und das specifische Gewicht der Flüssigkeit bestimmt. Darnach beträgt das specifische Gewicht des Eises ungefähr 0,94; die Ausdehnung des Wasser beträgt also ungefähr $\frac{1}{11}$ der ganzen Masse. Das Eis, indem es fest wird, bedeckt Seen, Flüsse und stehende Gewässer, und schützt das darunter befindliche Wasser vor dem Gefrieren, und die darin lebenden Thiere vor dem Untergange, da es, als ein schlechter Leiter der Wärme, nur langsam die Wärme vom Wasser an die kältere atmosphärische Luft durch-

läßt. Dafs das Eis aber überhaupt etwas Wärme durchläßt, also ein Leiter der Wärme ist, wenn auch nur ein sehr schlechter, sieht man daraus, dafs bei anhaltendem Frostwetter die Eisdecke immer stärker und stärker wird.

Die Kraft, womit das Wasser sich ausdehnt, wenn es fest wird, ist hinreichend, um Bomben oder andere starke metallene Gefäße, in welche man es eingeschlossen hat, zu zersprengen; so dehnt es, wenn es in Spalten, welche in Holz oder Stein sich finden, gefriert, diese bei jedem Gefrieren immer mehr und mehr aus. Dichte Körper, welche man mit Wasser anfeuchtet, werden durch Gefrieren lockerer, und eine große Anzahl ähnlicher Erscheinungen werden durch diese Eigenschaft des Wassers hervorgebracht.

Die meisten Substanzen ziehen sich zusammen, wenn sie fest werden. Sehr selten findet, wie beim Wasser, eine Ausdehnung Statt; doch ist dieses z. B. unter den Metallen beim Wismuth der Fall.

42. Beim Festwerden des Wassers finden übrigens dieselben Erscheinungen Statt, welche ich beim Krystallisiren des Schwefels (pag. 50) sogleich anführen werde. Ist die Temperatur des Wassers dadurch, dafs es bewegt worden ist, allenthalben in einem Gefäße bis auf 0° gesunken, so setzen sich die Eiskrystalle an den Boden und an die Wände an, und vergrößern sich, indem sie, ganz wie beim Schwefel, die tropfbar-flüssige Masse durchziehen; diese Erscheinung findet jedoch nur in freistehenden Gefäßen und in bewegten Gewässern Statt. Das Eis, welches sich so unten auf dem Grunde von Flüssen bilden kann, vermehrt sich so lange, bis es den Stein, woran es sich angesetzt hat, mit in die Höhe nimmt, oder bis die Kraft, womit es im Wasser wegen seines weit geringeren specifischen Gewichtes in die Höhe steigt, groß genug ist, um es von der Stelle, an welcher es unten am Boden festsetzt, loszureißen.

Das
Krystallisiren
des Wassers.

Das Eis läßt sich in dünnen Platten ein wenig biegen, kehrt aber sogleich, wenn man aufhört zu biegen,

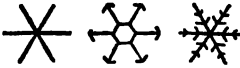
in seine vorige Lage wieder zurück, ist also elastisch; biegt man es stärker, so bricht es entzwei, und gehört also zu den spröden Körpern. Es ist durchsichtig und farblos; in sehr großen Massen zeigt es dieselbe meergrüne Farbe, wie das Wasser.

Krystallform
desselben.

43. Von der Krystallform des Eises weiß man nur, daß sie ein reguläres, sechsseitiges Prisma mit einer Endfläche P ist, welche einen rechten Winkel mit den Seitenflächen M macht. Man kann das Eis theils in großen Blättern krystallisirt erhalten, wenn man eine nicht vollkommen



gesättigte Auflösung verschiedener Substanzen, z. B. eine Kochsalzauflösung, gefrieren läßt; es gefriert alsdann ein Theil des Wassers, und eine concentrirtere Auflösung bleibt zurück; theils erhält man es aus der Luft, wenn der Wasserdampf daraus unter 0° ausgeschieden wird, als Schnee oder Reif krystallisirt. Die Schneekrystalle sind gewöhnlich so gebildet, daß von einem Mittelpunkte sechs Strahlen ausgehen, die einen Winkel von 60° mit einander machen; an diese legen sich wieder andere, die damit Winkel von 60° und 120° ma-



chen, und so bilden sich unzählige Abänderungen, ohne daß man daraus alle Verhältnisse der Krystallform ableiten kann.

Der
Kochpunkt
des Wassers.

44. Der Kochpunkt des Wassers hängt vom Druck der Luft ab; man bezeichnet den Punkt, wo das Quecksilber im Thermometer steht, wenn das Wasser bei dem mittleren Druck, nämlich bei 760^{mm} Barometerhöhe, kocht, mit 100° . Nimmt der Druck ab, so ist der Kochpunkt niedriger; unter der leerpumpten Glocke der Luftpumpe kocht es unter einer Eisdecke. Die Temperatur, wobei es nicht mehr verdunstet, ist so niedrig, daß man sie noch nicht hat bestimmen können. Die Kraft, womit das Wasser luftförmigen Zustand annimmt, nimmt mit der Temperatur in einem steigenden Verhältniß ab. In einer Luft, welche schon Wassergas enthält, verdun-

stet es weniger als in trockner; in einer solchen Luft ist diese Kraft also schwächer. Da viele chemischen Verbindungen des Wassers durch diese Kraft zersetzt werden, so werden in dem Verhältniß, wie die Kraft größer wird, auch stärkere chemische Verwandtschaften dadurch aufgehoben.

45. Das Wasser löst (absorbirt) alle Gasarten auf, ^{Das Wasser löst Gasarten, flüssige und feste Körper auf.} aber von den verschiedenen Gasarten ungleiche Mengen. Dieses Lösungsvermögen nimmt bei derselben Gasart mit der Erniedrigung der Temperatur und bei Vermehrung des Drucks zu. Es löst gleichfalls sehr viele feste und flüssige Substanzen auf; die meisten sind bei einer erhöhten Temperatur darin löslicher, so daß, wenn man eine gesättigte Auflösung erkalten läßt, ein Theil des aufgelösten Körpers sich aussondert. In dieser Auflösung ist der aufgelöste Körper nicht verändert, seine Theile liegen zwischen den Theilen des Wassers, so daß sie dadurch gegen einander verschiebbar geworden sind, er also flüssig ist; welches auch das specifische Gewicht des aufgelösten Körpers ist, die Auflösung enthält oben eben so viel davon als unten.

46. Will man eine, in Wasser gelöste Substanz, ^{Wie man eine gelöste Substanz aus ihrer Auflösung in Wasser erhält,} welche beim Kochpunkt des Wassers nicht flüchtig ist, aus der Auflösung erhalten, so erhitzt man die Auflösung so lange, bis das Wasser verdampft ist; dieses geschieht



entweder, indem man ein Gefäß mit der Auflösung über freiem Feuer erhitzt, oder es in ein Gefäß stellt, worin man Wasser, oder, wenn man eine höhere Temperatur als 100° anwenden muß, eine Chlorzinkauflösung erhitzt. Bei größeren Mengen wendet man einen Ofen, bei kleineren Mengen und genauen Versuchen eine Spirituslampe an. Wird die Substanz bei der Kochhitze des Wassers zersetzt, so stellt man ein Gefäß *a* mit Schwefelsäure auf einen Luftpumpenteller, welchen man nach dem Auspumpen von der Luftpumpe abschrauben kann, auf dieses das Gefäß *c* mit der Auflösung und darüber die Glocke. Wenn man leer gepumpt hat, so wird das Wasser, welches verdampft, sogleich von der Schwefelsäure gebunden, und in kurzer Zeit ist das Wasser der Auflösung entfernt. Ist man mit keiner Luftpumpe versehen, und wirkt der Sauerstoff der Luft nicht zersetzend, so kann man die Gefäße *cde*



mit der Auflösung in ein Gefäß mit Schwefelsäure stellen und darüber eine Glocke stürzen; die Verdampfung erfolgt alsdann nur etwas langsamer.



wie man sie
krystallisiert
erhält.

47. Will man die Substanz in Krystallen erhalten, so dampft man die Auflösung zur Krystallisation ab, d. h. so lange, bis in einem Tropfen, welchen man auf eine kalte Glasplatte fallen läßt, beim Erkalten sich Krystalle bilden; wenn man die heiße Auflösung alsdann erkalten läßt, so sondert sich je nach der Löslichkeit der Substanz in kaltem und warmen Wasser ein größerer oder geringerer Theil derselben in Krystallen aus. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche man Mutterlauge nennt, wird wieder zur Krystallisation abgedampft; beim Erkalten derselben bilden sich neue Krystalle. Man setzt diese Operation so lange fort, als man noch Krystalle erhält. Die Krystalle kann man durch

Umkrystallisiren reinigen, indem man bei einer erhöhten Temperatur davon so viel als möglich in Wasser löst und die Auflösung erkalten läßt.

48. Bei der Angabe des specifischen Gewichts flüssiger und fester Körper geht man vom Wasser als Einheit aus. Da sich jeder Körper verschiedentlich durch die Wärme ausdehnt, so muß man stets die Temperatur, bei welcher die Beobachtung gemacht ist, angeben; wird keine angegeben, so gilt die Angabe für 15°.

Das Wasser ist geschmack- und geruchlos, in kleiner Menge farblos, in großer Masse meergrün. Durch die Destillation, welche im physikalischen Theile des Lehrbuchs abgehandelt wird, erhält man es rein; auf einem Platinblech abgedampft, darf ein Tropfen keinen Fleck zurücklassen.

2. Wasserstoffsperoxyd.

49. Auf dieselbe Weise, wie Mangansperoxyd, ver-Bereitung des halten sich die Superoxyde vieler anderer Metalle gegen ^{Wasserstoff-}Säuren: entweder entweicht der Sauerstoff, welchen das ^{superoxyda.} 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. Die Superoxyde des Bariums, des Strontiums, des Calciums, des Natriums und Kaliums, zeigen eine ganz andere Zersetzung; der Sauerstoff verbindet sich nämlich mit Wasser und bildet damit eine höhere Oxydationsstufe. Trägt man Bariumsperoxyd, welches man mit Wasser zu einem dicken Brei anreibt, in kleinen Mengen in kalte verdünnte Chlorwasserstoffsäure, welche man sich durch Mischung von 1 Theil concentrirter Chlorwasserstoffsäure und 3 Theilen Wasser 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 auführen 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 vermittelst Filtration durch grobes Papier. Die klare durchgelaufene Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von Chlorbarium und der neuen Wasserstoffverbindung in Wasser. Setzt man fein pulverisirtes 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 daß 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 setzt man zu der Auflösung des Chlorbariums und des Wasserstoffsuperoxyds eben so viel concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure hinzu, als man vorher angewandt hatte, 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 abgegossenen Flüssigkeit setzt man wieder eben so viel Bariumsuperoxyd, und wiederholt diese Operation so lange, als es ohne zu großen Verlust durch

die Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds 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 Wasserstoffsperoxyd.

50. Das wasserfreie Wasserstoffsperoxyd ist eine Eigenschaften
 syrupsdicke, farblose Flüssigkeit von 1,453 spezifischem ^{des} Wasserstoff-
 Gewicht. Man hat sie noch nicht fest erhalten können; ^{superoxyds.}
 sie hat einen eigenthümlichen, ekelerregenden 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 Maasse nach, so findet man, daß dieses eben so viel beträgt, als in dem durch die Zersetzung gebildeten Wasser enthalten ist, so daß also das Wasserstoffsperoxyd aus 1 Maass Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas besteht. Längere Zeit kann man es nur in Eis aufbewahren, es zersetzt sich sonst stets nach einigen Monaten.

An viele Substanzen giebt das Wasserstoffsperoxyd Sauerstoff ab, insbesondere erhält man dadurch höhere Oxydationsstufen, z. B. Calcium- und Strontium-, Kupfer- und Zinksperoxyd. 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 Thatfachen, welche sie für die Theorie der chemischen Anziehungskraft (Verwandschaftskraft) geliefert hat, auf die ich späterhin weitläufig zurückkommen werde.

51. Setzt man nämlich zu der verdünnten Auflösung ^{Zersetzung}
 fein vertheiltes Gold, Platin, Silber, Bleioxyd, Mangan- ^{des} Wasser-
 speroxyd und viele Substanzen dieser Art hinzu, so be- ^{stoffsuper-}
^{oxyds durch}

**Contactsub-
stanzen.**

wirken sie eine vollständige Zerlegung des Wasserstoff-superoxyds; die Substanzen bleiben unverändert, und eine sehr kleine Quantität derselben reicht hin, eine große Menge Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zu zerlegen. Werden diese Substanzen in compacten Stücken angewandt, so findet die Zerlegung langsam Statt, in je feinvertheilterem Pulver aber um so rascher. Die Zersetzung findet da Statt, wo die Flüssigkeit mit der Substanz in Berührung kommt, so dafs, wenn man ein einzelnes Stückchen der Substanz angewandt hat, von diesem Stück aus fortdauernd Blasen von Sauerstoffgas aufsteigen, mag es auf dem Boden des Gefäßes liegen, oder in der Mitte der Flüssigkeit hängen.

Dieser Versuch beweist, dafs, wo die zersetzenden Substanzen mit dem Wasserstoffsperoxyd 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 vermittelt Contact**.

Säuren wirken umgekehrt auf das Wasserstoffsperoxyd, es wird dadurch beständiger. Setzt man sehr wenig Schwefelsäure zu einer Auflösung desselben, die vermittelt 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 Barium-superoxyd 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 Platins hervor (s. 27.).

52. Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxid, 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, Platin 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.

Wärmeentwicklung bei Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds und Reduction von Metalloxyden durch dieselbe.

Schwefel.

53. 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.

Schmelzen des Schwefels. Ausdehnung dabei.

der Schwefel und das Wasser. 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 Eise, doch findet beim Uebergange 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 daß das Wasser in dieser Hinsicht als eine Ausnahme anzusehen ist.

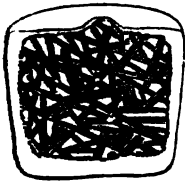
Der Schwefel geht sogleich aus dem festen in den flüssigen Zustand über.

54. 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 Mineralien, z. B. Feldspath 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 kann man diese Erscheinung am besten sudiren, beim Wasser dagegen, und am besten beim Schwefel, den plötzlichen Uebergang in den flüssigen Zustand.

Das Krystallisiren geschmolzener Körper,

55. Wenn man in einem Gefäße schmelzenden Schwefel erkalten läßt und er eine Temperatur von 111° erreicht hat, so bemerkt man, daß die Theile des flüssigen Schwefels, die fest werden, von einzelnen Punkten des Gefäßes wie Strahlen die flüssige Masse durchschleusen, und daß von diesen Strahlen wiederum andere ausgehen. Die Theile der flüssigen Masse nämlich, die fest werden, legen sich nach bestimmten Richtungen an einander 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 umkehrt,



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.

56. Eine andere Methode, die Körper krystalliairt 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.

der in
Flüssigkeiten
aufgelösten
Körper.

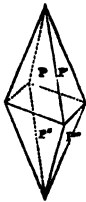
57. Indem man also die Substanzen, sei es durch Wärme oder durch eine Flüssigkeit, flüssig macht, kann ^{Das} Krystallisiren

gasförmiger
Körper.

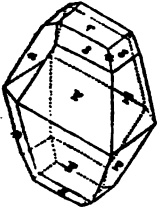
man sie in bestimmten Formen erhalten; aber auch, wenn gasförmige Körper sogleich fest werden, erhält man sie in Krystallen. Ist die Luft bis unter 0° erkaltet, und wird Wasserdampf alsdann aus ihr ausgeschieden, so wird kein tropfbar-flüssiger Körper, kein Regen gebildet, sondern ein fester Körper, 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.

Krystallform
des natürli-
chen und des
in Flüssigkei-
ten aufgelö-
sten Schwe-
fels.

58. 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, hat einen muschligen Bruch



und ist nach gewissen Richtungen spaltbar. 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 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 be-



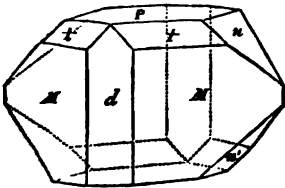
sammen, daß sie durch ihre Spitzen mit einander verbunden sind und wie ein Faden aussehen, der aus vielen Krystallen besteht.



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.

59. 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.

Krystallform
des geschmolzenen Schwefels.



60. Es zeigen diese Versuche, daß, wenn ein flüssiger 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.

Was ist ein Krystall?

Dimorphie
des
Schwefels.

61. Diese Versuche zeigen außerdem noch, daß, 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, zusammengruppiren. — Eben so wird auch der natürliche Schwefel undurchsichtig, wenn man ihn bis nahe an 111° in einer Kochsalzauflösung, die bei ungefähr 111° kocht, erhitzt. — Der durchsichtige Schwefel hat ein spec. Gewicht von 2.

Zäher
Schwefel.

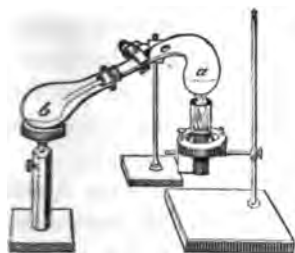
62. Erhitzt man den Schwefel über 111° , so zeigt sich eine Erscheinung, die nur beim Schwefel bekannt ist; etwas über 111° ist er vollkommen flüssig, klar und gelb wie Bernstein; von 160° an fängt er an dickflüssig und braun zu werden, und etwas über 200° erhitzt, ist er so dickflüssig, daß man das 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.

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 Schwefel-
gases.

63. 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 habe schon angeführt, 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 anzufüllen. 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, verdichten die Dämpfe sich zu tropfbar-flüssigem Schwefel und fließen an dem untern Theile des Halses der Retorte hinunter. 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 *b* hinunter. Wenn mit dem Schwefel Thon, Sand oder andere

es bei dieser Temperatur aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen übergeht. Das spezifische Gewicht des Schwefelgases beträgt 6,654. Ich habe schon angeführt, 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 anzufüllen. 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, verdichten die Dämpfe sich zu tropfbar-flüssigem Schwefel und fließen an dem untern Theile des Halses der Retorte hinunter. 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 *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.

Das
Schwefelgas
ist gefärbt.

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

Bildung
der Schwefel-
blumen.

65. Man kann den Schwefel bis zu seinem Kochpunkt erhitzen, ohne daß er sich an der Luft entzündet, was jedoch etwas über demselben Statt findet. Kocht man ihn in einer freien Schaaale, so nimmt der Theil der

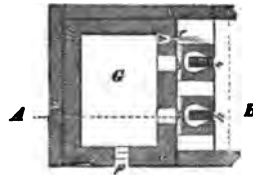
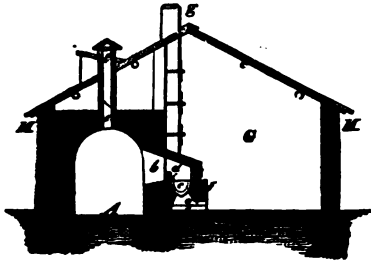


Wände der Schaaale, welcher nicht mit Schwefel bedeckt ist, bald die Temperatur an, wobei er sich entzündet; füllt man

dagegen eine Schaaale mit Schwefel, und stellt sie in das ausgeschnittene Loch einer Thonplatte *a*, so daß nur der mit Schwefel bedeckte Boden der Schaaale von der Flamme der Lampe erhitzt wird, so kocht er, ohne sich zu entzünden. Der Schwefel verdampft in der Luft, schon wenn er anfängt zu schmelzen, bei seinem Kochpunkte natürlich in der größten Menge, indem er sich als Schwefelgas mit der Luft, womit er in Berührung kommt, mengt. Mengt sich das Schwefelgas mit kalter Luft, so scheidet sich der Schwefel in kleinen, runden Tropfen aus, und zwar, wie es bei stark erhitztem Schwefel, welcher schnell erkaltet wird, der Fall ist, in dem klebrigen Zustande. Die Tropfen werden nach einiger Zeit fest und spröde, und bilden Kugeln mit glänzender Oberfläche; sie reihen

sich gewöhnlich an einander, so daß sie als Perlschnüre erscheinen, und häufig bilden sich auch, indem an eine Schnur sich zur Seite Tropfen anlegen, Verästelungen. Die Schwefelblumen sind ein Pulver, welches aus solchen runden Kugeln besteht; sie werden in Fabriken auf folgende Weise bereitet: In einem eisernen Kessel *c* erhitzt man den Schwefel. Der Kessel, dessen Boden

Darstellung der Schwefelblumen in großen Kammern.



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, und dieselbe dann gleichfalls erwärmt wird. In einigen Fabriken ist der Kessel mit einem Aufsatz verschlossen, aus welchem ein Rohr in die Kammer führt, das eingemauert und mit Sand umgeben ist. Der gasförmige Schwefel verdichtet

sich zu Tropfen in der obern heißen Luft und diese werden, ehe sie den Boden erreichen, durch die kalte Luft, durch welche sie fallen, so abgekühlt, daß sie fest werden. Unter dem Mikroskop erscheinen sie daher als runde Kügelchen, von denen manchmal mehrere an einander gereiht sind. 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 Cubik-Fuß 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. Damit der Kessel *c* stets mit Schwefel gefüllt ist, so wird neben demselben ein anderer Kessel *m* eingemauert, welcher in dem Raum *G* steht, und in den man von Zeit zu Zeit Schwefel einfüllt; beide Kessel stehen ein wenig von ihrem Boden mit einander durch ein weites Rohr in Verbindung. Der Kessel *m* wird durch den Zug, welcher vom Kessel *c* kommt, erwärmt, so daß der Schwefel darin nur bis zum Schmelzen erhitzt wird.



Reinigung des Schwefels durch Destillation in denselben Kammern.

66. Oeffnet man die Kammer am zweiten Tage, um sie zu entleeren und zugleich abzukühlen, so erhält man nur Schwefelblumen, setzt man die Operation aber während 7 Tage hindurch fort, so steigt die Temperatur am dritten Tage schon bis zum Schmelzen des Schwefels, so daß man diese Kammern auch zur Reinigung des Schwefels durch Destillation anwendet. Nahe am Boden der Kammern sind alsdann zum Ablassen des Schwefels an der einen Seite zwei Röhren angebracht, deren Stöpsel man am siebenten Tage öffnet und den Schwefel in hölzerne Formen fließen läßt, die den gewöhnlichen Stangen, wie der Schwefel im Handel vorkommt, entsprechen. Zu dieser Zeit läßt man alsdann auch die Kammer abkühlen.

67. Man kann den Schwefel noch feiner vertheilt erhalten, wenn man eine Verbindung von 1 Antheil Kalium mit 5 Antheilen Schwefel, K_5S , in Wasser auflöst; diese Verbindung erhält man, wenn man Schwefel im Ueberschufs mit kohlensaurem 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 Schwefel werden ausgesondert, und bilden ein so fein vertheiltes Pulver, das es anfangs im Wasser suspendirt bleibt. Dieses Pulver ist deswegen so fein vertheilt, weil in der Auflösung die einzelnen Theile des Schwefelkaliums durch viele Antheile Wasser von einander getrennt sind, und folglich auch die einzelnen ausgeschiedenen Theile des Schwefels, welcher unlöslich in Wasser ist, durch Wasser getrennt sind und sich nicht vereinigen können. Die Theilchen des Pulvers gehören, wie man dieses unter dem Mikroskope sehen kann, zu den kleinsten, welche man überhaupt von irgend einer Substanz erhalten kann; in Wasser zeigen sie unter demselben deutlich die sogenannte Molecular-Bewegung, die in einer stetigen Bewegung kleiner Theile gegen einander besteht und deren Ursache noch nicht genügend erklärt ist.

Präcipitirter
Schwefel.

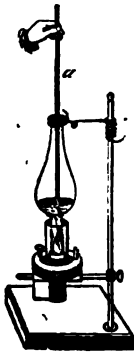
68. Verbrennt der Schwefel in der Luft oder im Sauerstoffgase, so bildet sich ein gasförmiger Körper, die schweflichte Säure. Aufser dieser Verbindung giebt es noch fünf andere, die gleichfalls Säuren sind; von diesen ist die höchste Oxydationsstufe: die Schwefelsäure, welche man gewöhnlich mit Wasser 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 zugleich mit den übrigen Säuren ausführlich beschrieben werden.

Verbindungen
des
Schwefels.

Schwefel verbindet sich nicht direct mit dem Wasserstoff; die beiden Verbindungen desselben damit erhält man durch Zersetzung von Schwefelmetallen. Die gasförmige Verbindung wird häufig angewandt. Beide Verbindungen werden gleichfalls in der Abtheilung, welche die Säuren 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 blidet erkaltet 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 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.



Schwefel-
salze.

Eben so, wie Sauerstoff, verbindet sich der Schwefel gleichfalls mit anderen einfachen Körpern, und bildet Basen und Säuren, die sich mit einander zu Salzen vereinigen. Arsenik z. B. und Sauerstoff bilden die Arsensäure, Natrium und Sauerstoff bilden Natron; die Säure und Basis vereinigen sich zu einem Salz, arseniksaurem Natron. Arsenik und Schwefel bilden eine Säure, Arsenschwefel, 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.

69. Man benutzt den Schwefelkies in einigen Gegenden, um durch Erhitzen desselben Schwefel zu gewinnen; 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 Gebirgsformationen 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 entweder geschmolzen, und bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkte sehr nahe liegt, in hölzerne Formen gegossen, in denen er erkaltet oder noch einmal destillirt (§. 65 a.); er kömmt unter dem Namen Stangenschwefel im Handel vor.

Gewinnung
des
Schwefels.

Das Verhältniß, in welchem der Schwefel sich mit andern Körpern verbindet, ist durch die Untersuchung seiner Verbindungen mit Sauerstoff (B. I. Abt. 2 §. 77) und mit Silber ermittelt; in der niedrigsten Oxydationsstufe sind als das Mittel mehrerer Versuche 100 Th. Sauerstoff mit 200,75 Th. Schwefel verbunden, und das Zeichen S (Sulphur) bedeutet daher diese Zahl (das Atomgewicht) und 1 Atom. $S=200,75$.

Selen.

70. Das Selen kann, so wie der Schwefel, fest, flüsig 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 fein-

Eigenschaften
des
Selens.

körnig 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 das man es zu den feinsten Fäden, wie Siegellack, ausziehen kann. Das Krystallisiren beruht darauf, das 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 Selen 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 das es nur eine sehr dünne Schicht bildet, ist es durchsichtig mit rubinrother Farbe. Die selenichte Säure, eine Oxydationsstufe des Selen, 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 feinvertheiltes Pulver, das sich zum Selen verhält, wie Schwefelblumen zum Schwefel, und zinnoberroth ist. Erwärmt backt ein solches feinvertheiltes Pulver zusammen, und die rothe Farbe erscheint alsdann viel intensiver. Das spec. Gewicht des Selen ist 4.

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

Kochpunkte; 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 brennende Körper wird es entzündet; es brennt mit einer blauen Flamme, und verbreitet dann einen starken Rettichgeruch, der von einem Selenoxyd herrührt.

71. Aufser dieser wenig bekannten Oxydationsstufe ^{Verbindungen des Selen.} giebt es noch zwei andere, eine selenichte Säure und eine Selensäure. Mit Wasserstoff verbindet sich Selen zu einem gasförmigen Körper, der dem Schwefelwasserstoff sehr ähnlich ist; er wird in einer eigenen Abtheilung bei den Säuren 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.

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

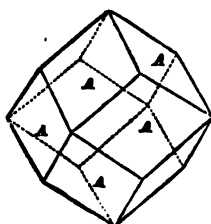
gleichen. Das Selen hat seinen Namen von *σελήνη* (Mond) erhalten. Se in chemischen Formeln bedeutet Selen; das Verhältniß, in welchem Selen sich verbindet, ist aus der Gewichtszunahme desselben, wenn es mit Chlor gesättigt wird (s. §. 93.) ermittelt.

Se = 492,28.

Phosphor.

Eigenschaften
des
Phosphors.

72. 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 darauf erkalten läßt.



Die Form dieser Krystalle ist ein Rhomben-Dodecaëder, ein von zwölf, einander ähnlichen Rhomben Δ begrenzter Körper. Aus durch Destillation gereinigtem Steinöl, welches man bis zum Kochen mit mehr Phosphor, als es aufzulösen

vermag, erwärmt hat, erhält man gleichfalls beim Erkalten den Phosphor in Krystallen von derselben Form; eben so aus 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. Auch wenn man größere Mengen flüssigen Phosphors langsam erkalten läßt, erhält man Krystalle.

Der Phosphor hat ein spec. Gewicht von 1,77; er ist fast ganz farblos mit einem unbedeutenden Stich in's Gelbe.

Bei 43° schmilzt er, und bei 290° kocht er und bildet ein farbloses Gas. Das spec. 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.

Wird Phosphor in einem Rohr, welches mit Wasserstoffgas oder einem andern, auf den Phosphor nicht chemisch einwirkenden, Gase gefüllt, oder auch luftleer ist, und nachher zugeschmolzen worden, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird er roth und wenn ein Theil des Rohrs kälter ist wie der andere, so setzt er sich an diesem in rothen glänzenden Krystallen an.

73. 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.

Im reinen Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor erst, wenn er bis 24° 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 gewöhn-

lichen Temperatur der Phosphor als Gas mit anderen Gasarten, jedoch nur in sehr kleiner Menge. Kommt nun zu einem solchen Gemenge 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, daß 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 bestreut oder auf Baumwolle gelegt wird; zu diesem Versuch ist es aber nothwendig, daß die Verdünnung sehr schnell geschieht.

Verbindungen
des
Phosphors.

74. Das Leuchten des Phosphors bei der gewöhnlichen Temperatur ist interessant, weil man daraus sieht, daß einige Körper sich, ohne daß man sie zu erwärmen braucht, mit einander vereinigen können; statt daß 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 Oxydationstufe, als wenn er mit starker Flamme brennt. Es ist also diese Erscheinung auch noch deswegen interessant, weil sie zeigt, daß, 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 Oxydationssufen giebt es noch zwei andere, die unterphosphorichte Säure und das rothe Phosphoroxyd.

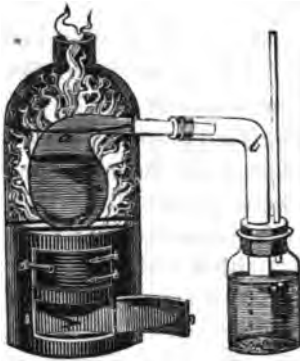
Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff und dem Schwefel will ich gleich anführen, die mit dem Chlor, Brom, Jod und dem Stickstoff bei diesen Körpern

und einige interessante Verbindungen, die er mit den Metallen eingeht, bei den Metallen.

Gewinnung
des
Phosphors.

75. Der Phosphor kommt in einigen Mineralien und in den meisten Pflanzen vor, und ist ein wichtiger Bestandtheil des thierischen Organismus; denn ein Hauptbestandtheil der Knochen ist phosphorsaure 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 3 Theilen der gebrannten Knochen, die außer der phosphorsauren Kalkerde noch kohlen saure Kalkerde enthalten, setzt man, nachdem sie mit Wasser angerührt worden sind, 2 Theile Schwefelsäure unter fort dauerndem Umrühren hinzu, dann 15 Theile Wasser, und läßt die Masse einen Tag stehen. 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; die Auflösung derselben trennt man von der schwefelsauren Kalkerde, indem man sie durch einen leinenen Beutel filtrirt, den man nachher stark auspresst. Den zurückbleibenden schwefelsauren Kalk kann man noch einmal mit heißem Wasser anrühren, filtriren und auspressen. Die Auflösung wird durch Einkochen concentrirt; und zuletzt, nachdem der schwefelsaure Kalk, welcher sich noch ausscheidet, durch Filtration davon getrennt worden ist, in einem Kessel von Kupfer so stark eingedickt, daß sie wie ein Syrup fließt; dann setzt man nach und nach so viel Kohle hinzu, bis das Gewicht dersel-

ben den vierten Theil der angewandten Kochen beträgt,



und erhitzt das Gemenge, unter fortwährendem 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 einem 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. Da der saure phosphorsaure Kalk Wasser chemisch gebunden zurückhält, so wird dieses zuerst zersetzt, indem Kohlenoxydgas und Wasserstoff sich entwickeln; dann wird die saure phosphorsaure Kalkerde so zersetzt, daß gewöhnliche phosphorsaure Kalkerde zurückbleibt, indem zwei Drittel der Phosphorsäure zerlegt werden. Der Sauerstoff dieser Phosphorsäure verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenoxydgas, welches luftförmig entweicht, 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 entspricht, und 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 gestört wird. Wenn man Phosphorsäure statt saurer phosphorsaurer Kalkerde anwendet, so verflüchtigt sie sich fast ganz, ohne zer-
setzt zu werden. Von 9 Pfund gebrannten Knochen erhält man 1 Pfund Phosphor.

Den erhaltenen Phosphor legt man in ein Stück sämischeres Leder, welches man zu einem Beutel zusammenlegt, den man zubindet, und drückt ihn, indem man den Beutel in warmes Wasser legt, durch die Poren des Leders; man zerschneidet ihn darauf in Stückchen und legt ihn in Glasröhren, die die Weite der käuflichen Phosphorstücke haben, an dem einen Ende etwas enger als am andern sind und oben mit einem Trichter versehen sein können. Das engere Ende ist mit einem Pfropfen verschlossen. In das Rohr, das mit Phosphorstückchen gefüllt ist, gießt man so viel Wasser, als hineingeht, damit sich diese nicht entzünden, und stellt es in kochend-heißes Wasser. Der Phosphor schmilzt, und die Unreinigkeiten, welche er etwa noch 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. Die große Menge Phosphor, welche jetzt verbraucht wird, hat zu großartigen Fabrikeinrichtungen Veranlassung gegeben. In diesen wird der rohe Phosphor durch Destillation gereinigt und dann in Stangen geformt.

Reinigung
des
Phosphors.

Den Phosphor muß man unter Wasser aufbewahren; geschieht dieses mehrere Jahre hindurch, so bildet sich eine weiße Rinde. Diese weiße Rinde entsteht auf ähnliche Weise aus dem durchsichtigen Phosphor, wie der

undurchsichtige Stangenschwefel aus dem durchsichtigen (p. 53. §. 59.); sie besteht also blos 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.

Anwendung
des Phosphors
als Gift.

76. Der Phosphor gehört zu den stärksten Giften; eine bedeutende Menge wird davon verwandt, um Mäuse, Ratten und andere schädliche Thiere zu tödten, indem man ihn mit Mehl und Wasser mengt. Um dies zu bewirken, übergießt man den Phosphor in einem metallenen Mörser mit heissem Wasser und setzt unter fortdauerndem und sorgfältigem Umrühren das Mehl hinzu. Auf 3 Th. Roggenmehl nimmt man $3\frac{1}{2}$ Th., auf 3 Th. Weizenmehl $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser und $\frac{1}{4}$ Phosphor. Den Brei kann man auf Brod, gebratene Speckschwarte u. s. w. auftragen; er ist viel weniger Gefahr bringend als die arsenichte Säure, die man früher anwandte. Wegen seiner leichten Entzündlichkeit wendet man den Phosphor zu Feuerzeugen an. 2 Th. Gummi reibt man mit 1 Th. Phosphor und der nöthigen Menge Wasser zusammen und mengt dazu etwas mehr als 2 Th. braunes Bleioxyd. In die breiartige Masse taucht man die Spitze von den Hölzchen ein, die vorher in flüssigen Schwefel getaucht waren. Durch die Wärme, welche beim Reiben an einen rauhen Körper entsteht, entzündet sich der Phosphor und dieser den Schwefel. Statt die Hölzchen in Schwefel zu tauchen, trinkt man sie jetzt ganz mit weissem Wachs. Auch auf Zündschwamm trägt man jenes Gemenge auf.

Phosphor (*φωσφόρος*) heisst Lichtträger, Lichtbringer, von *φῶς* (Licht) und *φέρω* (ich trage).

Das Verbindungsverhältniß des Phosphors wurde durch Untersuchung der Phosphorsäure bestimmt (s. u. I, 2. die Säuren des Phosphors).

P = 392,04.

Phosphor und Wasserstoff.

77. Phosphor und Wasserstoff erhält man in drei Verbindungen des Phosphors mit flüssigen und gasförmigen Körper. Wasserstoff.

Die flüssige Verbindung erhält man, wenn man an einem nur wenig hellen Orte ein Gemenge von Phosphorcalcium mit phosphorsaurem Kalkerde, $2.Ca^2P$ und $5.Ca^2P$, Phosphorkalk genannt (s. Th. II. Phosphorcalcium), durch ein Glasrohr in eine tubulirte Retorte, die bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt ist und gelinde erwärmt wird, hineinschüttet. Das Rohr geht durch den Tubulus der Retorte bis in das Wasser. Zuerst wirft man ein wenig Phosphorkalk hinein, der Phosphorwasserstoff treibt die Luft aus der Retorte aus, dann verbindet man den Hals derselben mit einem Kugelrohr *e*, welches in einer kaltmachenden Mischung liegt, und schüttet größere Mengen Phosphorkalk in die Retorte. In der Kugel des Rohrs verdichtet sich der flüssige Phosphorwasserstoff, welchen man, indem man beide Enden des Rohrs zuschmilzt, zu Versuchen verwenden kann. Er ist farblos und durchsichtig, bei -20° noch nicht fest, bei $+30^\circ-40^\circ$ kocht er, indem er sich zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, mit der Luft in Berührung gebracht entzündet er sich sogleich; unter Einwirkung des Sonnenlichts zerlegt er sich in luftförmigen und festen Phosphorwasserstoff. In sehr geringer Menge einer brennbaren Gasart beigemischt, macht er diese entzündlich. Wie das Wasserstoffsperoxyd wird er in Berührung mit vielen Substanzen zerlegt, ohne daß diese dabei eine Veränderung erleiden, also durch Contact. Eine kleine Menge Salzsäure reicht hin, jede beliebige Menge dieses Phosphorwasserstoffs zu zerlegen. Eben so arsenichte Säure, gepulverter Gyps u. s. w. Durch die Bestimmung des

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Darstellung.



Phosphorkalk hinein, der Phosphorwasserstoff treibt die Luft aus der Retorte aus, dann verbindet man den Hals derselben mit einem Kugelrohr *e*, welches in

einer kaltmachenden Mischung liegt, und schüttet größere Mengen Phosphorkalk in die Retorte. In der Kugel des Rohrs verdichtet sich der flüssige Phosphorwasserstoff, welchen man, indem man beide Enden des Rohrs zuschmilzt, zu Versuchen verwenden kann. Er ist farblos und durchsichtig, bei -20° noch nicht fest, bei $+30^\circ-40^\circ$ kocht er, indem er sich zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, mit der Luft in Berührung gebracht entzündet er sich sogleich; unter Einwirkung des Sonnenlichts zerlegt er sich in luftförmigen und festen Phosphorwasserstoff. In sehr geringer Menge einer brennbaren Gasart beigemischt, macht er diese entzündlich. Wie das Wasserstoffsperoxyd wird er in Berührung mit vielen Substanzen zerlegt, ohne daß diese dabei eine Veränderung erleiden, also durch Contact. Eine kleine Menge Salzsäure reicht hin, jede beliebige Menge dieses Phosphorwasserstoffs zu zerlegen. Eben so arsenichte Säure, gepulverter Gyps u. s. w. Durch die Bestimmung des

Eigenschaften.

festen und gasförmigen Phosphorwasserstoffs, welche sich bei der Zersetzung bilden, hat man gefunden, daß der flüssige aus 1 Antheil Phosphor und 2 Antheilen Wasserstoff, also aus PH^2 , besteht. Er hat sich also gebildet, indem das Phosphorcalcium durch Wasser zersetzt wurde und Kalkerde sich bildete, Ca^2P und $2\text{H}=2\text{Ca}$ und PH^2 .

Fester
Phosphor-
wasserstoff.

77 a. Den festen Phosphorwasserstoff erhält man bei Zerlegung des flüssigen, am besten vermittelt Salzsäure. Frisch bereitet ist er hellgelb, geruchlos, an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bei 200° entzündet er sich darin. Beim Ausschluss der Luft erhitzt, zerlegt es sich in Phosphor und gasförmigen Phosphorwasserstoff. Mit Salpetersäure giebt er Phosphorsäure und Wasser, mit metallischem Kupfer erhitzt, Phosphorkupfer und Wasserstoff. Aus der Bestimmung des Wasserstoffs und der Phosphorsäure findet man, daß er aus P^2H besteht.

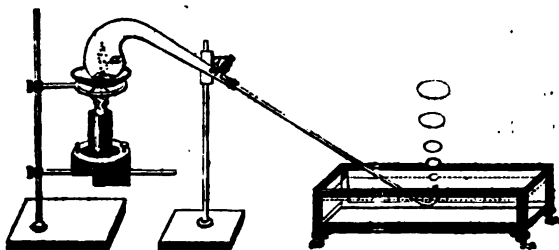
Gasförmiger
Phosphor-
wasserstoff.

77 b. Den luftförmigen Phosphorwasserstoff erhält man am reinsten, wenn man Phosphorkalk durch rauchende Salzsäure zerlegt. Er ist farblos, hat einen höchst unangenehmen, dem von faulen Fischen ähnlichen Geruch; vom Wasser wird er ein wenig aufgelöst und theilt diesem den Geruch mit. Mit der Luft in Berührung entzündet er sich nicht von selbst, bei 100° jedoch tritt die Entzündung ein. Mit den Basen verbindet er sich nicht. Einige Metalloxyde, sowohl für sich, als auch an Säuren gebunden, werden durch ihn zersetzt, indem sich Wasser und bald Phosphormetalle, bald Phosphorsäure, indem das Metall ausgeschieden wird, bilden; der reine Phosphorwasserstoff wird von den Auflösungen dieser Salze vollständig absorhirt. Mit einigen Chlorverbindungen, z. B. mit Antimonchlorid verbindet er sich, eben so mit Jodwasserstoff und Bromwasserstoff, und zwar mit diesen zu schön krystallisirenden Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden, indem Phosphorwasserstoff entweicht. Das spec. Gewicht

Eigenschaf-
ten.

des gasförmigen Phosphorwasserstoffs hat man sehr nahe zu 1,185 gefunden, es besteht also 1 Maafs desselben aus $\frac{1}{4}$ M. Phosphorgas und $1\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas oder aus PH^3 . Bei der Zerlegung des flüssigen Phosphorwasserstoffs bilden sich aus 5 Antheilen desselben 3 Antheile gasförmiger und 1 Antheil fester, $5.\text{PH}^3 = 3.\text{PH}^3$ und P^2H .

Weniger rein, besonders mit Wasserstoff gemengt, erhält man den gasförmigen Phosphorwasserstoff, wenn man Phosphor und eine Auflösung von Kali zusammen erhitzt. Man wendet dazu eine kleine Retorte *a* an,



welche mit einem Glasrohre durch einen gut schliessenden Kork verbunden ist, und im Sandbade über einer Spirituslampe erhitzt wird. Diese füllt man bis etwas über die Hälfte mit einer Auflösung von reinem Kali oder Natron, welche man sich aus gleichen Theilen Kali oder Natron und Wasser bereitet, und schüttet dann eine kleine Menge Phosphor hinein. So wie das Wasser durch Zink allein nicht zersetzt wird (§. 20.), 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 unterphosphorigen Säure hinzu, so findet die Zersetzung des Wassers Statt. Der Sauerstoff desselben oxydirt einen Theil des Phosphors zu unterphosphoriger Säure, welche sich mit dem Kali verbindet; ein anderer Theil des Phosphors verbindet

sich mit dem Wasserstoff zu dem gasförmigen Phosphorwasserstoff, welcher vom Phosphor in Blasen in die Höhe steigt.

Entzündlichkeit des gasförmigen Phosphorwasserstoffs.

78. Die ersten Blasen entzünden sich in der Luft, die noch in der Retorte enthalten ist, wodurch Explosionen entstehen; man verschließt die Retorte mit dem Kork deswegen nicht eher, als bis an der Oeffnung das Phosphorwasserstoffgas brennt. Aus diesem Grunde erwärmt man die Retorte auch nur langsam, damit sich keine grossen Blasen bilden. Läßt man das Glasrohr bis unter die Oberfläche des Wassers gehen, so entzünden sich die Blasen, sobald sie in die Luft kommen, mit einem kleinen Knall, und ein schön gewundener Ring von dickem Rauch (Phosphorsäure) bildet sich und steigt in die Höhe. Stellt man einen Cylinder mit Sauerstoffgas über die Oeffnung des Glasrohres, so entzünden sich die Blasen im Sauerstoffgase mit einem intensiven Licht. 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 Sauerstoffgase gemengt haben, eine gleich darauf sich entwickelnde Blase sich und das Gemenge entzündet und eine heftige Explosion hervorbringt.

79. Kocht man eine Auflösung von unterphosphorichtsaurem Kali mit einem Ueberschufs 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 Gas. Diese Zerlegung findet gleichfalls Statt, während Phosphorwasserstoff auf die angeführte Weise entwickelt wird. Uebergießt man den festen Phosphorwasserstoff mit einer alkoholischen Kalilösung, so löst sich derselbe auf, indem sich gasförmiger Phosphorwasserstoff, mit etwas Wasserstoff gemengt, entwickelt und man erhält eine rothe Auflösung, die nach einiger Zeit und beim Erwärmen sehr schnell sich entfärbt, indem reines Wasser-

stoffgas sich entwickelt und unterphosphorichtsaures Kali zurückbleibt.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man unterphosphorichte oder phosphorichte Säure erhitzt. Die Säure und das Wasser, welches mit den Säuren verbunden ist (denn sie sind wasserhaltig), werden alsdann zugleich zersetzt, ein Theil der Säure giebt einen Theil ihres Phosphors ab, der sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu luftförmigem Phosphorwasserstoff verbindet, und Phosphorsäure bleibt zurück; der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit einem andern Theil der Säure zu Phosphorsäure, so dafs auf doppelte Weise Phosphorsäure gebildet wird. Das Phosphorwasserstoffgas, auf diese Weise dargestellt, entzündet sich nicht von selbst; läßt man es jedoch, besonders mit etwas atmosphärischer Luft, eine Zeit lang stehen, so entzündet es sich von selbst; auf der andern Seite verliert auch das selbstentzündliche Gas diese Eigenschaft, wenn es lange aufbewahrt wird, ohne dafs es sich zersetzt. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs die Eigenschaft dieser Gasart, sich zu entzünden, von einer kleinen Quantität Phosphor herrühre, welche, um die Entzündung hervorzubringen, so unbedeutend sein kann, dafs 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 andern Substanzen angeführt werden wird. Auch kann man das Phosphorwasserstoffgas, welches seine Entzündlichkeit verloren hat, durch einen Zusatz von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ Stickstoffoxyd entzündlich machen. Es ist bekannt, dafs, 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

mit 4S gemengt und der Destillation unterworfen wird. Sublimirt man die Verbindung langsam, so bilden sich durchsichtige gelbe Krystalle: geschmolzen und langsam erkaltet, erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Sie löst sich schnell und leicht in kaustischen Alkalien, auch in Ammoniak auf, indem sie, was auch bei den übrigen Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor der Fall ist, zersetzt wird; beim Zusatz von Säuren zu dieser Lösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Schwefel scheidet sich aus und Phosphorsäure bleibt in der Auflösung.

PS¹². 80g. Löst man etwas Schwefel in dem flüssigen Schwefelphosphor, PS, in der Wärme auf, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von sehr wenig Phosphor mit Schwefel heraus, PS¹². Diese erhält man auch, wenn S in PS im Wasserbade gelöst und darin erkalten gelassen wird, in großen und schönen Krystallen, die dieselbe Form und dieselben secundären Flächen haben wie der Schwefel selbst.

Verbindungen des PS mit andern Schwefelmetallen. 80h. Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen wie die des Schwefelmangans mit dem Schwefelphosphor erhält man, wenn man mehrere fein vertheilte Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen, mit dem flüssigen Schwefelphosphor, PS, in Wasserstoffgas schwach erhitzt. Stark erhitzt geben sie entweder die ganze Menge oder die Hälfte des Schwefels ab. Die Quecksilberverbindung $\text{HgS} + \text{PS}$ kann man durch Sublimation in rothen Krystallen erhalten. Schmilzt man 1 Atom dieser Verbindungen mit 2S zusammen, so erhält man Verbindungen der Schwefelmetalle mit PS² und schmilzt man sie mit 4S, so bilden sich Verbindungen der Schwefelmetalle mit PS⁴. Bei den letzteren sublimirt sich die Hälfte des Schwefelphosphors in Krystallen, so das z. B. die Quecksilberverbindung, die in glänzenden gelben Krystallen sublimirt, aus $2\text{HgS} + \text{PS}^4$ besteht.

Die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor verhalten sich also zu andern Schwefelmetallen wie Säuren.

Die Verbindungen mit dem Schwefelkalium und Schwefelnatrium haben nur geringe Beständigkeit.

Bei einer Temperatur unter 100° verbindet sich der Schwefel mit dem Phosphor nicht zu PS^3 und PS^5 , erhitzt man jedoch die flüssigen Verbindungen, P^2S und PS , mit überschüssigem Schwefel über 100° , so findet eine Verbindung mit einer heftigen und gefährvollen Explosion Statt, die Gefäße werden zertrümmert und an den Bruchstücken derselben findet man einen Ueberzug von PS^5 . In dieser Verbindung, die man durch erhöhte Temperatur erhält, so wie in den anderen festen Verbindungen, P^2S und PS , und den damit dargestellten höheren Schwefelungsstufen sind unstreitig die Elemente zu innigern Verbindungen vereinigt.

Chlor.

81. Das Chlor ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein gasförmiger Körper, der sich vom Sauerstoffgase, Wasserstoffgase und Stickstoffgase, welche farblos sind, durch eine eigenthümliche Farbe unterscheidet, von der diese Gasart ihren Namen hat, denn *χλωρός* 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 nur durch den Sauerstoff 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.

Das Chlorgas ist fast $2\frac{1}{2}$ Mal schwerer als atmosphärische Luft, denn sein spec. Gewicht beträgt 2,45.

Eigenschaften
des Chlors.

Farbe.

Gefahr beim
Einathmen.

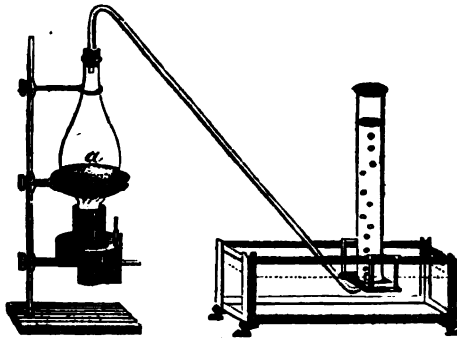
Spec.
Gewicht.

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 spec. Gewicht von 1,33, und ist bisher noch bei keiner Temperatur im festen Zustande dargestellt worden.

Darstellung
des
Chlors.

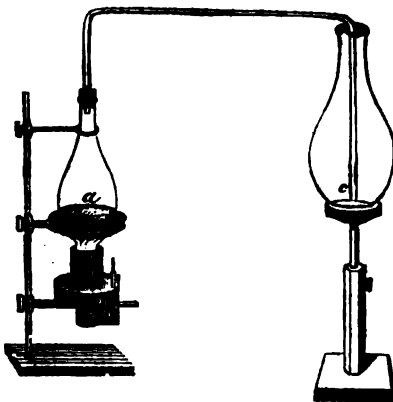
82. Das Chlorgas verschafft man sich im Kleinen am leichtesten, wenn man Mangansuperoxyd mit Salzsäure übergießt und erwärmt. Salzsäure ist der gewöhnliche Name für die in Wasser aufgelöste Verbindung von Chlor mit dem Wasserstoff. Der ganze Sauerstoffgehalt des Mangansuperoxyds verbindet sich mit dem 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, oder besser in Wasser über einer



Spirituslampe erhitzt. Das Mangansuperoxyd schüttet man sehr fein gepulvert hinein, und gießt nachher auf einmal die Säure hinzu, welche man mit so viel Wasser verdünnt, daß sie nicht mehr raucht, auf 1 Th. Mangansuperoxyd nämlich 6 Th. Säure von 1,16 spec. Gewicht. Nimmt man 2 Th. Mangansuperoxyd, 6 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht und 2 Th. Schwefelsäure, so giebt das Superoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an die Salz-

säure ab, und man erhält den ganzen Chlorgehalt derselben als gasförmiges Chlor, indem schwefelsaures Manganoxydul zurückbleibt; Mn, H_2S, HCl und Wasser = Mn, S, Cl und Wasser. Die Entwicklung des Chlors findet bei diesem Verhältniß ohne Steigen Statt. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur findet eine Einwirkung der Salzsäure auf Mangansuperoxyd Statt, wobei aber nur ein Viertel des freiwerdenden Chlors sich entwickelt, indem Manganchlorid sich bildet, welches dem Oxyd entspricht, und das man schon an der rothen Farbe der Auflösung erkennen kann.

Zu vielen Versuchen kann man das Chlor über Wasser auffangen, dann muß es aber schnell verwandt werden, weil es sonst vom Wasser absorhirt wird. 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, daß 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 beendigt

den Versuch, wenn das Chlor, was man leicht durch die Farbe bemerkt, bis zum Halse 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, der zu den Metallen gehört. Mit dem Kochsalz mengt man Mangansuperoxyd, und gießt, nachdem man das Gemenge in einen Kolben geschüttet hat, verdünnte Schwefelsäure darauf. Wird der Kolben gelinde erhitzt, so entwickelt sich Chlor als Gas, und schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Natron (Natriumoxyd) bleiben zurück. Es wäre möglich, daß bei dieser Zersetzung das Mangansuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs sogleich an das Natrium abgibt; da aber Mangansuperoxyd und Kochsalz feste Substanzen sind, ihre Theile also nicht in unmittelbare Berührung kommen können, und weil, wenn man concentrirte Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Kochsalz auf einander wirken läßt, hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt, so findet wahrscheinlich zuerst eine Zersetzung des Kochsalzes Statt, wodurch schwefelsaures Natron (Natriumoxyd) und Salzsäure (Chlorwasserstoff) gebildet werden. Die Salzsäure, die sich in der Flüssigkeit auflöst, wirkt nun auf Mangansuperoxyd, wie bei dem Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure. Die Entwicklung des Chlors erfolgt am besten, wenn man auf 3 Theile Kochsalz, 2 Theile Mangansuperoxyd und $7\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure, welche mit 4 Theilen Wasser verdünnt werden, nimmt.

Will man Chlor in größerer Menge darstellen, so wendet man dazu einen großen Kolben an, den man in einem Sandbade erhitzt; dieses Sandbad stellt man in einen großen Ofen, welcher dem, bei der Phosphordarstellung, angewandten ähnlich ist. Da es schwer ist, einen Kork auf einen großen Kolben luftdicht aufzupassen, so ist es gut, wenn man sich einen kleinen Einsatz von Blei machen läßt, für den man nachher den Kolben so aus-



sucht, daß der Ansatz desselben ungefähr auf den Hals des Kolbens paßt, den man mit einer Sprengkohle rund absprengt. Den Einsatz kittet man ein, und in das runde Loch, was in diesen eingebohrt ist, kann alsdann der Kork mit dem Glasrohre luftdicht eingepaßt werden. Wie man Chlor in einem noch größeren Maafsstabe zur Bereitung des Chlorkalks entwickelt, wird beim Chlorkalk angeführt werden.

83. Ein Maafs Wasser löst bei $0^{\circ}1,75$ bei $14^{\circ}2,5$ Maafs Chlorgas auf; eine gesättigte Auflösung erhält man, wenn man in ausgekochtes Wasser, womit man eine Flasche füllt, so lange Chlor hineinströmen läßt, als noch etwas absorbirt wird; die gesättigte Auflösung ist grünlich gelb. Für medicinische Zwecke bereitet man diese Auflösung am zweckmäfsigsten, indem man in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser sehr langsam und so lange Chlor hineinleitet, als noch etwas aufgenommen wird; da es dabei nicht zu vermeiden ist, daß viel Chlorgas entweicht, so muß man diese Operation im Freien vornehmen oder sonst für die Beseitigung dieses Chlorgases durch Luftzug oder absorbirende Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol oder Ammoniak sorgen. Im Großen bereitet man zum Bleichen eine Chlorauflösung, indem man in ein großes Gefäß, welches mit Glasstücken gefüllt ist, von oben Wasser hineinfließen läßt, und von unten Chlor dem hinuntertröpfelnden Wasser entgegen leitet; die gesättigte Auflösung läßt man fortdauernd unten aus dem Gefäß abfließen.

Löslichkeit
des Chlors
in Wasser.

84. Das Chlor hat eine große Verwandtschaft zu Verbindungen anderer einfachen Körpern, zu vielen sogar eine größere als der Sauerstoff. Chlor zersetzt z. B., wenn es mit Kali, Natron und mehreren anderen Metalloxyden erhitzt wird, diese Verbindungen so, daß 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 läßt; eben so, wie es bei der

Verbindungen
des Chlors.

Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas geschah. Dagegen wird die Thonerde nicht vom Chlor zersetzt, denn zum Metall der Thonerde hat der Sauerstoff grössere Verwandtschaft.

Mit vielen Metallen verbindet sich das Chlor, ohne dafs man sie zu erhitzen braucht, unter Entwicklung 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, Chlortür, 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.

85. Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Chlor nur in einem Verhältnifs, 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 hinzukömmt, ein weifser 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 Gefäfs 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 absor-

birt 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 in die freie Luft nach einer Richtung hinaus, wo es von den Sonnenstrahlen getroffen wird. Nur die violetten Strahlen des Sonnenlichts bewirken die Verbindung; macht man daher das Gemenge in einem grünen Glase, so findet keine Explosion Statt.

86. Durch eine große Verwandtschaft zum Wasserstoff zersetzt das Chlor verschiedene organische Substanzen sehr leicht; wenn man ein nasses vegetabilisches Pigment, 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.

87. 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 nachzuweisen vermag. Es gelingt aber vollkommen, sie in der Luft durch Chlor zu zerstören; ein Beweis, daß ansteck. Desinficirung durch Chlor.

kende Krankheiten, wenn keine Berührung Statt gefunden hat, durch wägbare Substanzen verbreitet werden.

Zersetzung
des Wassers
durch Chlor.

87 a. Das Chlor zersetzt selbst das Wasser, wenn eine Auflösung von Chlor in Wasser von den Sonnenstrahlen getroffen wird; es entwickelt sich so lange Sauerstoff, bis alles aufgelöste Chlor in Chlorwasserstoff umgeändert worden ist.

Verbindungs-
verhältniß
der Chlor-
verbindungen,

87 b. Setzt man in Wasser gelöste Chlorverbindungen zu einer Auflösung von Silbersalzen, so bildet sich Chlorsilber, welches so unlöslich ist, daß wenn auch noch weniger als $\frac{1}{1000000}$ Silber oder Chlor in der Flüssigkeit enthalten ist, man diese deutlich dadurch nachweisen kann; bestimmt man das Gewicht der Chlorverbindung und des Chlorsilbers, so kann man dadurch am genauesten das Verbindungsverhältniß vieler Chlorverbindungen ermitteln; so haben z. B. als Mittel mehrerer sehr genauer Versuche 932,14 Th. Chlorkalium 1792,94 Chlorsilber gegeben. Die Zusammensetzung des Chlorsilbers findet man, indem man eine gewogene Menge Silber in Salpetersäure löst, die Auflösung mit Salzsäure (Chlorwasserstoff) versetzt und das Gewicht des ausgeschiedenen Chlorsilbers bestimmt, so geben 1349,66 Th. Silber 1792,94 Th. Chlorsilber; das Verhältniß, in welchem Chlor und Sauerstoff sich mit einander und mit andern Körpern verbinden, ist am genauesten durch Glühen des chloresäuren Kali's und des chloresäuren Silberoxyds bestimmt worden; nach dem Mittel von mehreren Versuchen geben 1532,14 Th. chloresäures Kali 932,14 Th. Chlorkalium und 600 Th. Sauerstoff und da in dem chloresäuren Kali der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure wie 1 : 5 verhält (s. B. I. Abth. 2. §. 114. u. 127.), so ist $\frac{1}{4}$ des erhaltenen Sauerstoffs mit dem Kalium verbunden. Das Verbindungsverhältniß des Sauerstoffs zu dem des Chlors ist daher nach diesen Bestimmungen wie 100 : 443,28 (1792,94 — 1349,66), zu dem des Kaliums wie 100 : 488,86 (932,14 — 443,28) und zu dem des Silbers wie 100 : 1349,66.

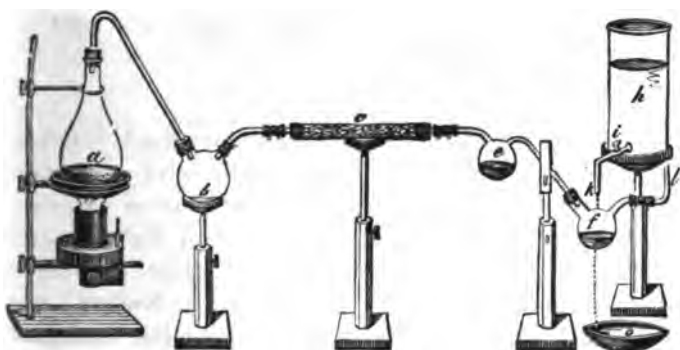
des Chlors
zu dem des
Sauerstoffs.

$$\text{Cl} = 443,28.$$

Chlor und Schwefel.

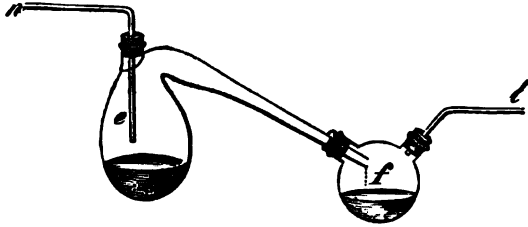
88. Kleine Quantitäten von Chlorschwefel kann man sich leicht in dem Apparat verschaffen, den man zur Zerlegung vieler Metallverbindungen durch Chlor anwendet. Das Chlor entwickelt man nach der Weise, die ich kurz vorher angeführt habe. Es enthält alsdann, besonders da etwas Wärme angewandt werden muß,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

Darstellung
des
Chlorschwefels,
S² Gl.



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. Die 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 leitet man durch das Rohr *l* ins Freie oder in ein Gefäß, worin mit Alkohol getränkte Hobelspäne enthalten sind. Ehe man das Chlor zu entwickeln anfängt, muß man genau untersuchen, ob

der Apparat 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 andern Tubulus geht ein Rohr *l* zum Fenster hinaus. Das Chlor entwickelt man alsdann aus einem großen gläsernen Kolben, wie dieses vorher §. 82. 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 Ueberschufs angewandt hat, viel Schwefel aufgelöst; durch Destillation kann man ihn leicht davon trennen.

Eigenschaften
des Chlor-
schwefels.

89. Der destillierte Chlorschwefel ist eine gelblich-rothe Flüssigkeit von einem unangenehmen, eigenthümlichen Geruch, die bei 138° kocht. Im Wasser sinkt sie unter, denn ihr spec. Gewicht ist 1,687; kurze Zeit damit in Berührung, wird sie zersetzt, Schwefel scheidet sich aus und Chlorwasserstoff, schweflichte Säure und Schwefelsäure lösen sich im Wasser auf, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff des Wassers, und der Sauerstoff, welcher dadurch frei wird, mit einem Theil des Schwefels verbindet. Nach der Untersuchung besteht der Chlorschwefel aus $S^2 Cl$. Das spec. Gewicht desselben in

Gasform beträgt 4,668; 1 Maafs Chlorschwefelgas besteht daher aus $\frac{1}{3}$ Maafs Schwefelgas ($\frac{6,654}{3} = 2,218$) und 1 Maafs Chlorgas (2,45).

90. Läßt man über diesen Chlorschwefel lange Zeit hindurch Chlorgas streichen, so erhält man eine dunkelrothe Verbindung, S Cl, 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 spec. Gewicht beträgt 1,620. Bei derselben Menge Schwefel ist darin doppelt so viel Chlor, als in der vorhergehenden Verbindung, enthalten. Das spec. Gewicht ihres Gases hat man nahe 3,549 gefunden; darnach enthält 1 Maafs dieses Gases $\frac{1}{3}$ Maafs Schwefelgas und 1 Maafs Chlorgas. Leitet man Chlorgas zu Schwefelarsenik, so erhält man eine Verbindung von Schwefelchlorid mit Arsenikchlorid.

Schwefelchlorid,
S Cl.

91. Aufser diesen beiden Chlorverbindungen existiren noch zwei andere, die man jedoch nicht isolirt sondern nur in Verbindung mit anderen Körpern erhalten kann. Die eine, S+2Cl, enthält bei derselben Menge Schwefel viermal so viel Chlor, als der Chlorschwefel. Man erhält sie mit Chlorzinn, Chlortitan und Chlorantimon verbunden, wenn man so lange Chlor zu Schwefelzinn, Schwefeltitan oder Schwefelantimon leitet, als noch etwas davon aufgenommen wird. Die Zinnverbindung läßt sich verflüchtigen und bildet deutliche Krystalle. Uebergießt man diese Verbindungen mit Wasser, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers, und der Sauerstoff desselben mit dem Metall und mit dem Schwefel, und zwar mit diesem zu unterschweflichter Säure und Schwefelsäure.

Höhere
Chlorstufen
des
Schwefels.

Die andere Verbindung, S+3Cl, erhält man mit Schwefelsäure verbunden, wenn man wasserfreie Schwefelsäure zu Chlorschwefel, welchen man erkaltet, leitet,

phor $\left(\frac{4,326}{4} = 1,0815\right)$ und $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlor $(2,45 \cdot 1\frac{1}{2} = 3,675)$. Das specifische Gewicht des Gases der festen Verbindung hat man bei 185° nahe 4,788 gefunden; 1 Maafs dieses Gases enthält demnach $\frac{1}{4}$ Maafs Phosphorgas (0,721) und $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas (4,083); bei 336° nahe 3,61, wonach 1 Maafs desselben aus $\frac{1}{2}$ Maafs Phosphorchlorürgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas bestehen würde.

Aus einer Chlorverbindung eine Sauerstoffverbindung zu berechnen.

98. Wenn man 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 339,21 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 spec. Gewicht des Chlorgases beträgt nach den genauesten Bestimmungen 2,45, das des Sauerstoffgases 1,1057; folglich verhält sich das Gewicht eines Maafses Chlorgas zu einem halben Maafs Sauerstoffgas, wie $2,45 : 0,55285$, oder wie $1 : 0,22565$. Es scheiden demnach 339,21 Th. Chlor, welche das Wasser zersetzen, wenn sie sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, 76,543 $(339,21 \cdot 0,22565)$ Th. Sauerstoff aus, welche mit 100 Th. Phosphor, die mit dem Chlor vereinigt waren, phosphorichte Säure bilden.

Aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung zu berechnen.

99. 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 127,54 Thei-

len Sauerstoff dem Gewichte nach zu Phosphorsäure verbinden; nun verhält sich $0,55285 : 2,45 :: 1 : 4,4316$. Damit also 100 Th. Phosphor sich mit 127,54 Th. Sauerstoff bei der Zersetzung des Wassers verbinden können, ist es nothwendig, daß damit 565,20 ($127,54 \cdot 4,4316$) Chlor verbunden sind.

Aus diesem Beispiele geht hervor, wie man leicht aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung, oder umgekehrt jene aus dieser berechnen kann; bei den Bestimmungen 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.

100. Chlorverbindungen, welche den niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors entsprechen, scheinen nicht zu existiren, denn wenn man Phosphor mit dem flüssigen Chlorphosphor in Berührung bringt, so wird, je höher die Temperatur ist, um so viel mehr davon aufgelöst, und beim Erkalten krystallisirt fast aller Phosphor wieder heraus.

Löslichkeit
des Phosphors
im Phosphor-
chlorür.

Leitet man getrocknetes Schwefelwasserstoffgas über Phosphorchlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoffgas und zuletzt erhält man eine farblose Flüssigkeit, $P3Cl2S$ ($PCl + 2.SCl$) von stechendem aromatischem Geruch, welche bei 126° kocht und unverändert überdestillirt; ihr spec. Gew. im gasförmigen Zustande beträgt 5,86; 1 Maafs

besteht also aus $\frac{1}{2}$ Maafs Schwefelgas und 1 Maafs Phosphorchlorigas.

Läfst man Wasserdämpfe auf Phosphorchlorid einwirken, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und man erhält eine Flüssigkeit, $P3Cl2O$, die bei 109° kocht und deren spec. Gewicht im luftförmigen Zustande 5,30 gefunden worden ist, wovon ein Maafs also aus 1 Maafs Phosphorchlorigas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoff besteht.

Dafs die erste Verbindung aus $PCl + 2.SCl$ und die zweite aus $PCl + 2.OCl$ bestehe, ist, da PCl nicht zu existiren scheint und wegen der Eigenschaften der unterchlorichten Säure unwahrscheinlich; diese Verbindungen bestehen daher muthmaafslich aus einer Atomen-Gruppe, die der des Phosphorchlorids ähnlich ist, in welcher aber zwei Atome Schwefel oder Sauerstoff an die Stelle von zwei Atomen Chlor getreten sind.

Chlor und Wasser.

Verbindung
des Chlors
mit
Wasser.

101. Wenn man einen Kolben mit Chlorgas füllt, nachher ein wenig Wasser hineingiefst, und hierauf den Kolben bis 0° erkalten läfst 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 kaltes 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 andern Ende zubläst; denn bis $+4^\circ$ in einem offenen Gefäfs erwärmt, zersetzt sich die Verbindung schon wieder in Chlorgas und Wasser, wenn das Chlor frei entweichen kann. Diese Krystalle sind von blasgelber 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.

102. Stellt man das eine Ende des Glasrohres *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 ist flüssiges Chlor, welches als ein dunkler, ölar-

Darstellung
von flüssigem
Chlor.



tiger Körper sich absondert hat. Wird das andere Ende *b* erkaltet, so destillirt das Chlor

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

Diese Substanz ist eins der merkwürdigen Beispiele, daß 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.

103. 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 ins Gelbe); in größeren Massen ist diese Farbe so intensiv, daß es undurchsichtig und schwarz erscheint.

Eigenschaften
des Broms.

Das spec. Gewicht des flüssigen Broms ist 2,966, das des gasförmigen 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 $\delta \beta\rho\omega$ -

$\mu\omicron\varsigma$ heißt der üble Geruch. Was die Verwandtschaft zu andern Körpern anbetrifft, 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.

Verbindungen
des Broms.

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

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 vegetabilischen und animalischen Farbstoffe werden davon zersetzt.

Mit Schwefel, Phosphor und Selen verbindet sich das Brom, wenn man es damit zusammenbringt; diese Verbindungen sind denen 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. Mit Chlor verbindet sich Brom zu einer röthlich gelben Flüssigkeit, die in Wasser löslich ist. 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 hö-

heren Temperatur sich aber in Wasser und Brom zerlegt: Sie enthält 28 p. C. Brom.

Das Verhältniß, in welchem das Brom sich verbindet, ist auf dieselbe Weise wie das des Chlors bestimmt worden.

$$B = 999,62.$$

Jod.

105. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmos-^{Eigenschaften}phäre ist Jod ein fester Körper, welchen man leicht kry-^{des Jods.}stallisirt erhalten kann, wenn man ihn 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, und kann davon nicht mehr als $\frac{1}{7000}$ 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 in 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 $\tau\delta\ \lambda\omicron\nu$ heist das Veilchen. Das spec. Gewicht des Jodgases ist 8,7011. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur verflüchtigt sich, der freien Luft ausgesetzt, das Jod allmählig. Der Geruch des Jods ist dem des Chlors sehr ähnlich. In einem Kolben gelinde erhitzt, erhält man es in schönen Krystallen sublimirt.

Verbindungen des Jods 106. 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; von diesen geht die Farbe jedoch nicht wieder fort. Die Verbindung mit Stärke ist blau; man erhält sie am schönsten, wenn man etwas Stärke mit Wasser kocht, und zu der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von Jod in Wasser hinzusetzt. Man kann 1 bis 2 Milliontel Jod noch durch diese Farbe in einer Flüssigkeit entdecken. Ist das Jod mit einem Metall verbunden, ist z. B. Jodkalium in der Flüssigkeit aufgelöst, so muß man die Verbindung zuerst mit etwas Salpetersäure zersetzen.

mit Sauerstoff, Jod hat zum Sauerstoff nur eine sehr schwache Verwandtschaft; die Verbindungen, welche es damit bildet, 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 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 desselben 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 oder weniger Phosphor genommen hat, Phosphorsäure, phosphorige Säure und ausgeschiedenen Phosphor.

mit Chlor. 107. Wirft man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben (p. 76. §. 82.) kleine Quantitäten Jod, so bildet sich sogleich ein brauner Körper, welcher sich schnell durch Verbindung mit einer größeren Quantität Chlor in eine 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 Ueberschufs von Jod erhält man eine braune Verbindung. Die mit Chlor gesättigte Verbindung ist gelblich gefärbt; in einem zugeschmolzenen Glase aufbewahrt, verflüchtigt sie sich von den wärmeren Stellen nach den kälteren und bildet so bestimmbare gelbrothe Krystalle, J3Cl. 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; nimmt man an, daß das Wasser dabei zersetzt wird, so muß darin Chlorwasserstoff und eine unbekante Oxydationsstufe von Jod gelöst sein; Schwefelsäure scheidet aus der wässerigen Lösung die Verbindung unverändert ab, indem sie ihr das Wasser entzieht.

Jod ist ein heftiges Gift und zugleich eins der wichtigsten und wirksamsten Arzneimittel und zwar wird es meistens als Jodkalium angewendet.

Die Darstellung des Broms werde ich beim Magnesium, womit es im Meerwasser und in Salzquellen, die des Jods beim Natrium, womit es in verschiedenen Pflanzen, welche am Meeresstrande wachsen, verbunden vorkömmt, anführen.

Das Verbindungsverhältniß des Jods wurde wie das des Chlors gefunden.

$$J = 1585,99.$$

Fluor.

108. Es gelingt zwar, das Fluor aus dem Fluorsilber durch Chlor auszuscheiden, aber die Verwandtschaft des Fluors zu andern 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

Fluor.

sogleich mit dem Kiesel, welcher, mit Sauerstoff verbunden, die Kieselerde bildet, die ein Bestandtheil des Glases ist, und Sauerstoff wird frei. In Platingefässen entsteht bei derselben Operation sogleich Fluorplatin. Auch hat man versucht, es in Gefässen von Flusspath darzustellen, jedoch ohne bekannten Erfolg. Kautschuckgefässe werden davon sogleich zerstört, indem sich Fluorwasserstoff bildet. Zu den meisten Körpern hat das Fluor eine ausgezeichnete Verwandtschaft. Verbindungen von Fluor mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und Kohle kennt man noch nicht.

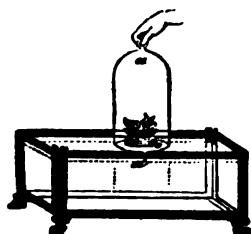
Die Verbindungen des Fluors mit dem Wasserstoff, wozu es eine große Verwandtschaft hat, werde ich bei den Säuren, die mit den Metallen, bei den einzelnen Metallen anführen.

$$F = 117,72.$$

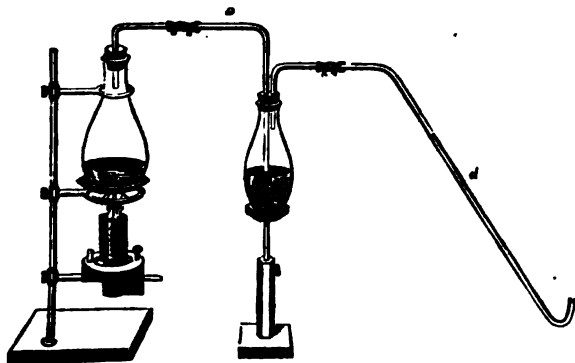
Stickstoff.

Darstellung
des
Stickstoffs.

109. Schon aus den Verbrennungsversuchen beim Sauerstoffgase folgt, 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 Wasser in einer Gaswanne schwimmt, legt man eine kleine Porcellanschale. In diese Porcellanschale 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 ins Wasser hineingeht; der brennende Körper verlischt alsdann sehr schnell, und das Wasser steigt innerhalb der Glocke in die Höhe. Mit Phosphor er-



hält man das Stickstoffgas reiner als mit Alkohol; die weißen Dämpfe, 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 verlischt, als bis alles Sauerstoffgas verzehrt worden ist, und Kohlensäure, die sich beim Brennen des Alkohols bildete. Um sich vollkommen reines Stickstoffgas zu verschaffen, leitet man atmosphärische Luft, aus der man die Kohlensäure und das Wasser abgeschieden hat, über glühendes feinvertheiltes Kupfer (s. Band I. §. 645.). Auch durch Zersetzung von Ammoniak durch Chlor erhält man reines Stickstoffgas. Das Ammoniak besteht aus Stickstoff und Wasserstoff. Wenn zu dieser Verbindung Chlor kommt, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und bildet Chlorwasserstoff, welcher mit einem andern Antheile Ammoniak sich verbindet und ein Salz, Salmiak, giebt. Der Stickstoff des Ammoniaks nimmt dagegen gasförmigen Zustand an, und entweicht unter fortwährendem Aufbrausen der Flüssigkeit. In den Kol-



ben *a* schüttet man Mangansuperoxyd, auf welches man

Chlorwasserstoffsäure gießt. Das sich entwickelnde gasförmige Chlor geht durch ein Glasrohr *c* in die Ammoniakauflösung, welche in der Flasche *b* enthalten ist, und zersetzt sie; das Stickstoffgas entweicht alsdann durch ein Entbindungsrohr *d*. Ist die Flüssigkeit concentrirt, das heißt, ist viel Ammoniak darin enthalten, so wirkt das Chlor heftig ein und zersetzt das Ammoniak mit kleinen Explosionen und Feuererscheinungen; dieses kann man jedoch verhindern, wenn man zur Flüssigkeit etwas Wasser setzt. Diese Explosionen sind indessen gefahrlos; dagegen muß man stets Ammoniak im Ueberschuss anwenden, weil, wenn nur Salmiak allein in der Flüssigkeit ist, sich eine der gefährlichsten chemischen Verbindungen bildet, die gleich angeführt werden wird. Für gewöhnliche Versuche kann man das Stickstoffgas auch bereiten, indem man den käuflichen Chlorkalk mit Wasser anrührt, in einem Kolben mit Ammoniakflüssigkeit übergießt und dann erwärmt. Die unterchlorichtsaure Kalkerde, Ca Cl , giebt Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks verbindet, dessen Stickstoff luftförmig sich entwickelt, und Chlorcalcium, Ca Cl , bleibt zurück.

Eigenschaften
des
Stickstoffs.

110. Ausgezeichnete Eigenschaften bietet das Stickstoffgas nicht dar. Es ist farb-, 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.

Directe
Verbindung
des
Stickstoffs
mit
Sauerstoff.

111. Ein Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas 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 ver-

schiedene 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 electricen Funken durchschlagen läßt. An dem Punkte, wo der electriche Funke durchschlug, oxydirt sich jedes Mal etwas Stickstoff. Aus derselben Ursache kann man Salpetersäure erzeugen, wenn man 1 Maafs Stickstoffgas mit 13 bis 14 Maafs Wasserstoffgas mengt, und diese im Sauerstoffgase 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 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 naheliegenden 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 hervorgebracht, die der Stickstoff zu seiner Vereinigung mit Sauerstoff bedarf; ausserdem wirkt auch noch das Wasser mit, womit sich die Salpetersäure verbinden kann.

112. 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

Verbindungen des Stickstoffs mit anderen Substanzen. abgehandelt werden. Mit Kohle verbunden, bildet der Stickstoff einen sehr wichtigen Körper, das Cyan; er ist in den meisten thierischen und in einigen vegetabilischen Substanzen enthalten; mit mehreren Metallen hat man ihn ebenfalls verbunden erhalten: mit dem Kalium, Natrium, dem Quecksilber, dem Kupfer, dem Chrom u. s. w. Die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, dem Schwefel, dem Phosphor, dem Chlor und Jod, werde ich sogleich abhandeln.

Nach den zuverlässigsten Bestimmungen liegt das spec. Gewicht des Stickstoffgases zwischen 0,970 und 0,976; nach dem Verhältniß, in welchem Stickstoff und Sauerstoff sich verbinden, beträgt es $0,9678 = \left(\frac{175,06 \cdot 1,057}{200} \right)$.

Das Verbindungsverhältniß des Stickstoffs läßt sich durch drei Reihen von Versuchen am genauesten bestimmen: durch die Gewichtszunahme des Silbers, wenn es in salpetersaures Silberoxyd umgeändert wird; durch die Menge Chlorkalium, KCl , welche nöthig ist, um aus einer gewogenen, in Wasser gelösten Menge salpetersauren Silberoxyds $AgON_5O$, das Silber als Chlorsilber, $AgCl$, zu fällen und durch die Menge Chlorwasserstoff-Ammoniak, N_3H_3Cl (Salmiak), welche nöthig ist um eine bestimmte Menge in Salpetersäure aufgelöstes Silber, Ag , zu fällen; 1349,66 Silber geben, als Mittel mehrerer Versuche, 2124,68 salpetersaures Silberoxyd und da der Sauerstoff des Silberoxyds zu dem der Salpetersäure sich wie 1 : 5 verhält, so ist das Verbindungsverhältniß des Sauerstoffs zum Stickstoff wie 100 : 175,02 (2124,68 — 1349,66 — 600). Die Mittelzahl aus den genauesten Versuchen der drei Bestimmungsweisen beträgt 175,06.

$$N = 175,06.$$

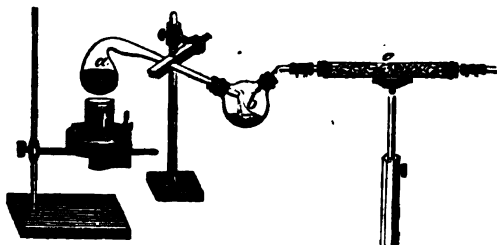
Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak.

Ammoniak. 113. Das Ammoniak, welches bei der gewöhnlichen Temperatur ein farbloses Gas bildet, erhält man rein,

wenn man 2 Theile reine Kalkerde (gebrannten Marmor) mit 1 Theil reinem Salmiak mengt, und das Gemenge in einer Retorte erhitzt, welche man mit einer Vorlage und einem Rohr, das mit geschmolzenem Kalihydrat gefüllt ist, verbunden hat. Der Salmiak besteht aus Chlorwasserstoff und Ammoniak. Die Kalkerde (Calciumoxyd) treibt das Ammoniak aus und zersetzt sich mit dem Chlorwasserstoff, wodurch Chlorcalcium und Wasser gebildet werden, so daß beim Erhitzen Chlorcalcium in der Retorte bleibt, und Wasser und Ammoniak entweichen. Das Wasser wird in der Vorlage verdichtet, und das feuchte Ammoniak durch das Kalihydrat vollständig getrocknet. Chlorcalcium kann man zum Trocknen des Ammoniakgases nicht anwenden, weil es sich damit verbindet. Das Gas fängt man über Quecksilber auf; es hat einen eigenthümlichen, reizenden, stechenden Geruch; Thiere sterben, und brennende Körper verlöschen darin. Ein hineingebrachtes Licht bringt vor dem Verlöschen beim Zutritt der Luft eine partielle Entzündung des Ammoniaks hervor, wodurch eine große gelbliche Flamme entsteht. Läßt man es aus einem engen Rohre in Sauerstoffgas ausströmen, so brennt es, wenn man es entzündet hat, mit einer gelblichen Flamme, indem sich Wassergas und etwas Salpetersäure bilden und Stickstoffgas ausgeschieden wird.

Darstellung
desselben.



füllt ist, verbunden hat. Der Salmiak besteht aus Chlorwasserstoff und Ammoniak. Die Kalkerde (Calciumoxyd) treibt das Ammoniak aus und zersetzt sich mit dem Chlorwasserstoff, wodurch Chlorcalcium und Wasser gebildet werden, so daß beim Erhitzen Chlorcalcium in der Retorte bleibt, und Wasser und Ammoniak entweichen. Das Wasser wird in der Vorlage verdichtet, und das feuchte Ammoniak durch das Kalihydrat vollständig getrocknet. Chlorcalcium kann man zum Trocknen des Ammoniakgases nicht anwenden, weil es sich damit verbindet. Das Gas fängt man über Quecksilber auf; es hat einen eigenthümlichen, reizenden, stechenden Geruch; Thiere sterben, und brennende Körper verlöschen darin. Ein hineingebrachtes Licht bringt vor dem Verlöschen beim Zutritt der Luft eine partielle Entzündung des Ammoniaks hervor, wodurch eine große gelbliche Flamme entsteht. Läßt man es aus einem engen Rohre in Sauerstoffgas ausströmen, so brennt es, wenn man es entzündet hat, mit einer gelblichen Flamme, indem sich Wassergas und etwas Salpetersäure bilden und Stickstoffgas ausgeschieden wird.

114. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird das Ammoniakgas theilweise zerlegt; leicht und vollständig geschieht die Zerlegung, wenn man in das Rohr gewisse Metalle, am bequemsten Metalldrähte, hineinlegt. Da Platin viel langsamer und unvollständiger als Eisen diese

Zusammensetzung
des
Ammoniaks.

Zersetzung bewirkt, so wirken die Metalle nicht allein dadurch, daß sie dem durchstreichenden Gase viele heiße Berührungspunkte darbieten, sondern zugleich als Contactsubstanzen; die Metalle erleiden dabei keine chemische Veränderung. Man findet die Zusammensetzung des erhaltenen Gemenges, indem man zu einem bestimmten Maafs desselben Sauerstoffgas, dessen Menge man gleichfalls bestimmt, hinzusetzt und den electricischen Funken durchschlagen läßt, oder poröses Platin hineinbringt; 3 Maafs, welche, indem sie Wasser bilden, verschwinden, entsprechen 2 Maafs Wasserstoff. Auch kann man das Ammoniakgas über glühendes Kupferoxyd leiten, und das gebildete Wasser und ausgeschiedene Stickstoffgas bestimmen. Man findet durch diese Versuche, daß das Ammoniak auf 3 Maafs Wasserstoff 1 Maafs Stickstoff enthält, und da man das specifische Gewicht des Ammoniakgases durch Abwägung zwischen 0,590 und 0,5967 gefunden hat, so ist

$$1 \text{ M. Ammoniakgas (0,5876)} = \begin{cases} 1\frac{1}{4} \text{ M. Wasserstoffgas (} 1\frac{1}{4} \cdot 0,0691 = 0,1037) \\ \frac{1}{4} \text{ - Stickstoffgas (} \frac{1}{4} \cdot 0,9678 = 0,4899). \end{cases}$$

In 100 Theilen besteht es daher dem Gewichte nach aus 82,358 Th. Stickstoff und 17,642 Th. Wasserstoff.

Synthese
des
Ammoniaks.

115. Stickstoff und Wasserstoff hat man noch nicht direct verbinden können. Man erhält das Ammoniak durch Zersetzung organischer Substanzen, doch gelingt es auch sehr leicht, es aus Substanzen, welche mit dem organischen Leben in keinem Zusammenhange stehen, darzustellen, am leichtesten, wenn man Zink in eine verdünnte Auflösung von Salpetersäure und Schwefelsäure stellt; sie muß ungefähr 2 p. C. Schwefelsäure enthalten. Die Salpetersäure setzt man in einem solchen Verhältniß hinzu, daß die Entwicklung von Gasblasen aufhört. Es wird alsdann das Wasser und die Salpetersäure zugleich zersetzt, indem der Sauerstoff sich mit dem Zink, und der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak verbindet. In der Flüssigkeit ist folglich schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures

Ammoniak enthalten. Vermittelst Zinn, Eisen und anderer Metalle, findet auf ähnliche Weise eine Bildung von Ammoniak Statt.

116. Bis zu -40° erkaltet, wird das Ammoniak flüssig. Bei $+10^{\circ}$ findet dieses bei einem Druck von $6\frac{1}{2}$ Atmosphären Statt. Am leichtesten erhält man es tropfbar-flüssig, wenn man Ammoniakgas zu Chlorsilber leitet, welches sich damit sogleich verbindet, und diese

Flüssiges
Ammoniak.

Verbindung, welche 15 p. C. Ammoniak enthält, in ein Rohr schüttet, dessen Oeffnung man zu-



bläfst. Erhitzt man das Ende *a*, wo sich das Chlorsilber-ammoniak befindet, so schmilzt dieses bei 38° , kommt ins Kochen, und giebt das Ammoniak ab, welches sich in dem Ende *b*, das man erkaltet, zu einem farblosen, dünnflüssigen Körper von 0,73 spec. Gewicht verdichtet. Läßt man nachher das Rohr eine Zeit lang stehen, so nimmt das Chlorsilber sehr bald das Ammoniak wieder auf, so daß man diesen Versuch, so oft man will, wiederholen kann. Erkaltet man das Ammoniakgas durch verdampfende Kohlensäure, so erhält man, wenn es rein ist, eine feste krystallinische Masse, welche bei -75° schmilzt.

Bringt man in Ammoniakgas, welches über Quecksilber abgesperrt ist, ein wenig Wasser, oder auch ein kleines Stückchen Eis, so wird das Gas sogleich vollständig verschluckt, und das Quecksilber steigt in das Gefäß hinein.

117. Die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit ist Wasser, welches Ammoniakgas absorhirt hat; je niedriger die Temperatur ist, um so mehr Ammoniakgas wird davon aufgenommen. Es enthält eine Flüssigkeit von

Ammoniak
in Wasser
gelöst.

0,8720 spec. Gewicht 32,5 p. C. Ammoniak.

0,9054 - - - 25,37 - - -

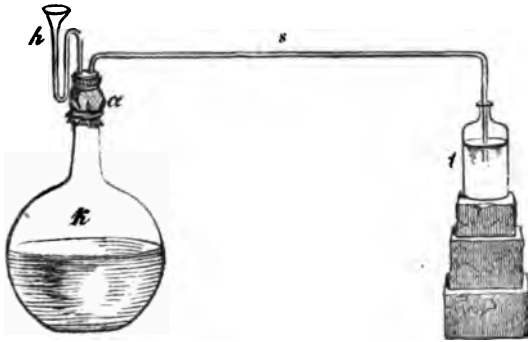
0,968 - - - 7,85 - - -

Erhitzt man die Flüssigkeit, so entweicht Ammoniakgas, indem der Kochpunkt der Flüssigkeit steigt. Ist sie bei

0° gesättigt, so kocht sie bei 10°, und hat sie ein spec. Gewicht von 0,91, so kocht sie bei 45°. Erkaltet man die gesättigte Flüssigkeit langsam bis — 40°, so erstarrt sie zu einer Masse von glänzenden Nadeln.

Darstellung
der Auflösung
im Großen.

118. Am leichtesten erhält man das wässrige Ammoniak, wenn man gleiche Theile Salmiak und ungelöschten Kalk mit einander mengt, und einen Kolben oder Ballon *k*, welchen man so groß nehmen kann, als man



ihn im Handel erhält, damit zur Hälfte füllt. Ueber den Hals des Ballons zieht man den weiteren Theil eines Kautschuckbeutels *a*, welchen man unten aufgeschnitten hat, und in die engere Oeffnung des Beutels steckt man einen Kork mit einem Sicherheitsrohr *h* und einem Ableitungsrohr *s*. Das Ableitungsrohr führt man in die Flasche *t*, worin man das Ammoniak aufbewahren will, und welche bis zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt ist; man muß es bis auf den Boden der Flasche gehen lassen, weil die gesättigte Flüssigkeit leichter ist als Wasser. Auf jedes Pfund Salmiak nimmt man ein und ein viertel Pfund Wasser. Man muß stets mehrere Flaschen bereit halten, weil, wenn man auch die Flasche kalt zu erhalten sucht, dieses bei der raschen Entwicklung und Absorption des Ammoniaks nur unvollständig geschieht; sobald also eine Flasche zu warm wird, vertauscht man sie mit einer erkalteten. Durch den Trichter des Sicherheitsrohres

gießt man von Zeit zu Zeit Wasser in den Ballon; der Kalk verbindet sich darauf mit dem Wasser (er löscht sich), und die dadurch entstehende Wärme bewirkt eine rasche Entwicklung von Ammoniakgas, welches zuerst die Luft aus den Gefäßen austreibt. Entwickelt das zugesetzte Wasser kein Ammoniakgas mehr, so erhitzt man den Ballon, welcher in einer Sandkapelle steht, bis die breiichte Flüssigkeit kocht, und setzt dieses so lange fort, als Ammoniak übergeht. Die Zersetzung geschieht auf diese Weise eben so vollständig und viel leichter, als wenn man Kalkerde und Salmiak ohne Zusatz von Wasser bis zum Schmelzen des Chlorcalciums erhitzt; das Ammoniak selbst ist auch viel reiner, da dem Salmiak stets empyreumatische Substanzen beigemischt sind, welche bei dieser Darstellungsweise nicht mit übergehen. Die rückständige Masse kann man leicht aus dem Ballon herauschaffen, so daß nur durch Unvorsichtigkeit das Gefäß verloren geht. Bei der gewöhnlichen Darstellung des Ammoniaks in den Destillationsblasen erhält man es stets mit Zinnoxid (durch die zinnernen Kühlgeräthschaften) verunreinigt.

119. Die Ammoniakflüssigkeit, welche im gewöhnlichen Leben Ammoniakspiritus genannt wird, hat den Geruch des Gases; sie schmeckt scharf, wie eine schwache Auflösung von Kali; thierische Substanzen werden von derselben wenig angegriffen, nur einige werden davon aufgelöst; auf der Zunge und der Haut zieht sie Blasen.

Auf dieselbe Weise verschafft man sich eine Auflösung von Ammoniak in Alkohol und Aether, wobei man jedoch noch sorgfältiger die Flüssigkeiten kalt erhalten muß.

120. Ob das Ammoniak sich mit einfachen Sub-Verbindungen stanzen verbindet, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt. Leitet man Ammoniakgas zu Jod, so wird es absorbiert, und man erhält eine dunkle Flüssigkeit, $3\text{NH}_3 + 2\text{J}$. Gießt man sie in Wasser, so löst sich Ammoniak, Jod-
des
Ammoniaks
mit Jod,

wasserstoff-Ammoniak und Jod auf, und Jodamid, NH^2J , bleibt ungelöst zurück.

mit Metalloxyden, Mit einigen Metalloxyden, mit dem Quecksilberoxyd, dem Silberoxyd u. s. w., verbindet sich das Ammoniak; am ausgezeichnetsten sind aber die Verbindungen mit den Chlorverbindungen und die mit verschiedenen Salzen. Einige von den Verbindungen des Ammoniaks mit Chlormetallen können sublimirt werden, ohne daß sie sich zersetzen, z. B. das Quecksilberchloridammoniak; andere zerlegen sich schon, der Luft ausgesetzt; andere verbinden sich gar nicht mit dem Ammoniak, z. B. Chlorbarium, während Chlorcalcium und Chlorstrontium sich mit 4 Mal so viel Ammoniak verbinden, als nothwendig ist, um Salmiak mit dem Chlorwasserstoff zu bilden, welchen das Chlor, wenn es sich mit Wasserstoff verbindet, giebt. Auf ähnliche Weise verbindet sich das Ammoniak mit einer großen Anzahl von Salzen, z. B. dem schwefelsauren Silberoxyd. Diese Verbindungen sind denen, welche das Wasser mit denselben oder ähnlichen Substanzen eingeht, zu vergleichen. Sie werden bei den Metallen angeführt werden.

Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelkohlenstoff, wenn man trocknes Ammoniakgas damit in Berührung bringt; mit dem letztern zu einer festen Verbindung, die sich verflüchtigen läßt.

mit Säuren und Wasser, 121. Mit Säuren verbindet es sich, wenn Wasser gegenwärtig ist, zu Salzen, welche den Kalisalzen am meisten gleichen, in denen aber nicht Ammoniak, sondern eine Verbindung von Ammoniak und Wasser enthalten und als Basis anzusehen ist. Diese Basis steht an Verwandtschaft der Magnesia gleich und ist schwächer als Kalkerde. Durch Kochen werden die Ammoniaksalze zersetzt, indem in dem entweichenden Wasserdampf Ammoniak verdampft. Von starken Säuren, z. B. Schwefelsäure, wird selbst durch langes Kochen nur wenig, von schwachen, z. B. von Benzoësäure, sehr bald viel abgeschieden.

Fehlt das Wasser, wenn man z. B. wasserfreie Schwefelsäure und Ammoniakgas auf einander einwirken läßt, so entstehen bei einigen Säuren Verbindungen, in denen weder das Ammoniak, noch die Säuren sich wie in den gewöhnlichen Salzen verhalten. Mit einigen Säuren kann man das Ammoniak auf indirectem Wege so verbinden, daß eine Proportion Wasser austritt, wodurch die Amide, die gleich nachher erwähnt werden sollen, gebildet werden. mit wasserfreier Säure.
Die Amide.

Mit dem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff u. s. w. verbindet es sich unmittelbar, gerade so wie es sich mit Wasser verbindet, wenn es sich mit sauerstoffhaltigen Säuren zu Salzen vereinigt; da nun das Wasser selbst in dieselbe Klasse mit dem Chlorwasserstoff gehört, so sind die Verbindungen des Ammoniaks mit dem Chlorwasserstoff u. s. w. dem Ammoniakhydrat (Ammoniumoxyd) analog zusammengesetzt, und so wie dieses dem Kaliumoxyd entspricht, so entspricht die Verbindung des Chlorwasserstoffs mit dem Ammoniak dem Chlorkalium.

Ammoniak und Schwefelchlorid.

122. Läßt man Schwefelchlorid und Ammoniakgas auf einander einwirken, so erhält man zwei Verbindungen: beim Ueberschuß von Schwefelchlorid einen flockigen, rothbraunen Körper, welcher in Alkohol und Aether löslich ist, und aus 1 Atom Schwefelchlorid, $S\text{Cl}_2$, und 1 Atom Ammoniak, 2NH_3 , besteht, und bei einem Ueberschuß von Ammoniak ein citronengelbes Pulver. $S\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3$. Das letztere enthält bei derselben Menge Schwefelchlorid doppelt so viel Ammoniak, als die erste Verbindung; erhitzt oder mit Wasser in Berührung gebracht, werden beide zersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Schwefelchlorid aus diesen Verbindungen ausgetrieben. Der citronengelbe Körper giebt mit Wasser Chlorwasserstoff-Ammoniak und unterschweflichtsaures Ammoniak, welche sich im Wasser auflösen, und Schwefelstickstoff und Schwefel, welche ungelöst zurückbleiben. Diesen Rück-

Schwefelstickstoff,
 $S^2 N$.

stand wäscht man zuerst mit Wasser aus und digerirt ihn darauf zu wiederholten Malen mit Aether, welcher den Schwefel auflöst, indem Schwefelstickstoff rein zurückbleibt.

Der Schwefelstickstoff ist gelb; erhält man ihn mit grüner Farbe, so wird er bei 100° gelb. Bei 140° zersetzt er sich ruhig in Stickstoff und Schwefel; rasch erhitzt, detonirt er heftig. Er löst sich etwas in kochendem Aether auf; beim Erkalten der Auflösung sondert er sich krystallinisch daraus ab. Mit Wasser zersetzt er sich, ohne einen Rückstand zu lassen, in unterschweflichte Säure und Ammoniak; durch Wärme kann man diese Zersetzung beschleunigen. Aus der Bestimmung des Stickstoffgehalts und aus seiner Zersetzung mit Wasser findet man, dass er aus 3 Atomen Schwefel und 2 Atomen Stickstoff besteht.

Mit Schwefelchlorür verbindet sich das Ammoniak gleichfalls; die pulverförmige, dunkelrothe Verbindung zersetzt sich mit Wasser, indem Schwefel zurückbleibt.

Ammoniak und Phosphorchlorid.

Ammoniak und Phosphorchlorid. $P\ 3Cl\ 2N\ 4H$. 123. Lässt man trockenes Ammoniakgas auf Phosphorchlorid einwirken, so erhält man einen weissen Körper, $P\ 3Cl\ 2N\ 4H$, indem Chlorwasserstoff theils frei, theils mit Ammoniak verbunden sich entwickelt; ein Theil Chlorwasserstoff-Ammoniak (Salmiak) bleibt bei dem weissen Körper zurück und kann, ohne ihn zu zersetzen, weder durch Hitze noch durch Wasser davon getrennt werden, $P\ 5Cl\ 4N\ 12H\ (4.N\ 3H) = P\ 3Cl\ 2N\ 4H\ \text{und}\ 2N\ 6H\ 2H\ 2Cl$. Rührt man den weissen Körper mit Wasser an und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus, so bleibt ein weisses $P\ 2O\ 2N\ 3H$ Pulver zurück, $P\ 2O\ 2N\ 3H$, welches erhitzt, Wasserdämpfen ausgesetzt, sich in Phosphorsäure und Ammoniak zerlegt, $P\ 2O\ 2N\ 3H\ \text{und}\ 3H\ 3O\ (3H) = P\ 5O\ \text{und}\ 2N\ 6H$

($2.N3H$); geschmolzen mit Kalihydrat, KH , giebt es dieselben Producte; eine Kalilösung wirkt nicht darauf ein. Erhitzt man das weisse Pulver bis zum dunklen Rothglühen, so entweicht Ammoniak und ein in Wasser unlösliches und geschmackloses weisses Pulver, $P2ON$, bleibt zurück, welches, wie die früheren, mit Wasserdämpfen und Kalihydrat Phosphorsäure und Ammoniak giebt, $P2ON$ und $3.H=P5O$ und $N3H$.

124. Erhitzt man den weissen Körper, der sich durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorchlorid bildet, so entweichen Salmiak, Wasserstoff, Phosphor und Ammoniak. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis keine weitere Entwicklung von Salmiak bemerkbar ist, so erhält man ein weisses lockeres Pulver, welches weder bei einer starken Rothglühhitze schmilzt, noch sich verflüchtigt; 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 aber 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 dafs sich eine Spur Wasser bildet. Zwei Untersuchungen dieses Körpers sind vorhanden, die Vertrauen verdienen, nach der einen ist er ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil aus $PH2N$ besteht, nach der andern ist er Phosphorstickstoff, $P2N$. Man erhält ihn am leichtesten wenn man zum Quecksilberchloridamid, $HgCl + HgN2H$, (s. B. 2. Quecksilber), das man in einem Kolben erhitzt, so lange Phosphor in Stücken hinzusetzt, als dieser noch darauf einwirkt, und dann die Masse zum Glühen erhitzt.

$P2N$
oder
 $PH2N$.

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

Chlor,
Phosphor
und
Stickstoff.

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.

Darstellung 126. Füllt man eine kleine Glocke mit einer Auf-
des lösung von Salmiak, oder von einem anderen Ammoniak-
Chlorstick- lösung von Salmiak, stellt sie in eine Schaale, die dieselbe Auflösung
stoffs. enthält, und läßt unter die Glocke Chlorgas treten, so wird das Chlorgas absorhirt; die Flüssigkeit erscheint gelb gefärbt, und auf der Oberfläche derselben unter 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. Durch das Chlor wird das Ammoniak des Salmiaks (Chlorwasserstoff-Ammoniaks) zersetzt; 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 freigewordenen 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 spec. Gewicht ist nämlich 1,653.

127. 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, daß 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 größeren 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 heißen Eisendraht berührt; durch die dadurch entstehende Explosion wird das Wasser umhergeschleudert 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, daß die Zersetzung durch die unbedeutendsten Umstände veranlaßt wird. Mit Schwefel, Kohle, mit Metallen, mit Alkohol, Harz, Zucker, Wachs, Fett in Berührung gebracht, explodirt er nicht; mit Baumöl, Terpentin, 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.

Zersetzung
des
Chlorstick-
stoffs.

Ammoniak und Jodchlorür.

128. Kocht man ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure mit einem Ueberschuß von

Ammoniak
und
Jodchlorür.

Jod, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, deren Chlor sich mit dem Jod vereinigt und eine braune Auflösung, welche Jodchlorür enthält, bildet.

NH₂J.

Setzt man zu dieser Auflösung Ammoniak hinzu, so fällt ein brauner Körper, NH₂J, 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. Diese Methode ist viel leichter und weniger gefährlich; als wenn man Jod mit Ammoniak übergießt; es wird alsdann gleichfalls ein Theil des Ammoniaks zersetzt, indem jodwasserstoffsäures Ammoniak und dieser Körper gebildet werden.

Der braune Körper zerlegt, mit einer Lösung von schweflichtsäurem Ammoniak oder arsenichter Säure übergossen, das Wasser, indem sich Jodwasserstoff und Schwefelsäure oder Arseniksäure bildet, und aus der Menge der letzteren hat man seine Zusammensetzung gefunden und besonders den Wasserstoff desselben bestimmen können; da der braune Körper sich durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodchlorür bildet, so muß dieses aus gleichen Atomen Chlor und Jod bestehen, JCl, denn $2J2Cl$ und $N3H=NH2J$ und $2H2Cl$.

Kiesel.

Vorkommen
und

129. 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 beigemischt 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, daß 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 Kieselwasser genannt wird, mit Kali sättigt. Die gebildete Verbindung, die nur 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 $\frac{5}{8}$ bis $\frac{6}{8}$ Theilen Natrium (oder Kalium), indem man das Glasrohr gelinde erwärmt bis das Natrium schmilzt, und das Gemenge mit einem eisernen Draht umrührt. Das Gemenge wird dann über einer Spirituslampe erhitzt, und ehe das Glas noch roth glüht, fängt es im Innern des Rohres an stark zu glühen. Das Natrium verbindet sich mit dem Fluor des Kiesels, und der freigewordene Kiesel mit einem Antheil Natrium. Bringt man das Gemenge, welches aus Fluorkalium, Fluornatrium, Kieselnatrium und aus etwas unzersetztem Fluorkieselkalium besteht, in kaltes Wasser, so entwickelt sich Wasserstoff, denn das Kieselnatrium wird zersetzt, Kiesel wird ausgeschieden, und Natron durch Zersetzen des Wassers gebildet; das Wasser

Darstellung
des Kiesels.



reagirt davon alkalisch. Bringt man das Unlösliche auf ein Filtrum und wäscht es mit warmem Wasser aus, so bewirkt die Verwandtschaft des freien Natrons 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 noch das unzersetzte Kieselfluorkalium, welches sauer reagirt, auflöst. Das Auswaschen setzt man so lange fort, bis das Wasser nichts mehr auflöst.

Eigenschaften
des Kiesels.

130. Der Kiesel, den man auf diese Weise rein erhält, ist ein dunkelbraunes Pulver, welches stark abfärbt; erhitzt man ihn beim Zutritt der Luft, so wird nur $\frac{1}{3}$, im Sauerstoff sogar nicht mehr als $\frac{2}{3}$ vom Kiesel verbrannt, weil die Kieselerde, die sich bildet, das Uebrige einhüllt, welches, einmal erhitzt, nicht mehr an der Luft brennt. Den Kiesel kann man ohne vielen Verlust in einem kleinen Platintiegel, 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; in dünnen Schichten, welche man erhält, wenn man Kalium in Glasgefäßen bis zum Verflüchtigen erhitzt, ist er mit brauner Farbe durchsichtig.

Verbindungen
des Kiesels
mit
Sauerstoff,

131. 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 sich bildet, 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 Sauerstoff-

gase nicht mehr entzündlich, vor der Löthrohrflamme 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, wenn man wenig kohlen-saures Kali genommen hat, entsteht ein lebhaftes Glühen, 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. Aufser der Kieselsäure kennt man keine andere Verbindung des Kiesels mit dem Sauerstoff; aus den Verbindungen der Kieselsäure mit Basen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß in der Kieselsäure drei Atome Sauerstoff enthalten sind; darnach würde das Verbindungsverhältniß des Kiesels 277,78 betragen.

Erhitzt man Kiesel in gasförmigem Schwefel, so verbindet er sich damit unter Feuererscheinungen und bil-

det, wenn die Verbindung vollständig erfolgte, eine weiße Masse, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, sich ohne Rückstand darin auflöst, dabei aber das Wasser zersetzt; der Wasserstoff des Wassers verbindet sich nämlich 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, Läßt man Chlorgas über Kiesel in einer kleinen Kugel (ungefähr wie beim Chlorschwefel (S. 81. §. 88.) 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. Er wird bei -20° noch nicht fest und kocht bei 50° . Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt er es sogleich, und Chlorwasserstoff und Kieselsäure, welche sich als Gallerte absondert, wer-

den gebildet. Der Chlorkiesel enthält also (s. §. 99.) 82,7 p. C. Chlor. Das spec. Gewicht des gasförmigen Chlorkiesels beträgt 5,9; 1 Maafs des Gases enthält demnach 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 spec. Gewicht des gasförmigen Fluorkiesels beträgt 3,6, und 1 Maafs Fluorkiesel enthält eben so viel Kiesel, als 1 Maafs Chlorkiesel.

Bromkiesel erhält man auf dieselbe Weise wie Bromkiesel. Chlorkiesel; durch Destillation mit Quecksilber gereinigt, bildet er eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Schwefelsäure ist, und die bei ungefähr -14° erstarrt, und zwischen 148° bis 150° kocht.

Der Kiesel verbindet sich mit verschiedenen Metal-Kieselmetalle. len, insbesondere mit Platin und Eisen, aber nur in dem Augenblicke, wenn er aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird.

Si = 277,78.

Bor.

132. Das Bor kommt in der Natur nur mit Sauerstoff verbunden als Borsäure vor, die ausführlicher bei den Säuren abgehandelt werden wird; sie hat ihren Namen von dem Borax, welcher aus Borsäure und Natron besteht, erhalten.

Vorkommen
und
Darstellung
des Bors.

Aus der Borsäure selbst kann man zwar das Bor gewinnen, wenn man sie, um sie wasserfrei zu erhalten, schmilzt, pulvert, mit Kalium oder Natrium 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 darstellt, wie den Kiesel. Man wendet dazu eine Verbindung von Fluorbor und Fluorka-

lium 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, daß man gleiche Theile Fluorborkalium 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 einer Salmiakauflösung dagegen nicht; mit Alkohol wäscht man nachher das Salmiak weg.

Eigenschaften
des Bors.

133. Das Bor erhält man, so bereitet, als ein dunkelbraunes Pulver, mit einem Stich in's Grüne; im luftleeren Raume, oder in Gasen, die sich nicht damit verbinden, bis zum Rothglühen erhitzt, sintert (schrumpft) es zusammen und bekommt eine intensivere Farbe, erleidet aber keine weitere Veränderung. In atmosphärischer

Verbindungen
des Bors mit
Sauerstoff,

Luft oder im Sauerstoffgase erhitzt, 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.

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; ein Maafs desselben enthält demnach $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlor.

Fluorcalcium (Flussspath), mit Borsäure geglüht, bildet borsauren Kalk und Fluorbor, welches eine Säure ist, und deswegen erst bei den Säuren abgehandelt werden wird. Das spec. Gewicht des Fluorbors beträgt 2,306, und 1 Maafs Fluorbor enthält eben so viel Bor, als 1 Maafs Chlorbor. mit Fluor.

Ein Maafs Fluorbor verbindet sich mit einem Maafs Ammoniakgas, wenn man beide zusammenleitet, zu einem festen Körper, welcher sich unzersetzt sublimiren läßt, mit zwei Maafs und drei Maafs zu flüssigen Verbindungen. Auch mit Chlorbor, Chlorkiesel und Fluorkiesel verbindet sich das Ammoniak; mit Wasser in Berührung gebracht, werden diese Verbindungen zersetzt.

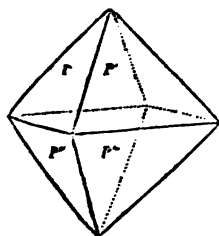
Das Verbindungsverhältnifs des Bors ist durch die Untersuchung des borsauren Natrons (s. B. I. Abth. 2. §. 143.) bestimmt worden; aus der Zusammensetzung der borsauren Salze und des weinsteinsauren Borsäure-Kali folgt, dafs die Borsäure 3 At. Sauerstoff und höchst wahrscheinlich ein Doppelatom Bor enthält.

$$B = 136,20.$$

Kohlenstoff.

134. Der Kohlenstoff kommt ganz rein in der Natur vor, als Diamant; man findet ihn in Golkonda, Vi-

Krystallform.



sapour und in Brasilien. Er kommt selten in Octaëdern mit ebenen Flächen vor (ein Octaëder ist ein von acht ähnlichen, gleichseitigen Dreiecken P begrenzter Körper). Gewöhnlich ist er durch eine große Anzahl gekrümmter Flächen begrenzt, die secundäre Flächen des Octaëders sind; doch ist er

arten 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.

139. 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.

Graphit.

Die so krystallisirte Kohle nennt man Graphit; sie ist vollkommen undurchsichtig, weich anzufühlen, hat metallischen Glanz und ein spec. Gewicht von ungefähr 2,5. Es ist dieselbe Substanz, die im Urgebirge vorkommt,

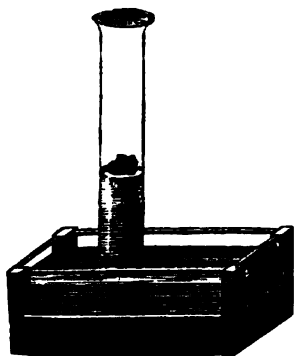
also in den Theilen der Erdrinde, welche einst durch eine hohe Temperatur flüssig waren. Am reinsten findet sie sich in Borrowdale; man macht daraus die Bleistifte. Ausser dieser Substanz kommt noch eine fast reine Kohle in der Natur vor, welche ohne Flamme und Geruch brennt, und unter dem Namen Kohlenblende 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, nämlich aus den Versuchen 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.

140. Da die Kohle nicht schmilzt, so kann man sie auf verschiedene Weise in einem sehr porösen, oder in einem sehr fein vertheilten Zustande erhalten, und sie daher vorzugsweise zu Versuchen, bei welchen man durch eine große Oberfläche wirken will, anwenden. In der Holzkohle erkennt man unter dem Mikroskop ganz deutlich und unverändert die Zellen und Gefäße des frischen

Holzes, wenn man dünne Querschnitte zu einem sehr dünnen Blättchen abschleift; die Oberfläche dieser Zellen und Gefäße beträgt z. B. für 1 Cubik-Zoll Kohle mehr als 100 Quadratfufs. Hat man durch Glühen die darin enthaltene Luft ausgetrieben, und löscht die Kohle unter Quecksilber aus, damit sie nicht von Neuem Luft aufnehmen kann, und läßt sie



I.

dann in einen Cylinder, worin eine Luftart enthalten ist, treten, so wird, nach der Natur der Luftart, eine verschiedene Quantität davon absorbirt werden. 1 Maafs Buchsbaumkohle absorbirt z. B. 35 Maafs Kohlensäuregas; Fichtenkohle, welche grössere Zellen und Gefässe hat, also eine geringere Oberfläche als die Buchsbaumkohle darbietet, ungefähr die Hälfte von dem, was diese absorbirt. Auf dieselbe Weise verhält sich die Kohle zu Farbestoffen oder zu riechenden Stoffen, welche in Wasser oder anderen Flüssigkeiten aufgelöst sind; schüttelt man rothen Wein nur eine kurze Zeit mit Kohle, so wird er vollkommen entfärbt; läßt man fuselöhlhaltigen Brantwein eine Zeit lang mit Kohle stehen, so verliert er den unangenehmen Geruch und Geschmack des Fuselöls. Diese Eigenschaften besitzt nicht die Kohle allein, sondern auch andere poröse Körper, und da sie von der Anziehung der Oberfläche herrühren, so werden sie in dem physikalischen Theile dieses Lehrbuchs weitläufig abgehandelt werden.

Verbrennen
der Holzkohle
im Sauerstoffgase.

141. 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 an stark zu brennen, indem sie sich mit einer kleinen Flamme umgibt. Die Flamme rührt daher, daß 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 bleiben vollkommen farblos. Die leichten Kohlenarten verbrennen schon,



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 eines starken Luftzuges 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, befestigt auf ein Stück a eines irdenen Pfeifenstiels den Diamant mit etwas Gyps, und den Pfeifenstiel steckt man auf das eine, unten umgebogene Ende eines Drahtes. Den Diamant erhitzt man vor dem Sauerstoffgebläse mit einer Spirituslampe, gerade so, wie man das Platin damit zum Schmelzen erhitzt (p. 13.), und bringt ihn, sobald er angezündet ist, recht schnell in die Flasche mit Sauerstoffgas; er fährt alsdann fort zu brennen und verschwindet vollkommen.



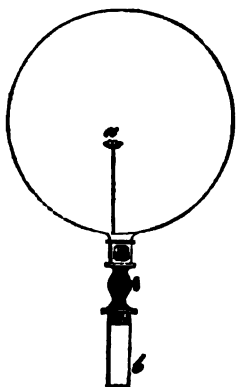
Gießt man Kalkwasser (eine Auflösung von Kalkerde in Wasser) in hinreichender Menge in die Flasche, so erhält man einen starken weissen Niederschlag, welcher kohlensaure Kalkerde ist; die Kohlensäure ist durch die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Diamant ge-

bildet worden.

142. 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 a 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

Zusammensetzung der Kohlensäure.

Sauerstoff geschoben 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 fort-



fährt zu brennen; die Kugel läßt man alsdann bis zu der Temperatur erkalten, welche sie beim Beginn des Versuchs hatte. Wird nun an den Hahn ein Glasrohr angeschoben, das man in Quecksilber etwa bis *b* stellt, und dieser 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 herunter-

gedrückt 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 spec. Gewicht der Kohlensäure kennt, so braucht man nur das spec. Gewicht des Sauerstoffs davon abzuziehen, um zu bestimmen, wie viel Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff vereinigt hat.

Das spec. Gewicht der Kohlensäure beträgt nach den genauesten Bestimmungen 1,5204 und da in einem Maasse gasförmiger Kohlensäure ein Maass Sauerstoffgas enthalten ist, so bestehen 1,5204 Th. Kohlensäure darnach aus 0,4147 Kohlenstoff (1,5204 — 1,1057) und 1,1057 Sauerstoff oder 100 Th. aus 27,275 Kohlenstoff und 72,725 Sauerstoff; die Zusammensetzung der Kohlensäure läßt sich jedoch genauer durch die Untersuchung des Benzins und Naphthalins bestimmen.

Hypothese über das spec. Gewicht 143. Für die Betrachtung der Zusammensetzung verschiedener kohlenstoffhaltiger Verbindungen ist es sehr

bequem, den Kohlenstoff als Gas, dem Maafse nach an- des Kohlen-
 geben zu können. Da der Kohlenstoff aber bei keiner stoffgases.
 Temperatur flüchtig ist, so kann das Gewicht des gasför-
 migen 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 ver-
 bindet, dabei keine Verdichtung Statt findet. Im Stick-
 stoffoxyd ist 1 Maafs Sauerstoffgas mit 1 Maafs Stickstoff-
 gas so verbunden, dafs sie 2 Maafs Stickstoffoxyd bilden.
 Ein Maafs Chlorgas und 1 Maafs Wasserstoffgas geben
 2 Maafs Chlorwasserstoffgas; dagegen sind im Stickstoff-
 oxydul 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 Sauerstoff-
 gas 1 Maafs Wassergas. Ein Maafs Sauerstoffgas ver-
 bindet 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 Stickstoffoxydulgase und dem Wasser-
 gase, und das Kohlenoxydgas dem Stickstoffoxydgase ana-
 log, so enthält ein Maafs Kohlensäure $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlen-
 stoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas, und 1 Maafs Kohlen-
 oxydgas $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoff-
 gas; demnach würde das spec. Gewicht des Kohlenstoffga-
 ses, wenn das der Kohlensäure 1,5204 ist, 0,8294 (2.0,4147)
 betragen; berechnet man aber das spec. Gewicht der Koh-
 lensäure aus dem Verbindungsverhältnifs des Kohlen-
 stoffs (=75), so beträgt es 1,52035 $\left(\frac{1,1057 \cdot 275}{2 \cdot 100}\right)$ und
 das des gasförmigen Kohlenstoffs 0,8293.

Die Kohlensäure, das Kohlenoxydgas und die ande-

ren Verbindungen der Kohle mit dem Sauerstoff werden bei den Säuren abgehandelt werden.

An Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft, bei einer erhöhten Temperatur, die Kohle fast alle anderen 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.

Die Kohle verbindet sich mit dem Schwefel, dem Chlor, 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.

Verbindungen
des Kohlen-
stoffs mit
Wasserstoff
und
Sauerstoff.

144. 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 Zusammen-

setzung, Bildung und Zersetzung anbeht, zusammengehören, so werde ich zuerst die Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und darauf die künstlichen und natürlichen Verbindungen derselben anführen; auf diese werde ich mehrere, für die Chemie wichtige Stickstoffverbindungen, welche sich daran anschließen, folgen lassen.

Das Verbindungsverhältniß des Kohlenstoffs hat man nach sehr verschiedenen Methoden zu ermitteln versucht (s. B. I. §. 733). Am genauesten findet man es durch die Untersuchung des Naphthalins und Benzins; die zuverlässigsten Beobachtungen haben so nahe die Zahl 75 gegeben, daß man diese als die richtige annehmen darf.

$$C = 75.$$

Die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs in ihren Verbindungen mit einander.

145. Verbrennt irgend eine Substanz, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, z. B. Oel, Wachs, Holz u. a., so sehen wir, daß entweder kein Rückstand bleibt, oder höchst unbedeutend wenig an Asche, welche von fremden Beimengungen herrührt; wir haben zu untersuchen, welche Verbindungen hierbei entstehen, die sich unseren Augen entziehen. Man kann die Substanzen in Glocken, oder in verschlossenen Gefäßen verbrennen, und zeigen, 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. Was sie mehr gewogen hat, als der gefundene Wasserstoff und Kohlenstoff, war Sauerstoff. Direct kann man

Untersuchung der Verbindungen, welche Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, durch Verbrennen im Sauerstoffgase.

den Sauerstoff auch dadurch finden, daß man die Menge Sauerstoffgas, welche zum Verbrennen angewandt wird, dem Maasse nach bestimmt. Ein Maass Sauerstoffgas giebt ein Maass kohlensaures 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 dieser Art der Verbrennung mit Sauerstoffgas große Schwierigkeiten.

durch den allmählichen Verbrennungsproceß, 146. Am besten wendet man, um diese Verbindungen zu oxydiren (verbrennen), Kupferoxyd an. Die festen und flüssigen Körper mengt man damit in einem Glasrohr (Verbrennungsrohr); die gasförmigen, flüssigen und flüchtigen läßt man durch ein solches mit Kupferoxyd gefülltes Rohr streichen. Erhitzt man das Kupferoxyd bis zur Rothglühhitze, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Kohlenstoff der Substanz zu Kohlensäure, und mit ihrem Wasserstoff zu Wasser. Aus dem Kupferoxyd kann man durch Glühen keinen Sauerstoff austreiben, so daß es nur so viel Sauerstoff abgiebt, als sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff verbindet; bei Substanzen, die schwer zu verbrennen sind und sich nicht leicht mit dem Kupferoxyd innig mengen lassen, leitet man zuletzt noch Sauerstoffgas durch das Rohr. Eine geringe Menge Kohle, z. B. ein Absatz an der innern Wand des Glasrohrs, wird auch von der gasförmigen Kohlensäure weggenommen, die sich damit zu Kohlenoxydgas verbindet, welches sogleich dem Kupferoxyd Sauerstoff entzieht und damit Kohlensäure bildet. Enthält die Verbindung, welche man zur Untersuchung anwenden will, Stickstoff, so wird es als Stickstoffgas ausgeschieden, und durch einen besonderen Versuch bestimmt.

vermittelt des Kupferoxyds.

147. Das Kupferoxyd bereitet man am besten, wenn man reines Kupfer in reiner Salpetersäure auflöst, wodurch man salpetersaures Kupferoxyd erhält, die Auflösung in einer Porcellanschale abdampft, und so weit es die Hitze, welche man im Sandbade erreichen kann, gestattet, das trockene Salz noch in der Schale, unter fortwährendem Umrühren, zersetzt; die Oxydation kann man in einer Retorte vornehmen, die man in einem Sandbade so lange erhitzt, als noch Salpetersäure übergeht; drei Viertel der Salpetersäure des salpetersauren Salzes gehen unverändert über, indem sich eine krystallisirte Verbindung von salpetersaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $3\text{CuH} + \text{Cu}\overset{\text{N}}{\text{N}}$, bildet. Man glüht nachher den Rückstand eine halbe Stunde und länger in einem hessischen Tiegel, ohne jedoch das Oxyd, welches zurückbleibt, zu schmelzen. Wenn die Verbindung beim Verbrennen keinen Rückstand zurückläßt, 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.

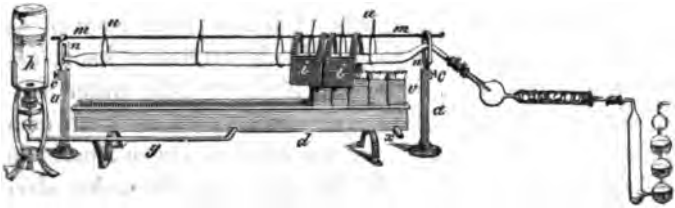
Bereitung
des
Kupferoxyds.

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.

148. Zum Erhitzen des Verbrennungsrohrs wendet man am besten eine Spirituslampe an; sie besteht aus einem $2\frac{1}{2}$ Fufs langen vierkantigen Kasten, welcher $2\frac{1}{4}$ Zoll hoch ist, und inwendig so breit, daß die Dochthülsen, welche $\frac{1}{4}$ Zoll dick sind, bequem hineingehen und zur Hälfte hinausragen; 24 Hülsen reichen hin; in jede steckt man einen doppelten, gewöhnlichen, breiten Docht, wie man ihn zu den Oellampen gebraucht; sie ruhen auf einem zusammengebogenen Eisenblech, welches auf dem Boden der Lampe angelöthet

Das Erhitzen
vermittelt
der
Spiritus-
lampe;

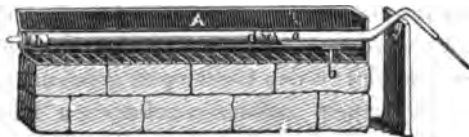
ist. Durch das Rohr *g* wird die Lampe mit Brennspiritus gespeist. Damit der Stand des Spiritus stets derselbe



bleibe, stellt man eine mit Spiritus gefüllte Flasche *h* umgekehrt in das Gestell *a*. Die Flasche ist unten mit einem Kork verschlossen, worin ein Glasrohr, das unten offen ist, steckt. In dem Glasrohr ist etwas über seiner Oeffnung zur Seite ein Loch *b*. Wenn der Spiritus im Trichter so weit sinkt, daß dieses Loch frei wird, so steigt atmosphärische Luft durch das Loch in die Flasche, und es fließt so viel Spiritus heraus, bis das Loch dadurch wieder verschlossen wird. Aus dem Rohre *x*, welches mit einem Kork verschlossen wird, kann man am Schluß einer Operation den zurückgebliebenen Spiritus abfließen lassen. Oben auf den beiden Gestellen *cc* liegt eine Stahlstange, welche die Schornsteine *ii* trägt, und die man hoch und niedrig stellen kann.

vermittelt
Holzkohlen.

149. An Orten, wo der Weingeist theuer ist, kann man einen Ofen *A* aus Eisenblech anwenden; er ist 21 Zoll lang und 3 Zoll hoch; 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



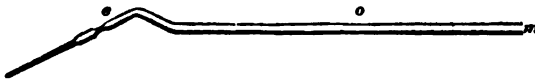


gestellt, und je nachdem man den Zug vermehren will, kann man eiserne Drähte von verschiedener Dike zwischen den Ofen und die Backsteine stecken. Nahe an den beiden Enden des Ofens sind auf zwei kurzen eisernen Stangen zwei Klammern *bb* befestigt; auf diesen ruht ein dicker Flintenlauf, welcher der Länge nach so aufgefieilt 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; auch kann man den starken Flintenlauf weglassen, und das Glasrohr blofs mit dem Eisenblech umgeben. 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 durch nasse Tücher der Flintenlauf, und durch Blasen mit dem Munde das Ende des Verbrennungsrohres erkaltet werden.



150. Man nimmt zur Verbrennung ein starkes Rohr *o* von weißem Glase, welches eine Länge von 24 Zoll bis zur ersten Biegung, und einen innern Durchmesser von $\frac{3}{8}$ 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

Das
Verbren-
nungsrohr.



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 gebogenen Hals des Rohres hineinkommen kann. Um die Spitze leicht absprengen zu können, kann man den Hals bei *e* etwas ausziehen. Zum Ausziehen und Biegen des Rohrs kann man eine Spirituslampe mit starkem Docht und einen kleinen Blasebalg anwenden; um die Hitze zu verstärken, stellt man eine große Kohle vor die Flamme und hält das Rohr zwischen dieser und der glühenden Kohle. Das Glasrohr legt man in ein sehr dünnes, um das Rohr gebogenes Eisenblech. Die Spitze verbindet man mit einem, mit Chlorcalcium gefüllten, Rohr *x*; in das andere Ende *m* steckt man einen Kork mit einem Glasrohre, bringt dieses mit einer Handpumpe *f* in Ver-

Austrocknen
des
Kupferoxyds.



bindung, und pumpt, während man das Rohr durch die Spirituslampe erhitzt, so lange trockne Luft durch das Kupferoxyd, bis sich in dem Zwischenrohre kein Beschlag mehr bildet. Man verschließt die Oeffnung *m* darauf mit einem trocknen Kork und läßt das Rohr erkalten.

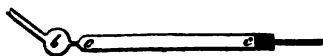
Abwägen
einer
flüssigen
Verbindung.

151. 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 die 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, mittelst 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 sie, da die Ausdehnung derselben größer ist, als die des Glases, dadurch schon bei einer Temperatur von 30° bis 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 nun 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 $1\frac{1}{2}$ Zoll vom Ende entfernt, um das Hineinschlagen der Flamme der Lampe vollständig zu verhüten, wodurch Wasser in das Rohr hineinkommt. Beim Zuschmelzen zieht man das Ende in eine kurze Spitze aus. Durch gelindes Klopfen an die untere Fläche des Rohrs, welches man horizontal hält, bewirkt man, daß oberhalb des Kupferoxyds ein kleiner Kanal für die entweichenden Gasarten sich bildet.

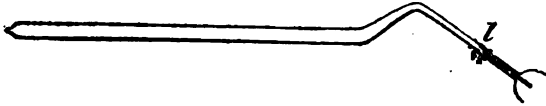
152. Um das gebildete Wasser zu bestimmen, verbindet man mit dem Rohr ein gewogenes Rohr mit Chlorcalcium. An das eine Ende dieses Rohres ist eine Kugel *b* (oder sind zwei Kugeln) angeblasen, und an diese ist ein Rohr *a* angelöthet, welches denselben äußern Umkreis wie das Ende *l* des



Einbringen
der, mit der
Flüssigkeit
gefüllten,
Kugel in
das Rohr.

Bestimmung
des, bei der
Verbrennung
gebildeten,
Wassers,

Verbrennungsrohres hat; man giebt ihm eine solche Länge, was man leicht durch Abbrechen kleiner Stücke erreicht, daß die dünne ausgezogene Spitze des Rohres *l* bis in



die Mitte der Kugel hineingeht. Auf diese Weise kann man mit einem doppelten Kautschuckrohre (s. 3 a.) leicht eine vollkommen luftdichte Verbindung bewerkstelligen, und an das Kautschuckrohr kann keine Spur von Feuchtigkeit kommen. Die Kugel *b* ist leer; in das Rohr *ce* vor der Kugel bringt man ein Wenig Baumwolle hinein, um zu verhüten, daß nicht kleine Stückchen Chlorcalcium in die Kugel fallen. Das übergegangene Wasser kann man, was nothwendig ist, nachher untersuchen, ob es gefärbt ist, ob ein Oeltropfen darauf schwimmt, ob es geruch- und geschmacklos ist. Ist das Wasser nicht rein, oder riecht auch nur die Luft im Chlorcalciumrohr empyreumatisch, so war die Verbrennung unvollkommen, und der Versuch ist zu verwerfen. Das andere Ende des Chlorcalciumrohres verschließt man mit einem Kork, worin ein Glasrohr steckt; über den Kork läßt man Siegellack fließen, damit auch dieses Ende vollkommen luftdicht schließt, und der Kork nicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen oder daran abgeben kann.

der
Kohlensäure.

153. An das Chlorcalciumrohr befestigt man mit einem Kautschuckrohre das Gefäß *y* mit einer Kaliumlösung. Die Kugeln sind unter einander, und die untere mit dem Glasrohre durch Capillarröhren, welche dick im Glase sind, damit der Apparat nicht leicht zerbricht, verbunden; der Inhalt der Kugeln ist eben so groß, wie der des Rohres. Die Kaliumlösung, welche man anwendet, um die Kohlensäure damit zu verbinden, bereitet man sich, indem man 1 Theil geschmolzenes Kalihydrat in 1 Theil Wasser auflöst; sie hat alsdann ein spec. Gewicht

von ungefähr 1,836. Man bringt so viel davon in das Gefäß hinein, als in die drei untersten Kugeln hineingeht, indem man die eine Spitze in die Kaliauflösung taucht, und durch die andere sie durch Saugen in das Gefäß hineinzieht; man trocknet die Spitzen darauf innen und auswendig gut mit Papier ab. Um vollkommen sicher zu sein, daß die Luft, welche aus dem Apparat entweicht, keine Kohlensäure und kein Wassergas fortführt,

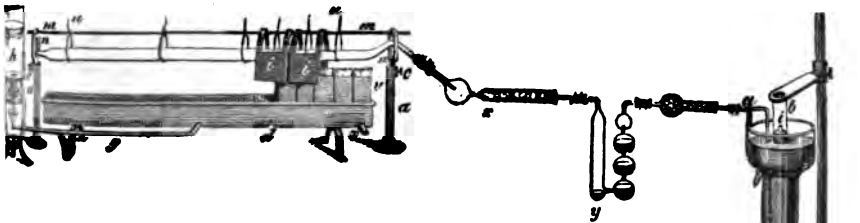


verbindet man mit dem Gefäß *y* noch ein Rohr, welches man mit kleinen Stücken Kalihydrat gefüllt hat.

An dieses Rohr befestigt man mit einem Kautschuckrohre ein gebogenes Rohr *a*, welches in den Cylinder *b* hineingeht, der nach einem bestimmten Maasse getheilt ist und in Quecksilber steht.

154. Ehe man das Rohr *a* mit dem Kaliapparate verbindet, drückt man den Cylinder so tief ins Quecksilber hinunter, daß das eine Ende *i* des Rohres, welches $1\frac{1}{2}$ Zoll aus dem Quecksilber herausragt, den Cylinder oben berührt. Nachdem man den Kaliapparat, vermittelt eines Kautschuckrohres, mit dem Rohre *a* verbun-

Verdünnter
Raum im
Verbren-
nungsrohre.



den hat, läßt man den Cylinder, indem man das Holz, welches ihn hinunterdrückt, höher stellt, so hoch in die Höhe steigen, daß das Quecksilber innerhalb desselben $1\frac{1}{2}$ Zoll höher als außerhalb steht, also fast im gleichen Niveau mit dem Ende *i* des Rohres; dadurch entsteht im ganzen Apparat eine Verdünnung der Luft, so daß, 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 Kalianflösung, so ist zwischen dem Kaliapparat und dem Chlorcalciumrohr, oder zwischen diesem und dem Verbrennungsrohre, die Verbindung nicht luftdicht; steigen keine Blasen durch den Kaliapparat, so ist der Fehler zwischen dem Rohre *a* und dem Kaliapparate. Den Kaliapparat stellt man ein Wenig geneigt, indem man den unteren Theil nach vorne hebt, damit die Blasen in jeder Kugel etwas verweilen.



Die
Verbrennung.

155. Unter die vordere Hälfte des Verbrennungsrohres stellt man, unter vorsichtigem Anwärmen, die angezündeten Dochte, einen nach dem anderen, und wenn das Kupferoxyd vollkommen roth glüht, nähert man dem Orte, wo die Kugel liegt, von Zeit zu Zeit eine brennende Spirituslampe, so daß dort das Glas ganz allmählig etwas erwärmt wird; die Kugel zerspringt alsdann in der Mitte, und die Flüssigkeit wird vom Kupferoxyd eingesogen. Dies Zerspringen gelingt sehr leicht und ohne daß im Mindesten eine störende, rasche Ausdehnung der Luft im Apparate zu befürchten ist *). Die Flüssigkeit wird, so wie die Hitze, durch neue eingesetzte Dochte, 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 liegt, daß es nur den Gasarten den Durchgang noch verstattet, giebt seinen Sauerstoff ab, und Wassergas und Kohlensäure werden ge-

*) Sollte der Fall eintreten, daß nicht die Mitte, sondern die Spitze des Rohres aufgesprengt wurde, so treibt man die Flüssigkeit, indem man an der, dieser Spitze entgegengesetzten Seite, das Rohr erhitzt, aus derselben heraus.

bildet. Das Wassergas verdichtet sich bei l , und fließt von dort in die Kugel hinunter, worin es sich ansammelt. Damit das Kautschuckrohr bei l nicht durch die Hitze verändert wird, stellt man einen kleinen Schirm vor die Lampen; sollte sich etwas Feuchtigkeit im Rohre vor dem Schirm ansetzen, so kann man sie leicht durch vorsichtiges Erwärmen mit einer Spirituslampe weiter treiben.

Es giebt nur sehr wenige flüchtige Körper, welche man nicht auf die angeführte Weise in das Verbrennungsrohr hineinbringen kann. 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 zu schmelzen; andere, z. B. Stearinsäure oder Wachs kann man in Stängelchen hineinschieben. Nachdem das Rohr zugeschmolzen ist, schmilzt man diese Substanzen, verbreitet sie im Rohre, indem man es nach vorn neigt, und dann überschüttet man sie mit Kupferoxyd, indem man das Rohr nach hinten neigt.

156. 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 absorbiert wird. In dem Verhältnisse, wie Luft in den Cylinder b hineintritt und das Quecksilber fällt, hebt man diesen, 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 dieses 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. Findet eine sehr rasche Absorption im Rohre y Statt, und geht der Verbrennungsproceß zu langsam von Statten, so tritt die Kaliauflösung ganz in das Rohr y zurück, und dann treten einige Blasen durch die Kaliauflösung zurück; verunglücken kann die Operation dadurch nicht.

Regulirung
der
Verbrennung.

157. Nach der Geschwindigkeit, womit die Blasen von kohlenurem Gase sich entwickeln, leitet man die Operation, indem man den zuletzt eingesetzten Docht ganz allmählig so lange weiter rückt, bis zwischen ihm und dem vorletzten ein Raum, der etwas größer als die Breite eines Dochtes ist, vorhanden ist, dann schiebt man ihn an diesen heran und setzt einen neuen ein; durch ein unbedeutendes Vor- oder Zurückrücken der Dochte kann man die Operation beschleunigen oder verlangsamen. Sollten die Gasblasen zu rasch auf einander folgen, so kann man durch gelindes Blasen das Glasrohr sogleich und ohne Gefahr gehörig erkalten.

Wie man
das Wasser
und die
Kohlensäure
vollständig
gewinnt.

158. Glüht das Rohr seiner ganzen Länge nach und hört die Gasentwicklung ganz auf, so nimmt man die Dochte an dem hinteren Theile des Rohrs weg, so daß das Ende des Verbrennungsrohres ganz frei liegt, bricht die äußerste Spitze ab, sobald die Flüssigkeit in dem Rohre y des Kaliapparates anfängt in die Höhe zu steigen, und schiebt sogleich über das Ende des Rohrs ein Kautschuckrohr, welches schon an einem Rohre mit Kalistücken befestigt ist, so daß die Luft, welche in den Apparat tritt, weder Kohlensäure noch Wassergas enthalten kann. Der ganze Apparat nämlich ist, wenn die Substanz verbrannt ist, mit Kohlensäure und Wassergas gefüllt; diese treten, indem man atmosphärische Luft einströmen läßt, in die vorderen Apparate. Das regelmäßige Einströmen bewirkt man, indem man den Cylinder b 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 in den Cylinder hineingetreten ist, als in den Apparat hineingeht.

159. Man bricht nun zuerst die Verbindung zwischen dem Cylinder und dem Kaliapparat ab, indem man das eine Ende *i* des Rohrs *a* bis unter die Oberfläche des Quecksilbers hinunterdrückt. Nachdem man die Temperatur, den Barometerstand und den Raum, welchen die Luft im Cylinder einnimmt, bestimmt hat, bringt man ein Stückchen angefeuchtetes Kalihydrat hinein, womit man sie eine Zeit lang stehen läßt, und sieht nachher nach, ob das Kali etwas von der Gasart absorbirt hat, indem man dabei auf die Veränderung der Temperatur und des Barometerdrucks Rücksicht nehmen muß. Man überzeugt sich auf diese Weise, ob alle Kohlensäure von der Kalialösung und dem Kali absorbirt worden ist; da noch nie der Fall vorgekommen ist, daß dieses nicht vollständig erfolgt war, so kann man diese Prüfung unterlassen.

Beweis, daß die Kohlensäure vollständig absorbirt ist.

160. Was der Kaliapparat an Gewicht zugenommen hat, ist Kohlensäure, die 27,275 p. C. oder $\frac{3}{11}$ Kohlenstoff (p. 122.) enthält.

Abwägung der Kohlensäure,

161. 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 wägt hierauf den Apparat mit der Spitze, trocknet sie darauf, wägt sie wieder und zieht ihr Gewicht von dem erhaltenen ab; was das Chlorcalciumrohr nun mehr wiegt als vorher, ist Wasser, welches 11,11 p. C. oder $\frac{1}{9}$ Wasserstoff (p. 33.) enthält.

des Wassers.

Was Wasserstoff und Kohlenstoff zusammen weniger wiegen, als die angewandte Substanz, ist Sauerstoff.

162. Als Beispiel will ich die Untersuchung des Benzins anführen, welche, wie gleich angeführt werden wird, durch das spec. Gewicht des Benzingases, durch die Zusammensetzung der Benzoësäure, woraus das

Die Analyse des Benzins als Beispiel einer Verbrennung.

Benzin gebildet wird, und durch die Untersuchung der Verbindungen, welche es eingeht, bestätigt wird und von besonderer Wichtigkeit ist, weil man dadurch, so wie durch die Untersuchung des Naphthalins, das Verbindungsverhältniß der Kohle am genauesten bestimmen kann und bestimmt hat.

Die leere Glaskugel wog	= 2,108 Gr.
Die Glaskugel mit Benzin gefüllt	= 2,5325 -
Das Benzin wog also	= 0,4245 Gr.
Der Kaliapparat wog	= 42,366 Gr.
Der Kaliapparat mit der absorbirten Kohlensäure	= 43,7995 -
Die Gewichtszunahme be- trug also	= 1,4335 Gr.
Der Apparat mit den Kali- stücken	= 34,2955 Gr.
Derselbe nach der Ver- brennung	= 34,297 -
Die Gewichtszunahme betrug	= 0,0015 Gr.
Die gebildete Kohlensäure wog demnach	= 1,435 Gr.
100 : 27,27 :: 1,435 : 0,3914 (Kohle).	
Das Chlorcalciumrohr mit der Spitze und dem Wasser wog	= 20,466 Gr.
Die Spitze	= 1,1025 -
Das Chlorcalciumrohr m. d. Wasser also	= 19,3635 Gr.
Das Chlorcalciumrohr wog vor d. Versuch	= 19,06725 -
Das Wasser betrug folglich	= 0,29625 Gr.
100 : 11,11 :: 0,29625 : 0,0329 (Wasserstoff).	

Kohle und Wasserstoff betragen zusammen so viel als die angewandte Substanz $0,3914 + 0,0329 = 0,4243$, sie enthielt also keinen Sauerstoff. Da man aber durch wiederholte Destillation über Kalium sich leicht überzeugen kann, daß sie sauerstofffrei ist, so kann man aus dieser Untersuchung auch die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmen; in 0,4245 Th. Benzin wurden 0,0329 Th. Wasserstoff gefunden; es waren darin also 0,3916 Th. Kohle enthalten und diese gaben 1,435 Th. Kohlensäure,

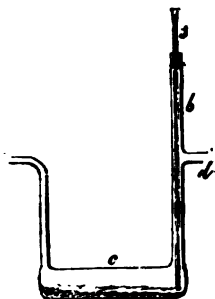
worin also 1,0434 Sauerstoff (1,435—0,3916) enthalten sind. 100 Th. Sauerstoff sind in der Kohlensäure demnach mit 37,53 Th. Koble verbunden, welches, da in der Kohlensäure zwei Atome Sauerstoff und ein Atom Kohlenstoff enthalten sind, für das Verbindungsverhältniß der Koble 75,06 giebt, das, da die zweite Decimalstelle jedoch nicht genau mehr bestimmt werden kann, als 75 anzunehmen ist.

163. Die Untersuchung einer Substanz, welche nicht flüchtig ist, unterscheidet sich von der, einer flüchtigen nur dadurch, daß man sie sich erst trocken verschaffen und dann mit dem Kupferoxyd innig mengen muß. Ist sie eine Säure, so verbindet man sie mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt durch einen besonderen Versuch den Gehalt der Verbindung an Basis.

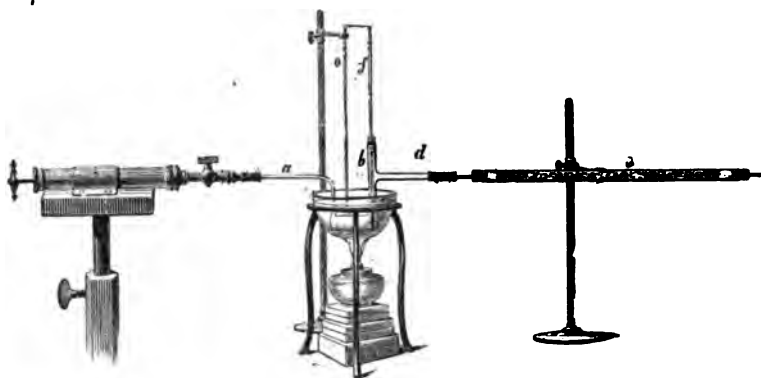
Untersuchung einer nicht flüchtigen Verbindung.

164. Um den Wassergehalt der Substanz oder den ihrer Verbindung zu bestimmen, wägt man einen Apparat *abc*. In das Rohr *c* schüttet man die Substanz und wägt das Ganze, wodurch man das Gewicht der angewandten Substanz erhält. Den Theil *c* 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 von 100° bis 400° kocht, und deren Temperatur sehr langsam steigt, weil zum Steigen der Temperatur eine bestimmte Was-

Bestimmung des Wassergehalts der Verbindung.



sermenge entfernt werden muß. In die Flüssigkeit stellt



man ein Thermometer *o* hinein und in den Apparat ein Thermometer *f*. Das Rohr *d* verbindet man mit einem Chlorcalciumrohr und das Rohr *a* mit einer Handpumpe, welche man in horizontaler Lage auf ein Stativ, das man hoch und niedrig stellen kann, befestigt. Indem man zuerst langsam, fortdauernd trockne Luft durch das Rohr zieht, bis in dem Robre *a* sich kein Anflug von Wasser mehr bildet, und nachher nur von Zeit zu Zeit, damit die Substanz durch den Luftstrom nicht zu stark erkaltet wird, erhält man in kurzer Zeit die Substanz völlig trocken. Das innere Thermometer zeigt die Temperatur an, wobei die Substanz getrocknet ist; sie ist stets um mehrere Grade niedriger als die der Flüssigkeit, und das Thermometer, welches in dieser befindlich ist, dient nur zur Regulirung der Heizung. Man nimmt hierauf die Lampe und die Schale weg, spült das Rohr ab, trocknet es, und knüpft es dann erst los. Nun bestimmt man das Gewicht des Rohrs, und findet so das fortgegangene Wasser.

Abwägen der
Verbindung.

165. In das mit Kupferoxyd gefüllte Glasrohr schüttet man, nachdem man es, wie ich kurz vorher angeführt habe, erhitzt und hat erkalten lassen, aus dem Apparat *c* 0,300 bis 0,600 Gramm hinein und wägt diesen gleich nachher wieder. Wenn man dieses Gewicht von dem abzieht, welches man nach dem Austrocknen erhielt,

Mengung der
Verbindung

so erhält man genau das Gewicht der hineingeschütteten Menge. Die Mengung mit dem Kupferoxyd 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 Kupferoxyds in das Rohr hinein, und zieht ihn langsam, unter fortdauernden kleinen Stößen, aus dem Kupferoxyd heraus; dieses wiederholt man viele Male, und bewirkt dadurch sehr bald eine innige Mengung. Man schmilzt, nachdem man den Draht herausgezogen hat, das Rohr hinten zu, und verfährt dann gerade so, wie ich vorher erwähnt habe, nur mit dem Unterschiede, daß, nachdem man den vorderen Theil des Rohrs in's Glühen gebracht hat, die Spirituslampen nur ganz allmählig vorgerückt werden.

166. Wird die Substanz, wie es z. B. bei dem vegetabilischen Faserstoff, beim Holz, bei der Leinwand, der Fall ist, nur sehr schwierig durch Kupferoxyd verbrannt, weil man sie nicht innig damit mengen kann, so verbindet man das Verbrennungsrohr durch ein Kautschuckrohr mit dem Hals einer Retorte, welcher denselben Durchmesser wie das Rohr hat; in diese Retorte hat man vorher ungefähr 2 Unzen geschmolzenes chloresures Kali und $\frac{1}{2}$ Unze Kupferoxyd hineingeschüttet und so lange erhitzt, bis unter Entwicklung von Sauerstoffgas jede Spur von Feuchtigkeit ausgetrieben worden ist. Während des Verbrennungsprocesses entwickelt man fortdauernd, vermittelt einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, sehr langsam Sauerstoffgas und zwar stets viel weniger als zur Verbrennung nothwendig ist, wodurch Wasser und andere Destillationsproducte in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres geführt werden. Ist der Verbrennungsprocess vollendet, so vermehrt man die Sauerstoffgasentwicklung; das reducirte Kupfer wird alsdann wieder oxydirt und jede Spur von Kohle verbrennt, welches dadurch besonders noch befördert wird, daß durch das Oxydiren des



mit dem
Kupferoxyd.

Anwendung
von
chloresurem
Kali.

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, welches der Fall ist, wenn ungefähr 10 C. Z. in den Cylinder *b* übergegangen sind. Die letzten Mengen Sauerstoffgas läßt man sehr langsam übergehen, damit sie jede Spur von Kohlensäure und Wassergas aus dem Kupferoxyd verdrängen können. Ist die Operation vollendet, so verschließt man die Retorte, indem man in das Kautschuckrohr derselben einen Glasstab steckt und zubindet; es kommt alsdann entweder gar keine oder so wenig Feuchtigkeit in die Retorte hinein, daß man bei einer zweiten Operation nur wenig Sauerstoffgas zu entwickeln nöthig hat, um sicher zu sein, daß sie vollständig entfernt ist; das chloresaurer Kali kann für mehrere Operationen dienen. Durch den Zusatz von Kupferoxyd kann man die Entwicklung des Sauerstoffgases langsam und regelmäßig leiten, und dieses ist frei von Kohlensäure, Stickstoffgas und Wassergas, so daß diese Art der Anwendung desselben dem Ausströmen aus einem Gasbehälter vorzuziehen ist.

In vielen Fällen ist die Anwendung des chloresaurer Kali's jedoch nicht nothwendig; vergleichende Versuche, die mit und ohne chloresaurer Kali angestellt wurden, z. B. bei der Analyse des benzinschwefelsaurer Kupferoxyds, haben genau dasselbe Resultat gegeben. Reductionen finden nämlich nicht allein an den Berührungsflächen, sondern auch noch auf kleine Abstände Statt. Die Art, wie eine Substanz, ehe sie verbrennt, sich zersetzt, ist gleichfalls dabei von Einfluß, in so fern sie, wenn sie z. B. schmilzt, sich in das Kupferoxyd hineinzieht u. s. w.; so muß man selbst flüchtige Körper, z. B. mehrere Fettarten, die nahe bei dem Punkte, bei welchem sie sich verflüchtigen, vom Kupferoxyd zersetzt werden, stets mit Hülfe von Sauerstoff verbrennen, weil häufig ein Tropfen, welcher sich oben im leeren Theile des Rohres ansetzt, auf das Kupferoxyd herunterfließt, und sich so zersetzt,

dafs ein Antheil Kohle beim Kupfer zurückerbleibt. Poröse Substanzen oder solche, welche rasch aus der Luft, nachdem sie getrocknet worden sind, wieder Wasser anziehen, z. B. Pflanzentheile, Bastfasern, Marksubstanz u. s. w., bringt man in ein Glasrohr, welches man an beiden Enden auszieht, trocknet sie vollständig darin aus, und schmilzt beide Enden zu. Das Gewicht der Substanz bestimmt man, indem man das Glasrohr vor dem Einfüllen und nach dem Zuschmelzen wägt. Das Glasrohr schiebt man in das Verbrennungsrohr, zertrümmert es darin, und bewirkt die Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas. Auch andere feste Substanzen, z. B. Verbindungen von vegetabilischen Säuren mit Bleioxyd, kann man auf diese Weise in das Verbrennungsrohr hineinbringen; man hat aber bei solchen Substanzen nicht nöthig, die Enden des Rohres zuzuschmelzen und das Rohr zu zertrümmern.

167. 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 entweder durch Schmelzen mit Kalihydrat, wodurch Ammoniak sich entwickelt (§. 170 a.), oder bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts; werden nämlich in der Mitte der Operation die sich entwickelnden Blasen nicht vollständig von der Kaliauflösung im Apparate *y* absorbirt, und nimmt im Cylinder *b* das Gas fort-dauernd zu, so ist in der Substanz Stickstoff enthalten.

168. Nach einer älteren Methode bestimmt man, in welchem Verhältnifs Stickstoff und Kohlenstoff in der Verbindung enthalten sind, indem man mit dem Chlorcalciumrohre ein gebogenes Rohr verbindet, welches etwas mehr als 28 Zoll gerade heruntergeht, und unter eine, nach einem bestimmten Maafse getheilte Glocke führt. Oben an das Rohr ist ein anderes Glasrohr angelöthet, welches man mit der Handpumpe verbind-

Bestimmung
des Stick-
stoffgehalts
einer
Verbindung.

Ältere,
unsichere
Methode.

det, um den Apparat luftleer zu pumpen; 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 absorbiert, findet man das Verhältniß der Kohlensäure und des Stickstoffs dem Maasse nach, woraus man das Verhältniß des Stickstoffs zum Kohlenstoff, und den Stickstoffgehalt der Substanz berechnet.

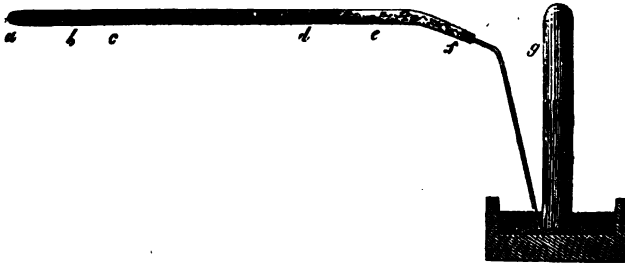
169. Bei allen Substanzen, welche sich, ehe sie auf das Kupferoxyd wirken, zersetzen, was in der Regel der Fall ist, verdichtet sich bei der allmählig fortschreitenden Erhitzung des Apparates ein großer Theil der verflüchtigten Verbindungen im hinteren Ende des Glasrohres, und diese werden erst am Ende der Operation wieder fortgetrieben. 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 Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure verschieden ausfallen. Bei der allmählichen Erwärmung von vorn nach hinten wird in dem Apparate 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 ausgetrieben sind ehe die zurückbleibende Kohle auf das Kupferoxyd einwirkt, dann wird umgekehrt das Gemenge, welches in dem Apparate zurückbleibt, weniger Stickstoff als das in der Glocke enthalten. Dieses ist eine der Ursachen, weswegen die Angaben über den Stickstoffgehalt, welchen man nach dieser Methode bestimmt hat, nicht so zuverlässig sind, wie die der anderen Bestandtheile.

genaue
Bestimmung

170. Den Stickstoffgehalt einer Substanz erhält man sehr genau, wenn man auf den Boden des Verbrennungs-

rohres, welches 2 Fufs Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll inneren Durchmesser hat, etwa 4 bis 5 Gramm reines saures kohlenensaures Natron von *a* bis *b*, darauf Kupferoxyd von *b* bis *c*, dann das Gemenge der stickstoffhaltigen Substanz, welche man genau gewogen hat, mit Kupferoxyd von *c* bis *d*, und darüber wieder Kupferoxyd, gemengt mit Kupferspänen, oder mit porösem, durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff erhaltenen, Kupfer von *d* bis *e* schüttet, und das Rohr alsdann mit einem Entbindungsrohre *f* versieht. Das Kupferoxyd mengt man mit der gewogenen Substanz aufs Innigste in einem Mörser, wobei man natürlich den Zutritt der Luft und ihren Wassergehalt nicht zu fürchten hat, und nachdem man das Gemenge aus dem Mörser in das Rohr geschüttet hat, reibt man den Mörser noch mit Kupferoxyd aus, damit nichts von der Substanz zurückbleibt, und schüttet auch dieses in das Rohr. Das saure koh-

des
Stickstoffs.

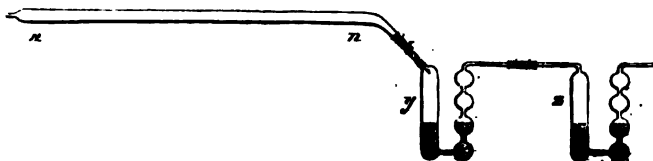


lensaure Natron wird so lange erhitzt, bis die Hälfte davon zersetzt ist; durch die Kohlensäure ist alsdann die Luft aus dem Apparate herausgetrieben. Man überzeugt sich, daß dieses hinreichend erfolgt ist, dadurch, daß man ein Wenig Kohlensäure in einem Rohre über Quecksilber auffängt, und etwas Kalialösung hineinbringt; sie muß bis auf eine nicht bestimmbare Spur von atmosphärischer Luft absorbirt werden. Hat man die Hälfte des sauren kohlen-sauren Natrons zersetzt, welches man aus der entwickelten Gasquantität bestimmt, so erhitzt man

das vordere Kupferoxyd, läßt darüber noch etwas Kohlensäure streichen, und stellt über das Ende des Entbindungsrohres ein nach einem bestimmten Maasse getheiltes Glasrohr *g*, wovon ein Drittel mit einer Kaliauflösung, und das Uebrige mit Quecksilber gefüllt ist. Das Verbrennungsrohr erhitzt man allmählig bis an's Ende; das Stickstoffgas, welches im Verbrennungsrohre zurückbleibt, wird durch die Kohlensäure, welche durch Erhitzen der zweiten Hälfte des kohlensauren Salzes sich entwickelt, aus dem Apparat in das Glasrohr getrieben. Die Kohlensäure wird, so wie sie zum Kali kommt, größtentheils, und wenn man das Gasgemenge eine Zeit lang damit hat stehen lassen, vollständig absorbirt. Das Rohr mit dem Stickstoffgase nimmt man darauf, indem man es in eine kleine Schale stellt, aus der Wanne heraus, hält es in einen Cylinder mit Wasser, nimmt die Schale weg, wodurch die Kaliauflösung und das Quecksilber aus dem Rohre hinunterfließen, und stellt das Rohr so, daß inwendig und auswendig das Wasser gleich hoch steht; alsdann bestimmt man, wie viel man an Gas dem Maasse nach erhalten hat, und findet, indem man den Barometerstand und die Temperatur beobachtet, und diese und den Feuchtigkeitszustand in Rechnung bringt, den Stickstoff dem Maasse nach, woraus man das Gewicht desselben berechnet; 100 C. C. trocknes Stickstoffgas wiegen bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 0,1257 Gr.

170 a. Statt den Stickstoff als Gas zu bestimmen kann man ihn auch an Wasserstoff gebunden, als Ammoniak erhalten und dieses bestimmen, wenn man nämlich die stickstoffhaltigen Verbindungen mit Kali- oder Natronhydrat stark erhitzt. Enthalten die organischen Verbindungen keinen Stickstoff, so wird das Wasser des Hydrats zerlegt; durch den Sauerstoff desselben bilden sich verschiedene Säuren, und als letztes Product Kohlensäure, der Wasserstoff entweicht frei und mit ihm gehen zugleich verschiedene Destillationsproducte über. Enthält die Substanz Stickstoff, so verbindet sich

dieser mit so viel von diesem Wasserstoff, als er bedarf um Ammoniak zu bilden, und man kann auf diese Weise selbst einen geringen Stickstoffgehalt entdecken. Das Ammoniak verbindet man mit Salzsäure, und den Salmiak mit Platinchlorid, womit er eine in Wasser schwerlösliche, in ätherhaltigem Alkohol unlösliche Verbindung eingeht, deren Gewicht man bestimmt und wovon 100 Theile 6,281 Theile Stickstoff enthalten, oder die man glüht, wobei Platin zurückbleibt, wovon 100 Theile 14,208 Theilen Stickstoff entsprechen. Um die Substanz mit Natronhydrat innig mischen zu können, wendet man ein Gemenge von 2 Theilen Kalkerde mit 1 Theil Natronhydrat an, welches man am besten erhält, wenn man 2 Theile gebrannten Marmor mit 4 Theilen Natronlauge von 1,33 specifischem Gewicht versetzt, die breiartige Masse in einem Schmelztiegel bis zum Glühen erhitzt, und noch warm zerreibt. Dieses Pulver schmilzt nicht bei der Rothglühhitze, sondern sintert nur zusammen; aus der Luft zieht es so langsam Feuchtigkeit an, daß es sich warm mit den Substanzen mengen und leicht in ein Rohr schütten läßt, wobei man, wie bei dem Mengen der Substanz mit Kupferoxyd, nach der früher angeführten Methode verfährt. Zur Zersetzung wendet man ein Rohr *zz* an, ungefähr von denselben Dimensionen wie



die Röhren, welche man zur Verbrennung mit Kupferoxyd gebraucht. Zuerst schüttet man ein Gemenge von Natronkalk mit etwas Zucker hinein, dann den Natronkalk mit der Substanz, darauf den Natronkalk, mit dem man die Schale ausgerieben hat und darauf endlich grobgepulverten Natronkalk, auf welchen man ein Paar dünne Kupferblättchen schiebt, um das Herausfallen desselben

zu verhüten; hierauf zieht man das Rohr so aus, daß die Spitze desselben in den Apparat *y* hineingesteckt, und es damit durch ein Kautschukrohr gut verbunden werden kann. Die Apparate *y* und *z* füllt man bis auf etwas mehr als ein Drittel mit reiner Salzsäure von 1,13 spec. Gewicht. Das Erhitzen geschieht wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Durch Erhitzen des Gemenges von Zucker mit Natronkalk, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt, werden die letzten Mengen Ammoniak in die vorderen Apparate getrieben. Die Apparate *y* und *z* entleert man in eine Abdampfschale, spült sie, um etwa anhängende Destillationsproducte wegzunehmen, mit ätherhaltigem Alcohol und zuletzt mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt; dampft dann die Flüssigkeiten ab, bis der Alcohol und Aether entfernt sind und versetzt sie mit einer Platinchloridlösung, verdampft sie dann im Wasserbade bis zur Trockne und zieht den Rückstand mit ätherhaltigem Alcohol aus, der durch etwas Platinchlorid gefärbt erscheinen muß. Sollte dieses nicht der Fall sein, so hat man vorher nicht genug davon zugesetzt und muß dann noch so viel hinzufügen, bis diese Färbung Statt findet. Den Rückstand filtrirt man, wäscht ihn mit ätherhaltigem Alcohol aus, trennt ihn so viel als möglich vom Filtrum und wägt ihn entweder getrocknet oder gegläht. Das Filtrum verbrennt man, das Gewicht der Asche desselben, welches bei schwedischem Filtrirpapier $\frac{1}{2}$ p. C. beträgt, zieht man von dem des Rückstandes ab, und berechnet dann aus diesem, nach der vorhergehenden Angabe, den Stickstoffgehalt.

Untersuchung gasförmiger Verbindungen. 171. Will man diese Apparate zur Untersuchung einer gasförmigen Verbindung, z. B. des ölbildenden Gases oder Cyangases, anwenden, so schmilzt man das hintere Ende nicht zu, sondern glüht bloß das Kupferoxyd aus, und verbindet mit dem hinteren Ende eine Glocke, aus der man das Gas über das Kupferoxyd leitet.

Wie sind die Elemente 172. Durch diese Untersuchungen findet man nur, wie viel eine Substanz an Wasserstoff, Kohlenstoff, Stick-

stoff und Sauerstoff enthält, jedoch nicht, wie diese mit einander verbunden sind; so wie man, wenn auf ähnliche Weise wasserhaltiges salpetersaures Ammoniak mit Kupferoxyd untersucht wird, nur die Gewichtsmenge der Elemente finden kann, jedoch nicht, daß 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, um die Weise, auf welche die Elemente darin mit einander vereinigt sind, aufzufinden, diese Mittel nur sehr selten anwenden. Sie sind theils auf eine so eigenthümliche Weise verbunden, daß 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 starkwirkende Verwandtschaft, so daß, 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 Schluss auf eine ähnliche Art der Zusammensetzung bei anderen machen darf. Damit man sich über die Natur dieser Verbindungen ein Urtheil bilden kann, so werde ich diejenige Substanz zuerst erwähnen, welche durch die Verbindungen, die sie eingeht, und durch die Zersetzungen, welche diese erleiden, die Weise andeutet, wie wir viele ähnliche Verbindungen uns zusammengesetzt zu denken haben. Diese Substanz ist das Benzin, eine Verbindung von gleichen Maassen Wasserstoffgas und Kohlenstoffgas, welche darin so innig verbunden sind, daß sie nur

in diesen
Verbindungen
mit einander
vereinigt?

schwer zersetzt wird. Sie ist, so wie ihre Verbindungen, wesentlich nur in wissenschaftlicher Hinsicht wichtig, führt aber auf die Art, wie man sich viele Substanzen, die für das gewöhnliche Leben und für die Wissenschaften von höchstem Interesse sind, wie z. B. die Zuckerarten, den Alkohol u. s. w., zusammengesetzt vorstellen kann.

Wie man die Zusammensetzung dieser Verbindungen angiebt. 172a. Die Zusammensetzung der Verbindungen des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs kann man entweder nach dem Maafsverhältnisse angeben, oder nach dem Atomenverhältnisse durch die gewöhnlichen chemischen Zeichen, und da in 1 Maafs dieser Substanzen in Gasform gleichviel Atome enthalten sind, so wird bei diesen Körpern durch die Zeichen auch das Maafsverhältnifs angegeben. Wenn man z. B. die Zusammensetzung eines Körpers durch die Formel OHNC angiebt, so bedeutet dies, dafs er aus gleichen Atomen, aber auch aus gleichen Maafsen bestehe. Es verhalten sich $\text{O} : \text{H} : \text{N} : \text{C}$ wie $100 : 6,25 : 87,53 : 75$; H ist gleich 2H , also gleich $12,5$ und N gleich 2N , also gleich $175,06$. Wie man das Verbindungsverhältnifs dieser Körper gefunden hat, ist schon auseinander gesetzt worden, wie das der anderen gefunden worden ist, welche in dieser Abtheilung vorkommen, wird späterhin in einem besonderen Kapitel und bei den einzelnen Substanzen weitläufig erwähnt werden.

Das Benzin.

Das Benzin. 173. 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, ölarartige Flüssigkeit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erhitzt, so ist der Rück-

stand 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 diese ölarartige Flüssigkeit. Die ölarartige Flüssigkeit kann man vom Wasser vollständig trennen, wenn man sie mit einer 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. 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, aber noch gemengt mit anderen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bei der Gasbereitung aus Oel, wie ich gleich nachher anführen werde, und unter den Destillationsproducten der Steinkohlen; sie ist daher in großer Menge in dem durch wiederholte Destillation gereinigten Steinkohlenöl, welches an vielen Orten zur Beleuchtung angewendet wird, enthalten; ferner erhält man sie, wie sich von selbst versteht, wenn man Substanzen, welche Benzoësäure enthalten, oder bei deren Zersetzung sich Benzoësäure bildet, mit einem Ueberschuß einer starken Basis destillirt.

Das Benzin ist klar, farblos, von einem eigenthümlichen, angenehmen, ätherischen Geruch, und von 0,85 spec. Gewicht; es 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. Eigenschaf-
ten,

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 Einwirkung

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

Zusammen-
setzung.

Das Benzin besteht nach der Untersuchung (s. §. 162.) in 100 Theilen aus

92,3 Kohlenstoff,
7,7 Wasserstoff.

Da das Gewicht von 1 Atom Kohlenstoff sich zu dem von 1 Atom Wasserstoff verhält wie 75:6,25, oder wie 100:8,33, und da 92,3:7,7 wie 100:8,34, so besteht das Benzin aus einer gleichen Anzahl von Atomen, oder aus gleichen Maafsen Kohlenstoff und Wasserstoff. Das spec. Gewicht des Benzingases hat man 2,77 gefunden.

Da nun in 2,77 Benzin 0,213

$\left(\frac{2,77 \cdot 7,7}{100}\right)$ Wasserstoff und $2,557 \left(\frac{2,77 \cdot 92,3}{100}\right)$ Kohlenstoff enthalten sind, so ist

$$1 \text{ M. Benzingas } (=2,6952) = \begin{cases} 3 \text{ M. Kohlenstoffgas} = 3 \cdot 0,8293 = 2,4879 \\ 3 \text{ - Wasserstoffgas} = 3 \cdot 0,0691 = 0,2073. \end{cases}$$

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

Sulfobenzid.

174. 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, läfst 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 Kochpunkt des Quecksilbers und dem des 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 mit der Baryterde ein lösliches Salz bildet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chloresurem Kali gemengt und erhitzt, läßt sie sich, ohne daß sie zersetzt wird, abdestilliren. In stark erhitzten schmelzenden Salpeter oder in chloresures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, daß 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 Chlor- oder Brombenzin sich bilden. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd, der Schwefelgehalt durch Zersetzen der Verbindung mit Chlor bestimmt. Die Verbindung von Schwefel und Chlor wurde durch Wasser zersetzt, und so lange Chlor hinzugeleitet, bis so viel Wasser zersetzt war, daß der Sauerstoff desselben mit dem Schwefel Schwefelsäure bildete, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verband. Wie man die Schwefelsäure bestimmt, wird bei dieser Säure angeführt werden; darnach besteht das Sulfobenzid aus $12C_5H_5S_2O$.

175. Nitrobenzid. Reine, ziemlich concentrirte Nitrobenzid. Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, daß man es damit destilliren kann, ohne daß 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 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 dem des Zimmtöls liegt. Bei 15° beträgt ihr spec. Gewicht 1,209; 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 schweflichter 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 Chlorwasserstoff bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, dafs die Gefäße zersprengt werden. Eine wässrige Kaliauflösung wirkt wenig darauf ein. Kali, in Alkohol gelöst, 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 Verhältnifs löslich; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, und zwar bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

Nach der Untersuchung mit Kupferoxyd besteht sie aus $12C_5H_4O$.

Das spec. Gewicht des Nitrobenzidgases wurde 4,194

gefunden, es ist also

$$1 \text{ Maafs Nitrobenzidgas} = \begin{cases} 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} = 2,4879 \\ 2\frac{1}{2} - \text{Wasserstoffgas} = 0,1728 \\ \frac{1}{2} - \text{Stickstoffgas} = 0,484 \\ 1 - \text{Sauerstoffgas} = 1,1057 \\ \hline 4,2504. \end{cases}$$

175a. Binitrobenzid. Setzt man Benzin tro-Binitrobenzid. pfenweise zu einem Gemenge von gleichen Maafstheilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange, als noch eine Auflösung Statt findet und kocht dann die Flüssigkeit auf, so erstarrt sie beim Erkalten durch eine sich ausscheidende Masse von Krystallnadeln, die Binitrobenzid sind. Durch Zusatz von Wasser zur Flüssigkeit, Auswaschen des Ausgeschiedenen, Lösen desselben in kochendem Alkohol und Krystallisiren erhält man es rein, in langen dünnen Prismen, die unter 100° schmelzen. Es besteht aus 12C4H2N8O.

Das Sulfobenzid und Nitrobenzid haben sich daher gebildet: indem Salpetersäure, N5O und Schwefelsäure, S3O, sich zu neutralen Verbindungen mit dem Benzin, 12C6H, vereinigt, und aus der Verbindung zwei Atome Wasserstoff, H, und ein Atom Sauerstoff, O, das Binitrobenzid, indem ein Atom Benzin, 12C6H, sich mit zwei Atomen Salpetersäure verbindet und vier Atome Wasserstoff, 2H, und 2 Atome Sauerstoff, 2O, als Wasser sich ausgeschieden haben.

Bildung
des
Sulfobenzids,
Nitrobenzids
und
Binitrobenzids.

Löst man Nitrobenzid in Alkohol auf, sättigt die Lösung zuerst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff, kocht einige Zeit nachher die Flüssigkeit, gießt sie vom ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt sie, so scheidet sich aus dem Uebergegangenen ein gelbes, schweres, dem Benzin ähnlich riechendes Oel aus, das man, wenn man es für sich wieder destillirt, rein erhält; es ist Anilin, 12C5H2HN, eine starke Basis, die aus mehreren anderen Verbindungen erhalten werden kann, und die, so wie zwei andere Basen, welche durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefel-

Einwirkung
von
Ammoniak
und
Schwefelwas-
serstoff
auf
Nitrobenzid.

wasserstoff auf Binitrobenzid entstehen, bei den kohlenstoffhaltigen Basen weitläufiger erwähnt werden sollen.

Azoxybenzid. 175b. Azoxybenzid, $12C_5H_7NO$. Löst man 1 Th. Nitrobenzid in 6 Th. Alkohol auf und setzt 1 Th. Kalihydrat hinzu, so färbt sich die Auflösung braunroth und erhitzt sich bis zum Kochen, das man etwas unterhält; beim Erkalten sondern sich nadelförmige braune Krystalle aus. Die Flüssigkeit trennt man davon durch Abgießen und destillirt sie so lange, bis sie sich in 2 Schichten trennt; die obere ölarartige wird abgegossen und mit Wasser, worin sie unlöslich ist, ausgewaschen; sie erstarrt dann nach einiger Zeit zu einer Masse nadelförmiger Krystalle; diese und die vorher erhaltenen Krystalle reinigt man durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. Man erhält sie alsdann von schwefelgelber Farbe; sie sind geruch- und geschmacklos, schmelzen bei 36° und bestehen aus $12C_5H_7NO$. Salzsäure und Kalihydrat, in Wasser oder Alkohol gelöst, wirken nicht darauf ein; concentrirte Schwefelsäure löst sie, wenigstens zum größten Theil, unverändert auf. Der Destillation unterworfen zerlegen sie sich, indem zuerst ein flüssiger Körper, Anilin, und zuletzt ein fester Körper, Stickstoffbenzid, übergehen. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf diesen Körper erhält man zwei andere krystallisirte Verbindungen, die noch nicht weiter untersucht sind.

Stickstoffbenzid. 176. Stickstoffbenzid. Wenn Nitrobenzid mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässrige Kalilösung 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 Ueberschuss 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 ist, einsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in großen, gut ausgebildeten Krystallen.

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, daß es etwas gefärbt erscheint, und beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer concentrirten Kalilösung und in concentrirter Salzsäure sehr wenig löslich; in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure 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 daß sie zersetzt wird, überdestilliren. Die Dämpfe, durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen, welches bei den Verbindungen der Fall ist, die man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und Naphthalin erhält. Vom Brom wird sie nicht zersetzt, wodurch man sie sogleich vom Naphthalin unterscheiden kann.

Das Stickstoffbenzid besteht aus: $12C_5HN$. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der des Nitrobenzids, so ist sie Nitrobenzid, dem 4 Atome Sauerstoffgas entzogen sind; da aber zugleich ein Theil Nitrobenzid zersetzt worden ist, und man die Zersetzungen, welche außerdem noch Statt gefunden haben, nicht kennt, so läßt sich die Bildung und Art der Zusammen-

setzung dieses Körpers nicht auf dieselbe Weise verfolgen und angeben, wie die der vorhergehenden.

Benzidin. Auf dieselbe Weise wie das Anilin aus dem Nitrobenzid, kann man aus dieser Substanz einen krystallinischen Körper darstellen: Benzidin, $12C\ 6H\ N$, welcher mit Säuren schön krystallisirbare Salze liefert und bei den Basen erwähnt werden wird.

Oxalobenzid. 176a. **Oxalobenzid.** Unterwirft man benzoësaures Kupferoxyd der Destillation, indem man die Temperatur ungefähr bis 225° steigert, so bleibt in der Retorte spiroylsaures Kupferoxydul zurück, und es geht, nebst gasförmigen Produkten, ein ölarziger Körper über, welcher in der Vorlage erstarrt, gemengt mit einem schweren Oel und Benzoësäure. Durch Auspressen zwischen Papier entfernt man jenes und diese durch eine heisse Lösung von kohlensaurem Natron. Den Rückstand wäscht man mit Wasser aus, löst ihn in Alkohol oder Aether, worin er sehr leicht löslich ist, und besonders aus der Auflösung in Aether erhält man ihn beim langsamen Verdampfen in grossen vierseitigen Prismen. Diese riechen zitronenähnlich, schmelzen bei 70° und bestehen aus $14C\ 5H\ 2O$. Mit festem Kalihydrat erhitzt, geben sie, unter Entwicklung von Wasserstoff, benzoësaures Kali; Salpetersäure oxydirt sie sogleich zu Benzoësäure. Aus diesen Zersetzungen und der Zusammensetzung kann man schliessen, dafs dieser Körper aus Benzin, $12C\ 6H$, und Oxalsäure, $2C\ 3O$, bestehe, indem sich 1 At. Wasser, H , ausgeschieden hat.

Carbobenzid. 177. **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. Es 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 aus: $13C\ 5H\ O$; sie ist also gebildet, indem 4 Maafs Benzīngas (= 12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas) sich mit 2 Maafs Kohlensäuregas (= 1 Maafs Kohlenstoffgas und 2 Maafs Sauerstoffgas) verbunden, und wie bei allen diesen Verbindungen 1 Maafs Sauerstoffgas und 2 Maafs Wasserstoffgas sich ausgeschieden haben.

178. Benzinschwefelsäure. Am leichtesten Benzinschwefelsäure. erhält man die Benzinschwefelsäure, wenn man in einer Flasche, zu gewöhnlichem rauchenden Vitriolöl unter fortwährendem Schütteln, so lange Benzin hinzusetzt, als noch etwas davon aufgenommen wird, und während des Zusetzens die Flasche von Zeit zu Zeit erkalten läßt, da eine Wärmeentwicklung bei der Verbindung Statt findet. Die Säure löst man in Wasser auf, wobei sich Sulfobenzid ausscheidet, welches man durch Filtration trennt. Man sättigt sie mit kohlenurem Baryt, und fällt die filtrirte Auflösung, 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; beim stärkeren Erhitzen zerlegt sie sich. Die benzinschwefelsauren Salze ertragen eine bedeutende Temperatur, ehe sie zerlegt werden. Man kann das benzinschwefelsaure Kupferoxyd bis 200° erhitzen, ohne daß die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wird, also ohne daß Schwefelsäure frei wird.

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, daß 1 Theil des Salzes mit 20 Theilen kohlenurem und 10 Theilen salpetersurem Natron gemengt und erhitzt, und die Schwefelsäure an Baryterde gebunden wurde. Es besteht das Salz darnach aus $12C5H2S5O Cu O$.

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

Die Säure, an Basen gebunden, besteht daher aus Benzin, $12C6H$, und Schwefelsäure, $2.S3O$, aus welcher Verbindung 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff als Wasser sich ausgeschieden haben, oder 4 Maafs Benzingas haben sich, um die Säure zu bilden, mit 4 Maafs Schwefelsäure verbunden, und 2 Maafs Wassergas haben sich aus der Verbindung ausgeschieden.

Benzoësäure. 179. Benzinkohlensäure, Benzoësäure. Die Eigenschaften, Benzoësäure, welche man im Handel käuflich erhält und aus dem Benzoëharze gewinnt, werde ich bei den Säuren noch einmal zu erwähnen haben. Sie ist in 200 Theilen kalten und 30 Theilen kochenden Wassers löslich. Läßt man die heiße Auflösung erkalten, so gesteht sie zu einer aus dünnen Nadeln bestehenden Masse. Mit weniger als 30 Th. Wasser gekocht, bildet sie 2 Flüssigkeiten, wovon die obere, leichtere aus einer concentrirten Auflösung von Benzoësäure in Wasser, die untere aus einer Auflösung von Wasser in Benzoësäure besteht. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf die Benzoësäure ein; man kann sie deshalb durch Digeriren mit dieser Säure, welche die fremden Beimengungen zersetzt, und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten.

Bei $120\frac{1}{2}^{\circ}$ schmilzt die Benzoësäure wie Fett und bildet erkaltet eine strahlige Masse. Bei 239° kocht

sie, destillirt unverändert über, und setzt sich an die kälteren Theile der Gefäße in feinen, biegsamen Nadeln an.

Sie ist farblos, und besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schwach säuerlichen Geschmack, verändert sich an der Luft nicht und besteht aus $14C6H4O$.

Zu den Basen hat sie nur eine sehr schwache Verwandtschaft. Das Silbersalz erhält man in krystallinischen Blättern, wenn man neutrales benzoësaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, und 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.

Zusammensetzung,

An Basen, z. B. an Silberoxyd oder Kupferoxyd gebunden, scheidet sich 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff als Wasser aus, wie dieses auch bei den benzinschwefelsauren Salzen der Fall ist und der Sauerstoff der Säure verhält sich dann zu dem der Basis wie 3:1; so wie überhaupt Kohlensäure sich zu dieser Säure verhält, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure.

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

$$1 \text{ Maafs Benzoësäuregas (4,2156)} = \begin{cases} 1 \text{ Maafs Benzingas} & = 2,6952. \\ 1 \text{ - Kohlensäuregas} & = 1,5204. \end{cases}$$

Nicht allein mit Kalkerde destillirt, wird die Benzoësäure in Kohlensäure und Benzin zerlegt, sondern auch, wenn man sie durch ein Rohr über glühende Bimssteinstücke, wodurch wahrscheinlich nur die Oberfläche vermehrt wird, leitet.

Zerlegung derselben.

180. 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. Ge-

Benzoëschwefelsäure.
Darstellung,

wicht und eine eigenthümliche Säure gebildet werden. Hat man Benzoësäure im Ueberschufs hinzugesetzt, so scheidet sich, wenn man die zähe Masse auflöst, Benzoësäure aus; mit kohlenaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure, mit Baryterde verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu der filtrirten Auflösung Salzsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter im warmen als im kalten Wasser löslich ist, wovon 1 Theil 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann. Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft. Mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen behandelt, wodurch mehrere ähnlich zusammengesetzte Salze, z. B. schwefelweinsäure Salze, zerlegt werden, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches zu erwarten war, da auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden.

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.

Zusammen-
setzung
und
Salze
derselben.

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 kohlenaurer 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, die aber an der Luft sich nicht verändern. Dieses Salz enthält bei derselben Menge Säure doppelt so viel Basis als das sauer reagirende. Bis zum

Kochpunkte des Baumöls erhitzt, zersetzt es sich noch nicht. Erhitzt man es so lange, bis kein Wasser mehr fortgeht, und untersucht es auf dieselbe Weise, wie das benzinschwefelsaure Kupferoxyd, so findet man es aus $2\text{BaO} + 14\text{C} 4\text{H} 2\text{S} 8\text{O}$ zusammengesetzt; Benzoësäure, $14\text{C} 6\text{H} 4\text{O}$, hat sich folglich mit Schwefelsäure, $2\text{S} 6\text{O}$, verbunden, und 2 Atome Wasser, $2\text{H} 2\text{O}$, haben sich ausgeschieden. Das sauer reagirende Barytsalz kann bis 200° erhitzt werden, ohne dafs es sich zersetzt. Das bis zu dieser Temperatur erhitzte Salz besteht aus $\text{Ba O} + 14\text{C} 5\text{H} 2\text{S} 9\text{O} = \text{Ba O} + \text{HO} + 14\text{C} 4\text{H} 2\text{S} 8\text{O}$.

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 Barytsalz 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 saure 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. Das neutral reagirende Kalisalz zerfließt in feuchter Luft; in trockner Luft erhält man es in schönen Krystallen.

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

Große
Verwandtschaft
derselben.

Es steht daher diese Säure an Stärke der Verwandtschaft und Anzahl von Salzen, welche sie bildet, den wichtigeren vegetabilischen Säuren, z. B. der Weinsteinsäure nicht nach, und ist noch deshalb von ganz besonderem Interesse, weil aus der Zusammensetzung ihrer neutralen Salze am deutlichsten hervorgeht, dafs ein Atom Säure sich mit 2 Atomen Basis verbinden könne, und weil die Zusammensetzung dieser Säure, die 2 Atome Schwefel-

säure enthält, klar zeigt, worin der Grund dieses Verhaltens liegt (s. §. 214.).

Benzoësalpetersäure.

181. Benzoësalpetersäure. Wenn man Benzoësäure in Salpetersäure von 1,53 spec. Gewicht auflöst, damit eine Zeit lang kocht, und die Salpetersäure zum Theil abdestillirt, so bildet sich eine Säure, die man durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren rein erhält; sie bildet sich gleichfalls, wenn man die Verbindungen, welche mit Salpetersäure zuerst Benzoësäure geben, wie z. B. die Zimmtsäure, das Cassiaöl, mit concentrirter Salpetersäure, wie die Benzoësäure, behandelt. Sie ist

Eigenschaften,

in 400 Theilen kaltem, und in 10 Theilen kochendem Wasser löslich. Aus der heißen concentrirten Auflösung sondert sie sich in kleinen, weißen, dünnen Krystallen aus; mit weniger Wasser, als sie zu ihrer Auflösung bedarf, gekocht, wird sie flüssig, indem sie, wie die Benzoësäure, eine öltartige Flüssigkeit bildet, die schwerer ist, als Wasser. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Bei 127° schmilzt sie; gelinde erhitzt, sublimirt sie sich ohne Zersetzung und unverändert; bis zum Kochen erhitzt, zersetzt sie sich und wird schwarz. Von der Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst. Mit Schwefelsäure erhitzt, sublimirt zuerst ein Theil unzersetzt; steigert man aber die Hitze, so wird sie zersetzt.

Zusammensetzung,

Die krystallisirte Säure wurde mit Kupferoxyd untersucht; sie besteht darnach aus $14C_5H_8N_2O$. Benzoësäure, $14C_6H_4O$, und Salpetersäure, N_5O , haben sich also mit einander verbunden, und aus der Verbindung ist 1 Atom Wasser, HO , ausgetreten. Sie ist demnach der Benzoëschwefelsäure analog zusammengesetzt; diese enthält jedoch 2 Atome Schwefelsäure, die Benzoësalpetersäure 1 Atom Salpetersäure auf 1 Atom Benzoësäure. Verbindet sie sich mit Basen, so scheidet sich noch 1 Atom Wasser aus, so daß die an Basen, z. B. an Silberoxyd gebundene Säure, wenn man

das Salz bei 100° in trockner Luft erhitzt hat, aus 14C 4HN7O besteht.

Die benzoësalpetersauren Salze erhält man entweder durch Sättigung der Säure mit den Basen, oder indem man ein lösliches Salz durch ein Salz dieser Säure fällt. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind löslich in Wasser; aus der heißen Auflösung sondern sie sich beim Erkalten krystallinisch aus. Das Kalisalz, und besonders das Natronsalz erhält man in bestimmbarern Krystallen. Das Silber- salz erhält man durch Fällung; es ist in Wasser ziemlich löslich; beim Erhitzen entweicht zuerst etwas Säure, dann Nitrobenzid. Verfährt man sehr vorsichtig, so kann man viel Nitrobenzid abdestilliren, wobei zugleich wässerige Salpetersäure mit übergeht, und Silber und eine schwarze Masse bleiben zurück. Erhitzt man diese Salze im Allgemeinen rasch, so findet eine Detonation Statt; auch die andern Salze geben, vorsichtig erhitzt, Nitrobenzid.

Salze
derselben.

181 a. Benzaminsäure. Sättigt man eine Auflösung von Benzoësalpetersäure in Alkohol mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und kocht sie in einer Retorte, so scheidet sich Schwefel aus; gießt man alsdann die Flüssigkeit vom Schwefel ab, versetzt sie mit der übergegangenen ammoniakhaltigen Flüssigkeit, sättigt sie darauf wieder mit Schwefelwasserstoff und kocht, wiederholt diese Operationen so lange als sich noch Schwefel abscheidet, und verdunstet zuletzt die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke, so fällt, beim Zusatz von Essigsäure, eine breiartige Masse nieder, die zwischen Fließpapier getrocknet und in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in dünnen Nadeln: Benzaminsäure, 14C7HN4O anschießt. Sie ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen; stärker erhitzt, zersetzt sie sich; mit den alkalischen Basen bildet sie neutrale Salze, die in Wasser und Weingeist leicht löslich aber nicht krystallisirbar sind. Salpetersaures Silber zu benzaminsaurem Ammoniak gesetzt, giebt

Benzamin-
säure.

einen weissen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird: $\text{AgO} + 14\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$.

Chlorbenzoesäure.

181 b. Chlorbenzoesäure. Leitet man trocknes Chlorgas zu trockener Benzoesäure, oder destillirt man sie mit einer Lösung von Chlorkalk, so erhält man, je nachdem man mehr oder weniger Chlor darauf einwirken läßt, mehrere Verbindungen, welche statt Wasserstoff Chlor enthalten, als: $14\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}$, $14\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$, $14\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{O}$. Sie sind weniger in Wasser löslich als die Benzoesäure, lösen sich leicht in Aether und Alkohol, und krystallisiren daraus in Nadeln; sie schmelzen, sind sublimirbar und verbinden sich mit Basen.

Brombenzoesäure.

182. Brombenzoesäure. Von benzoësauerm Silberoxyd läßt man Brom langsam absorbiren, indem man es in einen Kolben schüttet, in welchen man ein offenes Glas mit Brom stellt; den Kolben verschließt man darauf. Am andern Tage ist die Zersetzung vollendet; das Brom hat sich sowohl mit dem Silber zu Bromsilber, als mit der Säure verbunden, welche man mit Aether, worin das Bromsilber unlöslich ist, ausziehen kann. Beim Verdampfen des Aethers bleibt sie als eine krystallinische Masse zurück; bei 100° schmilzt sie, und bei 250° sublimirt sie unverändert. In Wasser ist sie wenig löslich; wird eine Auflösung der Säure mit salpetersauerm Silberoxyd versetzt, so bildet sich kein Bromsilber; wird sie mit Kali erhitzt, so bildet sich Bromkalium. Die krystallisirte Säure besteht aus $28\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_{10}\text{O}$; sie verbindet sich wie die Benzoeschwefelsäure mit 2 Atomen Basis und demnach scheiden sich bei ihren neutralen Salzen 2 At. Wasser aus der Säure aus.

Die alkalischen Salze dieser Säure sind leicht in Wasser löslich, die der Metalloxyde und Erdarten sind sehr schwerlöslich oder unlöslich. Das Bleisalz scheidet sich aus einer concentrirten heissen Auflösung krystallinisch aus.

Bittermandelöl.

183. Bittermandelöl. Aus den bitteren Mandeln, so wie, mit noch größerm Vortheil, aus den Pfir-

sich- und Apricosenkernen, gewinnt man ein flüchtiges **Darstellung,** und ein fettes Oel; durch Auspressen scheidet man zuerst das fette ab und gewinnt dann das flüchtige, wenn man den Rückstand mit Wasser anrührt und in einer gewöhnlichen Destillirblase durch Hineinleiten von Wasserdämpfen destillirt, wie ich späterhin, im physikalischen Theile dieses Lehrbuchs, anführen werde. Die übergegangene Flüssigkeit bildet zwei Schichten; die untere ist das flüchtige Oel, welches schwerer als Wasser ist. Das rohe Oel wird, um es von beigemengter Benzoësäure, Benzoln und Cyanwasserstoff zu reinigen, mit Kalk und einem Eisenoxydulsalz geschüttelt, welche man mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt hat, und dann destillirt; das übergegangene Oel trennt man mit einer Pipette von dem mit überdestillirten Wasser, und erhitzt es bis zu seinem Kochpunkt. Wenn man rohes Bittermandelöl der Destillation unterwirft, so ist das, was bei 176° übergeht, rein.

Das reine Oel ist farblos, dünnflüssig und von einem **Eigenschaften,** eigenthümlichen Geruch; auf der Zunge bewirkt es ein brennendes Gefühl, auf den Organismus wirkt es nicht anders als andere flüchtige Oele. Es hat ein spezifisches Gewicht von 1,043 und kocht bei 176°. Beim freien Zutritt der Luft oder im Sauerstoffgase verwandelt es sich in Benzoësäure, indem blos Sauerstoff absorbirt und kein anderer Körper gebildet wird; im Sonnenlichte geht diese Oxydation sehr rasch vor sich. Erhitzt man das Oel mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Wasser, so wird auf eine noch nicht nachgewiesene Weise ein benzoësaures Salz gebildet; Wasserstoff entwickelt sich nicht dabei. Leitet man in ein Gemenge von Wasser und diesem Oel Chlor, so wird das Wasser zerlegt, und es bilden sich Benzoësäure und Chlorwasserstoff.

Das reine Oel löst sich in 30 Th. Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß, in Salpetersäure und Schwefelsäure, ohne Zersetzung auf. Kocht man concentrirte Salpetersäure längere Zeit damit, so entsteht zuletzt **Benzoësalpetersäure.** Es besteht nach der Ana- **Zusammen-**

setzung. lyse aus $14C_6H_2O$. Wenn es sich zu Benzoësäure oxydirt, kommen also 2 Atome Sauerstoffgas, oder zu 100 Theilen 14,97 Theile Sauerstoff hinzu.

Nach der Zusammensetzung der Mandelsäure ist es sehr wahrscheinlich, daß das Bittermandelöl aus Benzin und Ameisensäure ($12C_6H + 2CH_3O$) weniger Wasser (H_2O) besteht.

Durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes, schwach glühendes Rohr geleitet, zerlegt es sich in Benzin und Kohlenoxydgas, welches sich auch bildet, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erhitzt wird, indem sich dadurch der Kohlenstoff und Wasserstoff derselben mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxydgas und Wasser vereinigen.

Bittermandelöl
und
Schwefelsäure.

184. Bittermandelölschwefelsäure. Wenn man Bittermandelöl zu wasserfreier Schwefelsäure hinsetzt, 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 Zink- oder Magnesiasalz und eine leichtlösliche, nicht krystallisirbare Verbindung. Die Bittermandelölschwefelsäure unterscheidet sich 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 daß es selbst noch unentschieden ist, ob Bittermandelöl darin enthalten ist. Wenn man Bittermandelöl mit rauchender Schwefelsäure übergießt, so erhält man eine braune Masse, welche Mandelsäure, Benzoësäure und unzersetztes Bittermandelöl enthält.

Bittermandel-
ölameisen-
säure.

185. Bittermandelölameisensäure (Mandelsäure). Versetzt man das mit dem Bittermandelöl über-

gehende; Wasser, mit Salzsäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen bei einer Temperatur unter dem Kochpunkt des Wassers, so scheidet sich dabei ein gelblicher, ölartiger Körper ab, welcher fast geruchlos, in Wasser schwerlöslich, in Alkohol und Aether leichtlöslich ist, und ein spec. Gewicht von 1,124 hat. Bei seinem Kochpunkt, 170° , zerlegt er sich in Cyanwasserstoff und Bittermandelöl; mit Kali versetzt giebt er sogleich Cyankalium und Bittermandelöl; er besteht aus $16C7H7N2O$ oder aus 1 Atom Bittermandelöl, $14C6H62O$, und 1 Atom Blausäure, $2CNH$. Mit concentrirter Salzsäure abgedampft, giebt er, unter Aufnahme von Wasser, Bittermandelölameisensäure und Ammoniak. Diese Säure erhält man gleichfalls und zwar leichter, wenn man das mit dem Bittermandelöl übergehende Wasser mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit abdampft, bis keine freie Salzsäure mehr vorhanden ist. Uebergießt man dann den Rückstand mit Aether, so bleibt Salmiak ungelöst und, bei dem Verdampfen des Aethers an der Luft, die Bittermandelölameisensäure in Krystallen zurück; durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man sie rein.

Darstellung,

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.

Eigenschaften,
Zusammensetzung.

Die krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure besteht aus $16C8H6O$, und die an Basen gebundene Säure, wenn das Salz bis 100° erwärmt wird, aus $16C7H5O$.

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 Zersetzungen und die ermittelte Zusammensetzung der Säure führen offenbar darauf, daß sie aus Ameisensäure ($=2\text{C}\text{H}\text{3}\text{O}$) und aus Bittermandelöl ($=14\text{C}\text{6}\text{H}\text{2}\text{O}$) besteht, und der Benzinschwefelsäure analog zusammengesetzt ist; das Bittermandelöl würde sich demnach zu dieser Säure verhalten, wie das Sulfobenzid zur Benzinschwefelsäure, und aus einer Säure und Benzin weniger Wasser bestehen, $12\text{C}\text{6}\text{H} + 2\text{C}\text{H}\text{3}\text{O} - \text{H}\text{O} = 12\text{C}\text{5}\text{H} + 2\text{C}\text{H}\text{2}\text{O}$, und diese Säure würde Ameisensäure, $2\text{C}\text{H}\text{3}\text{O}$, sein, welches auch durch die Zusammensetzung mehrerer anderer Verbindungen, die, wenn sie zersetzt werden, Ameisensäure geben, wahrscheinlich gemacht wird. Versetzt man eine gesättigte, wässrige Auflösung von Bittermandelöl mit Cyanwasserstoff und Salzsäure, und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, so erhält man Mandelsäure und Salmiak, so daß also die Ameisensäure, welche sich dadurch bildet, daß Cyanwasserstoff und Wasser ($\text{H}\text{N}\text{2}\text{C} + 3\text{H}\text{3}\text{O} = \text{N}\text{3}\text{H} + 2\text{C}\text{H}\text{3}\text{O}$), sich zerlegen, im Entstehungsmoment sich mit dem Bittermandelöl verbindet.

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

Chlorbenzoyl. 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 absorbiert worden, so kann man es durch Kochen austreiben. Das Chlorbenzoyl ist farblos und hat ein spezifisches Gewicht von 1,196; in Wasser gegossen, sinkt es unter; damit gekocht, zersetzt es sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure, ohne daß sich ein anderer Körper dabei bildet. Mit Auflösungen von Alkalien giebt es ein benzoësaures Salz und Chlorkalium.

Aus dieser Zerlegung folgt, daß darin enthalten sind:
 $14\text{C}\text{5}\text{H}\text{2}\text{O}$ Gl.

Mit dieser Berechnung stimmt eine directe Untersuchung vollkommen überein.

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

Das Jodbenzoyl erhält man, wenn man Jod- Jodbenzoyl. kalium mit Chlorbenzoyl destillirt, als eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt.

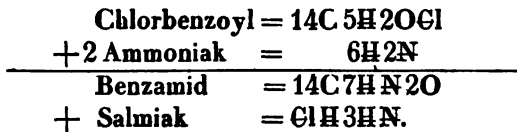
Das Schwefelbenzoyl erhält man, wenn man Schwefelbenzoyl. Chlorbenzoyl mit gepulvertem Schwefelblei mengt und destillirt, als ein gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht zersetzt; durch Kochen mit einer Auflösung von Kali wird, aber nur sehr langsam, benzoësaures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

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

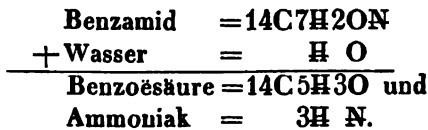
187. **Benzamid.** Leitet man trocknes Ammoniak- Benzamid. gas über Chlorbenzoyl, so wird es rasch absorbirt, Darstellung, und es bildet sich ein fester Körper; weil dieser leicht Chlorbenzoyl so einhüllt, daß es nicht mit dem Ammoniakgase in Berührung kommt, so muß man ihn zu wiederholten Malen zerreiben, 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

Eigenschaften, Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung heraus. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich; aus der Aetherauflösung erhält man es in schönen, farblosen und durchsichtigen Krystallen. Bei 115° schmilzt es; stärker erhitzt, kocht es, und löst sich, ohne zersetzt zu werden, verflüchtigen.

Zusammensetzung. Das Benzamid besteht aus $14\text{C}7\text{H}12\text{N}2\text{O}$. Indem Chlorbenzoyl und Ammoniak auf einander einwirken, bildet sich also Benzamid und Salmiak.



Bei der gewöhnlichen Temperatur entwickelt eine concentrirte Kaliauflösung aus dem Benzamid kein Ammoniak; damit erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, und benzoësaures Kali bildet sich. Löst man das Benzamid in Schwefelsäure auf, so bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Benzoësäure.

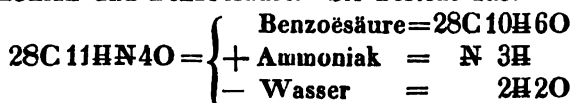


Bibenzamid. 188. Bibenzamid (*Benzimid*). Sehr häufig steigt, wenn man Bittermandelöl destillirt, am Ende der Operation die Temperatur höher als 180°; unterbricht man alsdann die Operation und zieht den zurückbleibenden ölartigen Körper mit wenig Alkohol aus, so bleibt ein Rückstand, welcher sich in kochendem Alkohol auflöst, und beim Erkalten desselben sich daraus krystallinisch ausscheidet. Dieser Körper sondert sich gleichfalls bei der Darstellung des Bittermandelöls aus den bitteren Mandeln, aus der zuletzt übergangenen Quantität desselben, aus.

Eigenschaften, Diese Substanz ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, und nur wenig löslich in kochendem Alkohol

und Aether. Sie schmilzt bei 167°, und zersetzt sich theilweise bei der Destillation. Concentrirte Salpetersäure löst sie auf; setzt man etwas Alkohol hinzu, so bildet sich Benzoëäther. Kochende Salzsäure löst sie ebenfalls auf. Rauchende Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit schöner blauer Farbe auf; erhitzt man diese Auflösung, so sublimirt sich Benzoësäure. Kochende Kaliauflösung zersetzt sie nicht; betröpfelt man aber Kalistücke mit Alkohol, und erhitzt sie damit, so bildet sich Ammoniak und Benzoësäure. Sie besteht aus:

Zusammensetzung.



Das Ammoniak verhält sich in diesen beiden Verbindungen also gegen die Benzoësäure, wie das Benzin in dem Nitrobenzid und Binitrobenzid gegen die Salpetersäure.

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 vereinigen wollen, scheint Bibenzamid zu sein.

188 a. Benzonitril. Dampft man benzoësaures Ammoniak zur Trockne ab und unterwirft den Rückstand der Destillation, so schmilzt dieser zuerst und Oeltropfen und Wasser sammeln sich in der Vorlage an. Setzt man, sobald der Inhalt der Retorte fest geworden ist, das übergegangene ammoniakhaltige Wasser zu diesem wieder hinzu, destillirt und wiederholt dies, so oft die Masse fest wird, so kann man die Hälfte vom Gewicht der Benzoësäure an diesem Oel, Benzonitril, erhalten, welches mit verdünnter Salzsäure abgewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation rein erhalten wird.

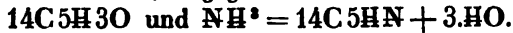
Benzonitril.
Darstellung.

Es ist klar und farblos, in Wasser wenig, in Al-Eigenschaften,

kohol und Aether leicht löslich, riecht genau wie Bittermandelöl, hat ein specifisches Gewicht von 1,0073 im flüssigen und nach der Beobachtung von 3,70 im luftförmigen Zustande und kocht bei 191°. Es besteht aus $14C5HN$ und 1 Maafs desselben enthält:

$3\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas
 $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas
 $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas.

Dieser Körper hat sich also gebildet, indem 1 At. Ammoniak seinen ganzen Wasserstoffgehalt an den ganzen Sauerstoff von 1 At. Benzoësäure, wie sie in den Salzen enthalten ist, abgegeben hat.



Es soll sich mit concentrirten Alkalien und Säuren unter Wasserzersetzung wieder in Ammoniak und Benzoësäure zerlegen.

Hippursäure (Urinsäure). 189. Hippursäure. Die Hippursäure kommt mit Natron verbunden im Urin grasfressender Thiere vor. Man stellt sie dar, indem man Pferdeharn mit einem Ueberschufs von Kalkmilch versetzt, damit einige Minuten kocht und die entfärbte Flüssigkeit abgießt und rasch bis auf $\frac{1}{10}$ einkocht; versetzt man dann die Auflösung mit Salzsäure, so scheidet sich die Hippursäure in schwach gefärbten Krystallen aus, die man durch Auflösen in kochender verdünnter Kalkmilch, Absetzen lassen, Abgiessen der klaren Flüssigkeit und Versetzen derselben mit Salzsäure, farblos und bestimmbar erhält.

Eigenschaften, Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Hippursäure nur in ungefähr 400 Theilen Wassers löslich; in kochendem Wasser und in Alkohol ist sie jedoch viel leichter löslich. Nasses Lackmuspapier röthet sie stark; dagegen besitzt sie keinen sauren Geschmack. Gelinde erhitzt, schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, zerlegt sie sich. Es sublimirt dabei 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. Schwefelsäure löst die Hippursäure auf, damit erhitzt, zersetzt sie sich, wobei Benzoësäure sublimirt; Salpetersäure ändert sie schnell in Benzoësäure um.

Die krystallisirte Säure besteht aus $18\text{C}9\text{H}\text{N}6\text{O}$; **Zusammensetzung,** an Basen gebunden, scheidet sich ein Atom Wasser aus und es verhält sich alsdann der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5.

190. Mengt man die Hippursäure mit einem Uebersehufs 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. Mit Braunstein und Schwefelsäure gelinde erwärmt, giebt sie, indem sie Sauerstoff aufnimmt, Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure. Kocht man sie mit Bleisuperoxyd, so entwickelt sich Kohlensäure, und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Diese Krystalle sind Benzamid. Aus der Analyse und aus dieser Zersetzung folgt, daß die Hippursäure aus Benzamid, $14\text{C}7\text{H}\text{N}2\text{O}$, und einer Säure besteht, die durch Bleisuperoxyd zersetzt wird. Verhält sich die Hippursäure zum Benzamid, wie die Benzoësalpetersäure zur Benzoësäure (p. 160.), so muß diese Säure aus $4\text{C}3\text{H}5\text{O}$ bestehen, also Aepfel- oder Citronensäure, oder wenn ein Atom Wasser sich nicht ausgeschieden hat, $4\text{C}2\text{H}4\text{O}$, also Fumarsäure oder eine damit gleich zusammengesetzte Säure sein.

Die Hippursäure verbindet sich mit Kali in zwei verschiedenen Verhältnissen. Das saure Ammoniak Salz erhält man in bestimmbaren Krystallen, das Baryt, Stron-

Salze.

tian, Kalk und Magnesiumsalz sind in kochendem Wasser löslich und können in Krystallen erhalten werden, ebenso das Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd- und Silberoxydsalz.

Zerlegung derselben in Benzoësäure und Leimzucker. Kocht man Hippursäure mit einer stärkeren Säure, z. B. 1 Th. Hippursäure mit 4 Th. concentrirter Salzsäure, so zerlegt sie sich in Benzoësäure, die man durch Filtration abscheidet, und aus der filtrirten Auflösung erhält man beim Verdampfen lange prismatische Krystalle, die aus Salzsäure und Leimzucker ($\text{Glycocoll} = 4\text{C } 5\text{H } 4\text{O}$) bestehen. Es ist dies sogar die beste Methode um diesen interessanten Körper darzustellen, welcher späterhin weitläufig erwähnt werden wird.

Umwandlung der Benzoësäure in Hippursäure. Genießt man Benzoësäure, so findet man sie nach einiger Zeit als Hippursäure im Harn wieder, ja es ist sogar möglich, daß die Hippursäure, die sich im Harn grasfressender Thiere findet, von Benzoësäure, welche sich in den, von jenen genossenen Nahrungsmitteln befand, herrührt.

Benzoësaures Bittermandelöl. 191. Benzoësaures Bittermandelöl. Leitet man zum Bittermandelöl so lange feuchtes Chlor, als es davon aufgenommen wird, so bildet sich nach einiger Zeit eine krystallinische Masse, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist; setzt man zur alkoholischen Lösung Kali hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit benzoësaures Kali aus. Mit Kupferoxyd verbrannt, gab sie $42\text{C } 18\text{H } 8\text{O} = 14\text{C } 6\text{H } 4\text{O} + 28\text{C } 12\text{H } 4\text{O}$; sie bildet sich also, indem von 3 Theilen Bittermandelöl 1 Theil mit Chlor und Wasser sich zu Chlorwasserstoff und zu Benzoësäure zerlegt, welche mit 2 Theilen Bittermandelöl sich verbindet.

Ammoniak und Bittermandelöl. 192. Hydrobenzamid. Uebergießt man reines Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak, und läßt es damit einige Wochen stehen, so ändert es sich in dieser Zeit fast ganz in eine krystallinische Masse um; mit Aether nimmt man schnell das beigemengte Oel weg, und die Krystalle löst man in Alkohol auf. Wenn man den

Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen läßt, erhält man bestimmbare Krystalle, welche farb-, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Erhitzt, schmelzen sie bei 110° ; stärker erhitzt, zerlegen sie sich. Destillirt man sie, so geben sie ein flüchtiges Oel und eine krystallinische Substanz. Kali wirkt nicht darauf; mit Salzsäure zerlegen sie sich in Ammoniak, welches sich damit verbindet, und in Bittermandelöl. Wird die alkoholische Auflösung gekocht, so findet dieselbe Zersetzung Statt. Diese Verbindung besteht aus $42C18H2N$; sie hat sich also gebildet, indem 2 Atome Ammoniak, $2.N3H$, sich mit 3 Atomen Bittermandelöl, $3.14C6H2O$, verbunden und 6 Atome Wasser, $6.HO$, sich ausgeschieden haben

Uebergießt man rohes Bittermandelöl mit Ammoniak, so erhält man eine harzähnliche Masse, die, aufer dieser Verbindung, noch mehrere andere enthält, welche man durch ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether von einander trennen kann, und von der vorhergehenden dadurch, daß man sie durch Kochen der alkoholischen Lösung zersetzt.

Die eine, das Benzhydramid, ist ziemlich in Aether Benzhydramid. weniger in Alkohol löslich. Man erhält es in bestimmbaren Krystallen; es ist wie die vorhergehende Verbindung zusammengesetzt, wird aber nicht durch Salzsäure zersetzt.

Eine andere, das Azobenzoyl, $42C15H2N$, ist wenig Azobenzoyl. in Alkohol und wenig in Aether löslich. Eine dritte, $28C10H5N$, ist in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich; mit Kali lange Zeit in Berührung gebracht, ändern sich die kleinen Krystalle derselben in große um.

Auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf reines und rohes Bittermandelöl erhält man zahlreiche und interessante Produkte. Destillirt man von reinem Bittermandelöl die Hälfte ab, löst diese in Weingeist und versetzt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak so scheidet sich ein weißer pulveriger

Benzensulfür. Körper, Benzensulfür aus, der in Weingeist und Wasser unlöslich ist, bei 91° — 95° schmilzt und nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt. Er besteht aus $14C6H2S$.

Unterwirft man das Benzensulfür der Destillation, so entwickelt sich zuerst Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff und dann erhält man 2 andere Verbindungen, wovon die flüchtigere, das Stilben, $14C6H$, durch Auflösen in Weingeist, worin die zweite unlöslich ist, und Verdampfen desselben, in bestimmbarern Krystallen erhalten werden kann. Es kocht bei 292° und 1 Maafs desselben besteht aus 7 M. Kohlenstoffgas und 6 Maafs Wasserstoffgas. Mit Chromsäure giebt es Bittermandelöl, mit Brom, mit Chlor, mit Salpetersäure liefert es interessante Verbindungen, aus deren Zusammensetzung jedoch hervorgeht, daß es nicht als das Radical, welches man mit Sauerstoff verbunden im Bittermandelöl annehmen könnte, anzusehen ist.

Da die vielen Produkte, welche man durch Einwirkung des Ammoniaks und Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auf das Bittermandelöl erhalten hat, theils mit dem reinen, theils mit dem rohen Oel dargestellt worden sind, und sogar bei reinem Bittermandelöl, wenn man es der Destillation unterworfen hat, die zu verschiedenen Zeiten übergegangen und zurückbleibenden Mengen verschiedene Produkte gegeben haben, da ferner nach der Concentration der Flüssigkeit, der Temperatur, oder Gegenwart von Weingeist diese Produkte noch verschiedenartiger erhalten wurden und wiederum andre Produkte durch trockne Destillation, wobei sehr verschiedene, nicht immer genau zu bestimmende Umstände eintreten, gewonnen worden sind, so kann man die Gewinnung vieler derselben nicht mit Sicherheit im Voraus bestimmen, ja bei dem angegebenen Verfahren andre und neue Produkte erhalten, so daß die Darstellung und Beschreibung derselben mehr in ein Repertorium als in ein Lehrbuch der Chemie gehört.

193. **Benzoïn**, $14C_6H_2O$. Wenn man rohes Bittermandelöl mit einer gesättigten Auflösung von Kali in Alkohol versetzt, so erstarrt bei einem großen Gehalt von Cyanwasserstoff (Blausäure, $2CHN$) nach einigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse; ist zu viel Cyanwasserstoff vorhanden, so wird die Masse braun und nachher käseartig. Durch einen vorläufigen Versuch überzeugt man sich davon, und setzt dann so viel reines Bittermandelöl zu, bis man das rechte Verhältniß getroffen hat. Die Krystalle löst man in Weingeist auf, und erhält sie rein, wenn man sie daraus krystallisiren läßt. Es hat weder Geruch, noch Geschmack. Bei 120° schmilzt es, und beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt kocht es, und destillirt unverändert über. In kaltem Wasser ist es gar nicht, in kochendem wenig, in Alkohol in größerer Menge löslich. Es wird weder von heißer verdünnter 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 es wie das Bittermandelöl zersetzt, bildet aber eine vom Brombenzoyl verschiedene Verbindung, welche zwar durch Kochen mit Kalialösung Bromkalium giebt; aber die Säure, welche sich zugleich bildet, ist keine Benzoësäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Wasserstoff, und Benzoësäure bildet sich. Obgleich das Benzoïn, sowohl durch seine Eigenschaften, 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 bei verschiedenen Gelegenheiten, wieder zurückkommen.

Benzoïnamid. Uebergießt man Benzoïn mit Ammoniak, so erhält man nach zwei Monaten ein in Aether, Alkohol und Wasser fast ganz unlösliches Pulver, das Benzoïnamid, welches beim Erhitzen schmilzt und un-

Benzoïn.

Benzoïnamid
(Hydrobenzoïnamid).

Chlorbenzin mit einem Ueberschufs 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.

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

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 Chlorbenzidgases wurde zu 6,37 gefunden. Nach diesen Untersuchungen ist

$$1 \text{ Maafs Chlorbenzid } 6,2666 = \begin{cases} 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} = 2,4879 \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas} = 0,1037 \\ 1\frac{1}{2} \text{ - Chlorgas} = 3,675. \end{cases}$$

Brombenzin
und
Brombenzid.

197. 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 Destillation unverändert wieder abgeschieden werden. Wenn das Sonnenlicht darauf einwirkt, bildet sich allmählig eine feste Verbindung, Brombenzin, $12C6H6Br$, 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, das Brombenzid, $12C3H3Br$, und

Bromwasserstoffsäure sich bilden, welche dabei gleichfalls theilweise zersetzt wird, wodurch Brom und Wasserstoff frei werden; mit Kalkerde oder Barythydrat erhält man dieselbe flüssige Verbindung, das Brombenzid. Es zeichnet sich durch einen sehr intensiven Geruch aus; mit Kalkerde destillirt, verändert es sich nicht weiter.

197a. Amygdalin. Man erhält es aus den bitteren Amygdalin. Mandeln, worin es fertig gebildet vorkömmt. Das fette Oel entfernt man daraus durch wiederholtes Stofsen und Auspressen, und durch wiederholtes Ausziehen mit Aether. Den Rückstand digerirt man zwei Mal mit absolutem Alkohol, fast beim Kochpunkt desselben, und destillirt die Auflösung zum Theil ab. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Amygdalin in krystallinischen Schuppen fast vollständig aus, denn es ist bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig in Alkohol löslich; die Schuppen enthalten Alkohol, welcher an der Luft verfliegt. In Wasser ist es leicht löslich und aus der wässrigen Auflösung erhält man es beim Verdampfen derselben in größeren Krystallen, welche 6 Atome Wasser enthalten. Erhitzt, wird es zersetzt. Nach der Analyse mit Kupferoxyd besteht das Amygdalin aus $40C27H22O$. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, giebt es Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und $\frac{2}{3}$ seines Gewichts Bittermandelöl; mit übermangansaurem Kali, cyansaures und benzoësaures Kali. Löst man 1 Theil Amygdalin in 10 Theilen Wasser, und setzt eine Emulsion von süßen Mandeln hinzu, so bildet sich sogleich Cyanwasserstoff und Bittermandelöl. Die Substanz, welche dieses hervorbringt, und in den bitteren und süßen Mandeln, so wie im Mohnsamen enthalten ist, hat man Synaptas genannt. Synaptas. Man erhält sie rein, wenn man süße Mandeln, die durch Pressen vom fetten Oel befreit worden sind, mit Wasser auszieht, das aufgelöste Eiweiß durch Essigsäure, und das Gummi durch essigsäures Blei fällt, das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Synaptas durch Alkohol fällt.

bewirkt die
Zersetzung
des
Amygdalins
in
Bitterman-
delöl,
Blausäure
u. s. w.

Es ist gelblichweiss, getrocknet brüchig und glänzend, in kaltem Wasser leicht löslich; 1 Theil reicht hin, um die Zersetzung von 10 Theilen Amygdalin zu bewirken. Bei der Zersetzung bildet sich zugleich Zucker, und zwar in grösserer Menge, als aus dem Amygdalin neben den anderen Produkten entstehen kann. Das Synaptas wirkt daher wahrscheinlich nicht allein als Contactsubstanz, dem Ferment ähnlich, sondern geht auch mit in die Verbindungen ein; bei 60° coagulirt es, und ist alsdann unwirksam. Das Amygdalin muss man mit so viel Wasser versetzen, dass das Bittermandelöl, welches gebildet wird, sich darin auflösen kann. Versetzt man daher die entöhlten bitteren Mandeln mit der gehörigen Menge Wasser, so bildet sich Cyanwasserstoff und Bittermandelöl; nimmt man zu wenig Wasser, so bleibt ein Theil Amygdalin unzersetzt zurück; zieht man sie mit Alkohol aus, worin das Amygdalin sich auflöst, so trennt man das Amygdalin vom Synaptas, welches darin unlöslich ist, und man kann dann, wenn man den Rückstand mit Wasser destillirt, kein Oel und keinen Cyanwasserstoff daraus erhalten. Dasselbe findet Statt, wenn man die entöhlten Mandeln in kochendes Wasser schüttet, wodurch das Synaptas coagulirt. Die Blätter des Kirschchlorbeerbaums und die Rinde der Traubenkirsche, aus welchen man durch Destillation mit Wasser Blausäure und Bittermandelöl erhält, verhalten sich, was die Bildung dieser Substanzen anbetrifft, auf dieselbe Weise, wie die bitteren Mandeln, doch kann man die Substanz, welche mit dem Synaptas sich zersetzt, nicht krystallisirt erhalten; aber auch Amygdalin ändert sich in eine nicht krystallisirbare, klebrige Substanz durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen um.

Amygdalin-
säure.

198. Amygdalinsäure. Löst man Amygdalin in Barytwasser auf und kocht die Flüssigkeit so lange, als sich Ammoniak entwickelt, so ist in der Auflösung ein Barytsalz enthalten. Die Baryterde fällt man durch Schwefelsäure, und die Säure erhält man durch Verdampfen des Wassers; sie krystallisirt nicht, zerfließt an der Luft,

und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Ihre Salze sind in Wasser löslich. Die eingetrocknete Säure besteht aus $40C 27H 25O$; bindet man sie an Baryterde, so wird ein Atom Wasser ausgeschieden. Mit Salpetersäure erwärmt, giebt sie Bittermandelöl, Ameisensäure und Kohlensäure. Sie bildet sich, indem Amygdalin und Wasser sich zersetzen, $40C 27H 22O$ und $3H 3O = 40C 27H 25O$ und $N 3H$.

Die Zersetzungen, welche beide Substanzen erleiden, zeigen offenbar, dafs sie in naher Beziehung zum Bittermandelöl stehen; aber weder aus der Zusammensetzung, noch aus der Zersetzung, welche sie erleiden, kann man auf die Art, wie dasselbe, oder ob überhaupt Benzin darin enthalten sein kann, mit Bestimmtheit schliessen.

An diese Verbindungen lassen sich noch folgende interessante Körper anreihen, welche entweder wegen ihrer Zusammensetzung zu den Benzinverbindungen gehören, oder in naher Beziehung damit stehen, oder damit in der Art ihrer Zusammensetzung und in ihren Verbindungen eine große Aehnlichkeit zeigen.

199. Der Styrax. Aus dem Styrax, einem durch Schwelen gewonnenen Producte eines Baumes, *Styrax officinalis*, gewinnt man drei interessante Körper: das Styraxöl, die Zimmtsäure und das Styracin. Man destillirt 2 Theile Styrax mit $1\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem kohlen-sauren Natron und 16 Theilen Wasser; auf dem übergegangenen Wasser schwimmt das Oel, in der zurückbleibenden Flüssigkeit ist zimmtsäures Natron aufgelöst, und in dem ungelösten Rückstand das Styracin enthalten.

Styrax.

199 a. Das Styraxöl, Styrol, Cinnamin. Destillirt man das rohe Styraxöl vorsichtig, so geht ein Oel über, welches bei 143° kocht und von constantem Kochpunkt ist, und eine dickflüssige Substanz, welche beim Erkalten fest wird, bei erhöhter Temperatur sich zersetzt, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist: unreines Metastyrol, bleibt zurück.

Styraxöl,
Styrol,
Cinnamin.

Das Styraxöl hat ein spec. Gewicht von 0,925, löst

13 *

sich in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether auf, im Wasser nur sehr wenig; mit Kalium in Berührung verändert es sich nicht, ist also sauerstofffrei und dem Gewichte nach genau so zusammengesetzt wie das Benzin.

Am ausgezeichnetsten ist das Verhalten dieses Körpers gegen das Brom; setzt man dieses ganz allmählig zu, indem man durch Erkalten jede Erwärmung verhindert, so entwickelt sich kein Bromwasserstoff und eine in Wasser unlösliche, krystallinische Verbindung bildet sich, die in Alkohol und Aether so leicht löslich ist, daß sie durch Verdampfen daraus nicht in Krystallen erhalten werden kann. Sie besteht aus $16C_8H_2Br$.

Läßt man Chlor auf das Oel einwirken, so ist es sehr schwer die Bildung von Chlorwasserstoff zu vermeiden; gelingt es, so erhält man eine flüssige Verbindung, die der Bromverbindung analog zusammengesetzt ist.

Von Salpetersäure wird es stark angegriffen, indem sich eine harzähnliche Masse bildet; wird diese mit Wasser destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches nach Nitrobenzid riecht und schmeckt, in der Kälte erstarrt, und aus der Auflösung in Alkohol in bestimmbarern Krystallen erhalten werden kann. Es besteht aus $16C_7H_9NO$. Im Rückstand ist Benzoësäure und Benzoësalpetersäure enthalten.

Am deutlichsten geht aus der Zusammensetzung der Bromverbindung hervor, daß 1 Atom dieses Oels aus $16C_8H$ besteht, und die mit Salpetersäure erhaltene Verbindung ist daher dem Nitrobenzid analog zusammengesetzt, indem 1 Atom des Oels und 1 Atom Salpetersäure sich mit einander verbunden haben und 1 Atom Wasser ausgetreten ist.

Metastyrol. 199b. Metastyrol. Erhitzt man das Styraxöl in einem zugeschmolzenen Glase in einem Oelbade bis 200° , so ändert es sich schnell in einen festen, glasartigen Körper um; erst nach mehren Tagen geschieht dieses, wenn man es auf dieselbe Weise eingeschlossen in kochendem

Wasser erhitzt, und noch langsamer, der Sonne ausgesetzt. Beim Oeffnen des Glases ist es geruch- und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur hart und läßt sich schneiden, erwärmt erweicht es und läßt sich in Fäden ausziehen, in Alkohol und Wasser ist es unlöslich, in Aether sehr wenig löslich, quillt aber damit stark auf. In einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen geht es ohne Rückstand über, und ändert sich dabei wieder in das flüssige Oel um. Durch eine erhöhte Temperatur hat also bei diesem Körper dasselbe wie beim Schwefel Statt gefunden (s. §. 62.).

Das Metastyrol löst sich unter Zersetzung in rauchender Salpetersäure auf. Aus der Auflösung fällt Wasser eine weiße käsige Masse, die dem Nitrobenzid wahrscheinlich analog zusammengesetzt ist, aber zu schwer rein erhalten werden kann, als daß man daraus eine Vermuthung über die Zusammensetzung des Metastyrols machen dürfte.

199c. Wird Zimmtsäure mit Kalkhydrat der Destillation unterworfen, so geht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über. Wird diese wiederum destillirt, so bleibt ein theerähnlicher Körper zurück, und eine ölartige Flüssigkeit geht über, welche wie Benzin riecht, aber bei einer niedrigen Temperatur nicht fest wird, auch keinen constanten Kochpunkt hat, so daß bei fortgesetzter Destillation der Kochpunkt derselben steigt; sie besteht folglich aus einem Gemenge von mehreren Substanzen. Eine ähnliche Flüssigkeit bildet sich bei der Destillation von zimmtsauerm Kali. Von derselben Art sind auch die ölartigen Flüssigkeiten, welche man erhält, wenn man Zimmtöl oder Kampfer durch ein rothglühendes Rohr leitet, und die aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

Unterwirft man dagegen 1 Theil Zimmtsäure und 4 Theile Baryt, die man mit einander innig mengt, der Destillation, so bleibt kohlen saure Baryterde zurück und Cinnamin geht über. Es ist dem Benzin sehr ähnlich,

kocht bei 140°, verhält sich gegen Salpetersäure, Brom und Chlor wie Styraxöl, und ist, dem Gewichte nach, wie dieses und Benzin zusammengesetzt; im luftförmigen Zustande hat es ein spec. Gewicht von 3,55, woraus folgt, dafs 1 Maafs Cinnamingas aus 4 M. Kohlenstoff und 4 M. Wasserstoff besteht.

Bisher ist es noch nicht gelungen, durch eine erhöhte Temperatur das Cinnamin in den festen Zustand überzuführen, sonst stimmt es in allen seinen Eigenschaften mit dem Styraxöl überein, so dafs bei einem ganz reinen Oel auch dieses wohl noch gelingen wird.

Styracin. 200. Das Styracin. Die von der Destillation des Styrax zurückgebliebene Harzmasse kocht man mit 18 bis 20 Theilen Alkohol von 0,825 spec. Gewicht, filtrirt die Auflösung, und destillirt zwei Drittheile davon ab; beim Erkalten sondert sich alles Styracin mit etwas Harz ab, welches man durch Auspressen und Waschen mit kaltem Alkohol entfernt. Man löst darauf das Styracin in Aether, filtrirt die Auflösung, und erhält das Styracin beim Verdampfen derselben rein.

Es bildet kleine weifse Krystalle, ist in 3 Th. kochendem und 20 Th. kaltem Alkohol von 0,825 spec. Gewicht, in 5 Th. kaltem Aether löslich und in Wasser unlöslich; bei 50° schmilzt es. Wird es mit Salpetersäure destillirt, so geht Bittermandelöl über, und Zimmtsäure und ein harzähnlicher Körper sind im Rückstande enthalten. Destillirt man es mit einer concentrirten Natronauflösung, so bleibt im Rückstande zimmtsaureres Natron und Harz. Mit den Wasserdämpfen geht ein flüchtiges Oel, Styracon, über, welches erst bei einer erhöhten Temperatur zu kochen anfängt, und dessen Kochpunkt bei fortgesetzter Destillation steigt; es ist also ein Gemenge von verschiedenen Oelen. Das Styracin besteht aus $24C11H20$.

Kocht man Styrax zu wiederholten Malen mit Wasser, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit schup-

pige Krystalle, welche durch kohlen-saures Natron sich in Zimmtsäure, die sich mit dem Natron verbindet, und in Styracin zerlegen; so dafs also in Styrax zimmtsäures Styracin enthalten ist. Dieselbe Verbindung kann man auch direct darstellen.

201. Die Zimmtsäure. Die wässerige Flüssig-Zimmtsäure. keit, worin das zimmtsäure Natron aufgelöst ist, versetzt man zuerst mit ein wenig Säure, wodurch etwas Harz, welches sich mit dem Natron verbunden hatte, ausgeschieden wird, und trennt dies darauf durch Filtration. Die Flüssigkeit fällt man dann vollständig mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in Spiritus auf, und erhält, wenn man die Flüssigkeit erkalten und den Alkohol verdampfen läßt, die Zimmtsäure in farblosen, bestimmbaren, großen Krystallen. Sie schmilzt bei 129° , kocht bei 290° , wobei sie sich etwas zersetzt, ist in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die krystallisirte Säure besteht aus $18C8H4O$.

Die zimmtsäuren Salze stellt man durch Verbindung der Säure mit der Basis, oder durch Fällung von Salzen mit zimmtsäuren Alkalien dar. Viele dieser Salze erhält man krystallinisch, wie das zimmtsäure Ammoniak, Kali, Natron, die zimmtsäure Baryterde, Strontianerde, Kalkerde u. s. w.; das Silberoxydsalz ist am unlöslichsten.

Unterwirft man Zimmtsäure mit einer gesättigten Chlorkalklösung der Destillation, so entweicht Kohlen-säure, Wasser und ein ölartiger Körper gehen über und im Rückstande ist entweder nur Benzoësäure an Kalkerde gebunden enthalten, oder Säuren, die durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure entstehen (vergl. §. 181 b.).

202. Die Zimmtsalpetersäure. Setzt man zu Zimmt-concentrirter Salpetersäure, aus welcher man durch Kochen die salpetrichte Salpetersäure ausgetrieben hat, Zimmtsäure hinzu, so löst sich diese darin auf; nach Zimmt-salpetersäure.

einigen Augenblicken findet eine Erwärmung der Flüssigkeit Statt, und eine krystallinische Verbindung scheidet sich aus. Die Temperaturentwicklung dauert so lange fort, als die Bildung und Ausscheidung dieser Verbindung Statt findet. Nimmt man auf 8 Theile Salpetersäure 1 Theil Zimmtsäure, so steigt die Temperatur des Gemenges ungefähr um 40° , und die Zimmtsalpetersäure bildet ein solches Haufwerk von Krystallen, dafs sie die übrige Flüssigkeit wie ein Schwamm einsaugt. Da sie fast ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, so übergießt man die Masse mit vielem Wasser, und wäscht sie aus bis alle Salpetersäure entfernt ist.

Die Zimmtsalpetersäure schmilzt bei ungefähr 270° ; etwas stärker erhitzt, kocht sie und zersetzt sich, jedoch ohne Detonation. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, in warmem Wasser und in kaltem Alkohol nur sehr wenig, in kochendem Alkohol etwas mehr löslich. Durch ihr Verhalten gegen Alkohol kann man sie leicht von anderen ihr nahestehenden Säuren trennen. Sie ist bei 20° in 327 Theilen Alkohol löslich, während Zimmtsäure in 4,2, Benzoësäure in 1,96, und Benzoësalpetersäure in weniger als gleichen Theilen löslich ist. Mit wenigem Wasser gekocht, bildet sie damit nicht eine ölarartige Flüssigkeit, welche unter der gesättigten kochenden Auflösung sich ansammelt, wie dieses mit der Benzoësäure und Benzoësalpetersäure der Fall ist. Die Form der Krystalle ist nicht bestimmbar; sie bestehen aus $18C7HN8O$, oder aus 1 Atom Zimmtsäure, $18C8H4O$, und 1 Atom Salpetersäure, $N5O$, weniger 1 Atom Wasser, $H2O$. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Kein Salz dieser Säure besitzt ausgezeichnete Eigenschaften. Das Kali-, Natron- und Ammoniak-salz reagiren neutral und sind sehr leicht löslich in Wasser; ihre Form ist nicht zu bestimmen. An der Luft verändern sie sich nicht. Das Kalk- und Barytsalz ist sehr schwer löslich in Wasser, das Magnesiasalz ist etwas leichter löslich; die übrigen Salze sind alle sehr schwer

löslich. Das Kupfersalz wird durch Kochen mit Wasser zum Theil zersetzt. Das Silbersalz löst sich unverändert, aber nur sehr wenig in kochendem Wasser auf; es läßt sich, ohne dafs es sich zersetzt, bis 120° erhitzen. Bei dieser Temperatur getrocknet, besteht es aus $\text{AgO} + 18\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$. Durch die Verbindung mit der Basis ist also noch 1 Atom Wasser aus der Säure ausgeschieden. Rasch erhitzt, zersetzen sich die Salze mit schwacher Explosion. Das Silbersalz zersetzt sich, wenn man es sehr vorsichtig erhitzt, langsam; es scheint eine chemische Verbindung von Kohle und Silber zurückzubleiben.

Setzt man zu 8 Theilen Salpetersäure mehr als 1 Theil Zimmtsäure, so findet eine stärkere Wärmeentwicklung Statt; steigt die Temperatur der Masse höher als 60° , so tritt eine Zersetzung der Salpetersäure und damit auch die, der Zimmsalpetersäure ein. Die feste Masse wird flüssig, und wenn man sie dann mit Wasser versetzt, so findet man nur noch wenig Zimmsalpetersäure darin; läßt man die Einwirkung der Salpetersäure längere Zeit andauern, so bildet sich Benzoësalpetersäure und eine Säure, welche bei einer noch niedrigeren Temperatur flüssig bleibt. Destillirt man Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure, so geht Bittermandelöl über; kocht man Zimmtsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser, so bildet sich Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd. Man kann dadurch Zimmtsäure von Benzoësäure unterscheiden; viel sicherer und genauer unterscheidet man sie jedoch, wenn man sie in concentrirte Salpetersäure einträgt, nämlich durch die Bildung von Zimmsalpetersäure.

203. Das Zimmtöl. Sowohl das javanische, ceylonische und chinesische Zimmtöl, als das Oel der Cassiablüthen (Cassiaöl), sind gleich zusammengesetzt, obgleich sie durch Geruch und Farbe, welches vielleicht von einer geringen Beimengung herrührt, von einander verschieden sind; sie bestehen aus $20\text{C}_{11}\text{H}_{20}$. Man erhält sie, indem man Zimmt oder Cassiablüthen mit Was-

Zimmtöl.

ser, worin man, um den Kochpunkt zu erhöhen, Kochsalz aufgelöst hat, destillirt. Zimmtöl, längere Zeit der Luft ausgesetzt, ändert sich, indem es Sauerstoff absorbirt, in zwei Harze, wovon das eine, welches aus $30C15H4O$ besteht, in kaltem Alkohol, das andere, welches aus $12C5H10O$ besteht und zimmtfarben ist, in heissem Alkohol löslich ist, in ein flüchtiges Oel, Cimmol, welches aus $18C8H20$ besteht, und in Zimmtsäure um. Dieselben Verbindungen bilden sich in der Zimmtinde, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, also auch schon, wenn sie noch am Baume sitzt; so dafs in der Pflanze zuerst wahrscheinlich nur Zimmtöl vorhanden ist.

In einer Kaliumlösung löst es sich unverändert auf; ist sie verdünnt, so scheidet Schwefelsäure es unverändert ab; ist sie concentrirt, so wird sie braun gefärbt und Schwefelsäure scheidet Bittermandelöl ab; wird sie damit destillirt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, Kohle scheidet sich aus, Bittermandelöl und Zimmtöl gehen über, und benzoësaures Kali bleibt zurück. Leitet man Chlorwasserstoffgas zu Zimmtöl, so bilden sich, indem Wasser sich ausscheidet, zwei Harze und ein flüchtiges Oel. Mit Schwefelsäure ändert sich das Zimmtöl, unter Bildung von Wasser, gleichfalls in zwei Harze um, wovon das eine, $30C15H20$, in Alkohol löslich, das andere, $30C15H10O$, in Alkohol unlöslich ist. Tröpfelt man Zimmtöl in Salpetersäure, so bildet sich eine krystallinische Masse, welche man durch Pressen zwischen Papier und Trocknen im luftleeren Raume rein erhalten kann; in das Papier zieht sich ein rother Körper. Die Krystalle bestehen aus $18C9H18O$. In Alkohol lösen sie sich unverändert auf; mit Wasser zersetzen sie sich, ein flüchtiges Oel scheidet sich aus, das man durch Destillation rein erhalten kann, und mit Salpetersäure sich, ohne den rothen Körper zu bilden, zu der krystallinischen Masse wieder verbindet. Es besteht aus $18C8H20$, oxydirt sich rasch an der Luft zu Zimmtsäure, ohne Harze zu bilden, und ist dasselbe Oel, welches sich bildet, wenn Zimmtöl der

Cimmol.

Luft ausgesetzt wird, also Cimmol. Durch kochende Salpetersäure wird das Zimmtöl in Bittermandelöl und Benzoësalpetersäure umgeändert. Ammoniakgas wird von Zimmtöl absorbiert, welches dadurch in ein Harz und ein flüchtiges Oel zersetzt wird.

Leitet man zum Zimmtöl so lange Chlor, als sich Chlorwasserstoff bildet, so erhält man eine weißse Verbindung, $18C_4H_4Cl_2O$, welche sich unverändert sublimiren läßt.

Setzt man zu 8 Pfund Zimmtwasser von $0^\circ 40$ Gran Jod und 4 Unzen Jodkalium in Wasser gelöst, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der sehr bald krystallinisch wird, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durch Verdampfen daraus in Prismen von broncegelber Farbe und starkem Glanz erhalten werden kann. Durch Wasser, so wie durch eine erhöhte Temperatur wird er zersetzt, schmilzt aber vor der Zerlegung. Er besteht aus 3 At. Cimmol, 3 At. Jod und 1 At. Jodkalium.

203a. Hydrocinnamid. Leitet man zu Cimmol Ammoniakgas, so verdickt es sich; löst man das Produkt in ein erwärmtes Gemenge von Aether und Weingeist auf, so scheiden sich beim Erkalten bestimmbare Krystalle aus, die in Wasser unlöslich, farb- und geruchlos sind, durch eine erhöhte Temperatur sich zersetzen und auf die Salzsäure und Kali ohne Einwirkung sind. Es besteht aus $54C_{24}H_{2N}$, ist also dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzt.

Hydrocinnamid.

204. Cinnamein, Peruvian. Setzt man zu einer Auflösung von Perubalsam in Alkohol eine alkoholische Auflösung von Kali, so scheidet sich ein harzähnlicher Körper aus, und zimmtsäures Kali und Cinnamein bleiben gelöst. Aus dieser Auflösung scheidet Wasser das Cinnamein ab, während das zimmtsäure Kali gelöst bleibt. Aus dem Cinnamein scheidet sich zuweilen bei einer niedrigen Temperatur ein krystallinischer Körper, das Meta-

Cinnamein,

cinnamein, aus, welches in schwachem Alkohol weniger löslich ist, als das Cinnamein.

Das Cinnamein ist ölarartig, schwerer als Wasser, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; bei 305° kocht es, wird aber dabei zum Theil zersetzt. Es besteht aus $14C7H2O$. Mit einer concentrirten Kaliauflösung übergossen, verdickt es sich, Wasser zieht aus der festgewordenen Masse zimmtsäures Kali aus, und ein

Peruvin. ölarziger Körper, Peruvin, scheidet sich aus; dieser ist leichter als Wasser, und darin nur sehr wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Er ist flüchtiger als das Cinnamein und besteht aus $18C12H2O$. Wird Cinnamein mit einer concentrirten Kaliauflösung erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, zimmtsäures Kali bildet sich, aber nur sehr wenig Peruvin. Das Peruvin wird, wenn es aus dem Cinnamein ausgeschieden ist, durch Kali nicht in Zimmtsäure umgeändert. Erwärmtes Cinnamein absorhirt Chlor und verdickt sich damit; die Destillationsproducte der gebildeten Verbindung enthalten Chlorbenzoyl. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinnamein, und durch Versetzen der entstandenen Verbindung mit Wasser, erhält man einen harzartigen Körper, welcher dadurch gebildet wird, daß es Wasser aufgenommen hat. Cinnamein giebt mit Salpetersäure und braunem Bleioxyd einen harzartigen Körper und Bittermandelöl.

Metacinnamein. Das Metazinnamein ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es besteht aus $18C8H2O$, und giebt mit Kali, indem Wasserstoffgas sich entwickelt, zimmtsäures Kali. An der Luft geht es gleichfalls in Zimmtsäure über; daher findet man es bald in dem Balsam, bald nicht.

Perubalsam. Der Perubalsam fließt aus der Rinde eines in Mexiko, Peru u. s. w. wachsenden Baumes, *Myroxylon peruiferum*, freiwillig oder aus Einschnitten aus; frisch ist er ziemlich leichtflüssig, wird aber mit der Zeit fest, indem das Harz desselben sich vermehrt, und zwar dadurch, daß

das Cimmamein Wasser aufnimmt. Dieses Harz ist so zusammengesetzt wie das durch Einwirkung von Schwefelsäure erzeugte; zuerst bildet sich ein Harz, welches weniger Wasser enthält und noch klebrig ist.

Den Tolubalsam erhält man durch Einschnitte in Tolubalsam.
Myrospermum toluiferum, einen in Südamerika wachsenden Baum. Frisch ist er zähflüssig; seine Verharzung geht aber noch rascher vor sich als die des Perubalsams.

Durch Destillation mit Wasser erhält man daraus eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs, $24C18H$. Seine übrigen Bestandtheile sind Zimmtsäure, Cinnamein und zwei Harze, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Das leicht in Alkohol lösliche Harz liefert, der trocknen Destillation unterworfen, Benzoösäure, Toluin (Benzoën, $14C8H$) und Benzoëäther. Das Toluin trennt man vom Benzoëäther durch Destillation; es kocht bei 108° und bildet eine große Reihe von Verbindungen, die denen des Benzins analog zusammengesetzt sind.

205. Diese zahlreichen Verbindungen stehen entweder in directer Beziehung zum Benzin, oder in indirecter, indem Allgemeine
Betrachtungen
über die
Benzin-
verbindungen.
aus ihnen entweder Bittermandelöl, oder Benzoësäure dargestellt werden kann. Sie sind so vollständig als möglich angeführt worden, wenn auch Manches davon jetzt noch mehr in ein Handbuch, als in ein Lehrbuch gehört, um zu zeigen, wie weit Untersuchungen solcher Verbindungen ausgedehnt sind, wie sie mit der organischen Natur in Verbindung stehen, und weil mit diesem Gegenstande die Chemiker sich in neuerer Zeit viel beschäftigt haben und auch noch jetzt so beschäftigt sind, daß nicht allein fortdauernd neue Verbindungen dieser Art entdeckt werden, sondern auch der Zusammenhang der einzelnen Verbindungen und dieser Gruppe mit anderen Gruppen mehr und mehr nachgewiesen wird. In dieser letzten Hinsicht haben die Benzinverbindungen die Norm (den Typus) für einen großen Theil von chemischen Verbindungen gegeben, denn so wie durch Einwirkung von Salpeter-

zen und Thieren vorkommen, oder durch Zersetzung dieser Verbindungen gebildet werden, kann durch die Analyse die Art der Zusammensetzung nicht nachgewiesen werden. Analog zusammengesetzte Körper können zu Schlüssen auf die Zusammensetzung derselben führen. Die Mandelsäure. (Bittermandelölameisensäure) z. B. führt, indem man sie mit der Benzinschwefelsäure vergleicht, darauf, daß das Bittermandelöl dem Sulfobenzid analog, nämlich aus Ameisensäure und Benzin weniger 1 Atom Wasser zusammengesetzt ist, so daß neben der Gruppe, von 12 Atomen Kohlenstoff und 5 Doppelatomen Wasserstoff die andere Gruppe von 2 Atomen Kohlenstoff, 1 Doppelatom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff liegt; Chlorbenzoyl, Brombenzoyl u. s. w. bilden sich demnach, indem diese letztere Gruppe Zersetzungen erleidet. Beim Chlorbenzoyl wird also neben der ersten Gruppe, die in diesen Verbindungen unverändert bleibt, eine von 2 Atomen Kohlenstoff, 1 Doppelatom Chlor und 2 Atomen Sauerstoff liegen.

Diese Abtheilung war besonders und viel früher herausgegeben worden, als die folgenden und jetzt vergriffen; ich habe mich nicht entschließen können, sie unverändert abdrucken zu lassen, um die noch vorrätigen Exemplare der übrigen Abtheilungen zu vervollständigen und es vorgezogen, die Entdeckungen und Untersuchungen, die seit der Herausgabe der ersten Abtheilung gemacht worden sind, vollständig aufzunehmen und die eingeschalteten Blätter besonders zu paginiren.

Berlin, den 20. October 1847.

Der Verfasser.

Die Alkohole.

216. Der Weinalkohol (der Alkohol), der Holzalkohol (der Holzgeist), der Fuselalkohol (das Fuselöl), der Wallrathalkohol (das Aethyl) bilden mit den Verbindungen, die sie eingehen, oder die daraus gebildet werden, oder damit in unmittelbarem Zusammenhange stehen, vier Gruppen; zu jeder derselben gehört eine Anzahl von Substanzen, die durch ihre Zusammensetzung, durch die Art, wie sie sich bilden und aus dem Alkohol entstanden, und wie die Bestandtheile darin mit einander verbunden sind, mit denen der drei andern Gruppen die größte Aehnlichkeit zeigen, und da man sie von einem allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus abhandeln kann, zusammengestellt werden müssen. Die wesentliche Eigenschaft der Alkohole ist, mit Säuren zwei Reihen von Verbindungen zu bilden, welche man Aetherarten nennt; die eine ist neutral und den gewöhnlichen neutralen Salzen, besonders den Ammoniaksalzen, ähnlich zusammengesetzt; die andere besteht aus der neutralen Aetherart und der Säure derselben. Die neutralen bilden sich, indem die Säure sich mit dem Alkohol verbindet, und 1 Atom Wasser sich ausscheidet, und so wie bei den neutralen Salzen 1 Atom Säure sich mit 1 Atom Basis, so verbindet sich 1 Atom Säure mit 1 Atom Alkohol, woraus man die Zusammensetzung von 1 Atom Alkohol bestimmen kann. Beim Weinalkohol verbindet sich 1 Atom Säure mit $4C_{12}H_{20}$, welches also gleich 1 Atom Alkohol ist; und in der Verbindung ist, da 1 Atom Wasser, $2H_{10}$, sich ausscheidet, $4C_{10}H_{10}$ enthalten, welches dem Oxyde in den Salzen entspricht. Die Bildung dieser Verbindungen findet nicht, wie bei den gewöhnlichen Salzen, unmittelbar Statt, sondern, mit wenig Ausnahmen, nur vermittelt Contactsubstanzen; auch bei der Zerlegung derselben treten besondere Umstände ein, wodurch sie sich wesentlich von den gewöhnlichen Salzen

Die Alkohole.

unterscheiden. Bei einigen Alkoholarten kann man eine so zusammengesetzte Verbindung isolirt darstellen; man nennt sie den Aether des Alkohols, sie ist aber nicht als solche in den Aetherarten enthalten, sondern durch die Art der Verbindung der Elemente von der darin enthaltenen verschieden. Aus drei Alkoholarten gelingt es Kohlenwasserstoffarten darzustellen, indem 2 Atome Wasser aus dem Alkohol ausgeschieden werden; sie enthalten auf 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff, und von dieser Zersetzung ausgehend, kann man die Alkohole als aus 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs und 2 Atomen Wasser zusammengesetzt ansehen. 1 Atom des Kohlenwasserstoffs des Weinalkohols, $4C12H2O$, besteht danach aus $4C8H$, des Fuselalkohols, $10C24H2O$, aus $10C20H$, und des Wallrathalkohols, $32C68H2O$, aus $32C64H$.

Eine andere wesentliche Eigenschaft der Alkohole ist, sich mit Sauerstoff zu Säuren zu verbinden; 1 Atom Alkohol verbindet sich mit 4 Atomen Sauerstoff, und 2 Atome Wasser werden ausgeschieden. Man kann deswegen annehmen, daß die Säure aus 1 Atom des Kohlenwasserstoffs des Alkohols und 4 Atomen Sauerstoff bestehe. Verbindet die Säure sich mit Basen, so wird noch 1 Atom Wasser ausgeschieden; 1 Atom Weinalkohol, $4C12H2O$, verbindet sich mit 4 Atomen Sauerstoff zu 1 Atom Essigsäure, $4C8H4O$, welche z. B. mit Kali zu 1 Atom essigsaurem Kali, $K4C6H3O$, sich verbindet. Werden die Alkohole mit Kalihydrat *) erhitzt, so bildet sich dieselbe Säure, indem Wasserstoffgas sich entwickelt. Die Alkohole, und die zu ihren Gruppen gehörenden Substanzen, verbinden sich mit dem Chlor auf eine solche Weise, daß 1 Doppelatom Chlor, $2Cl$, und 1 Doppelatom Wasserstoff, $2H$, sich als Chlorwasserstoff ausscheiden, und in die Stelle

*) Da das Kalihydrat die gläsernen Gefäße, worin man die Einwirkung am besten studiren kann, zu stark angreift, so wendet man ein Gemenge von gleichen Theilen Kalihydrat und Kalkerde an, welche man bis zum Glühen erhitzt hat.

des Doppelatoms Wasserstoff ein Doppelatom Chlor tritt. Brom und Jod verhalten sich ähnlich wie Chlor, doch sind ihre Verbindungen minder zahlreich und weniger studirt. Nimmt man die Eigenschaft, Aetherarten zu bilden, als den wesentlichen Charakter eines Alkohols an, so gehört auch das Glycerin (Oelstüfs) zu den Alkoholen; auf jeden Fall ist es für das Studium desselben, so wie für das des Essiggeistes, sehr erleichternd, wenn man sie mit den Alkoholarten abhandelt. Mit Bestimmtheit darf man erwarten, dafs noch mehrere Substanzen, die zu den Alkoholen gehören, entdeckt werden, welches um so gröfsern Werth haben wird, da man dadurch viele Verbindungen, welche jetzt vereinzelt stehen, in einen wissenschaftlichen Verband bringen kann.

Bei jeder Gruppe wird zuerst der Kohlenwasserstoff des Alkohols, dann der Alkohol selbst, dann die Aetherarten desselben, darauf der Aether, und dann die Säure und die Oxyde der Gruppe abgehandelt werden, und zuletzt die Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Chlor, Brom u. s. w. auf die Substanzen der Gruppen entstehen; beim Wein- und Holzalkohol werden die letzteren zusammen abgehandelt werden, weil bei diesen ein Uebergang aus der einen Gruppe in die andere Statt findet.

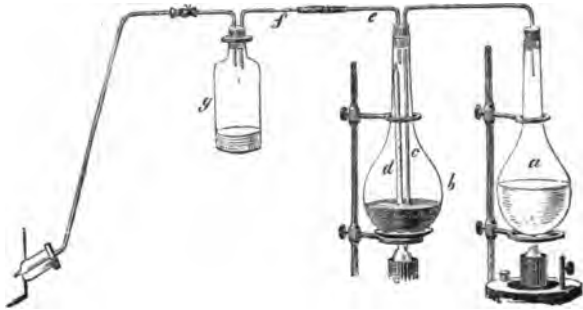
Gruppe des Weinalkohols.

Das Aetherin.

217. Das Aetheringas erhält man am leichtesten, wenn man Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160° und etwas darüber auf Alkohol einwirken; läfst der Alkohol, $4C_{12}H_{20}$, zerfällt dabei in Aetheringas, $4C_8H$, und Wasser, $4H_2O$. Die Theorie der Darstellung desselben kann man am besten studiren, wenn man in einem Kolben α Alkohol bis zum Kochen erhitzt, so dafs die Dämpfe desselben in die Flüssigkeit des Kolbens d einströmen; diese besteht aus Schwefelsäure, welche man mit so viel Wasser versetzt hat, dafs sie bei 160° bis 165°

Darstellung
des Aetherins,
um die Theorie
derselben zu
studiren,

kocht. Auf 100 Theile englische Schwefelsäure nimmt man 30 Theile Wasser; man erhitzt sie bis einige Grad über 160° , und erhält sie bei dieser Temperatur während der Operation. Der Kolben steht in einem Sandbade. Nachdem zuerst ein Theil Wasser durch den Alkohol ausgetrieben worden ist, entwickelt sich aus allen Theilen



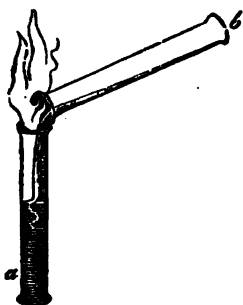
der Flüssigkeit das Aetheringas und Wassergas in Blasen, und zwar in dem Verhältniß, wie das Alkoholgas einströmt und von der Flüssigkeit absorbirt wird; ein Theil Alkoholgas, welcher nicht mit der Flüssigkeit bei einem starken Einströmen der Dämpfe in Berührung gekommen ist, und das Wassergas verdichten sich in der Flasche *g*. Aether bildet sich nur sehr wenig, und ein saurer Körper fast gar nicht. Das Gas fängt man in einem Gasbehälter auf.

um es in
größerer
Quantität zu
erhalten.

Um schnell und bequem Aetheringas darzustellen, wendet man blos den Kolben *d*, die Flasche *g* und das Entbindungsrohr an. In den Kolben gießt man ein Gemenge von 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Alkohol, und stellt ihn so weit in ein Sandbad, als die Flüssigkeit reicht. Man erhitzt das Gemenge allmählig, indem man sich insbesondere im Beginn vor dem Steigen desselben hüten muß; später geht die Entwicklung ruhig vor sich, so daß man über der Spirituslampe so viel Gas entwickeln kann, als in einen Gasbehälter hinein-

geht. Aufser Aetheringas und Wasser erhält man bei dieser Darstellungsweise, indem ein Theil Alkohol und Schwefelsäure sich zersetzt, als Nebenproducte: schwefelichte Säure, Kohlensäure, schweres Weinöl, welches ganz, und Aether, welcher zum Theil mit dem Wasser in der Flasche *g* sich verdichtet, und einen schwarzen Rückstand (Thiomelansäure, $80C48H3S20O$), welcher im Kolben zurückbleibt. Kleinere Quantitäten dieses Gases fängt man in Cylindern, grössere in Gasbehältern auf*). Um es von anderen Substanzen, besonders von Aether zu reinigen, leitet man es zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, und dann durch eine Kalialösung, wozu man den Apparat *y* benutzt, welchen man bei der Analyse von kohlenstoffhaltigen Verbindungen anwendet (s. 153.). Auf die Bildung des Aetherins vermittelt Schwefelsäure und Alkohol werde ich bei der Theorie der Aetherbildung wieder zurückkommen.

218. 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, dafs bei den Verbrennungsprocessen, durch die wir uns Licht verschaf-

*) Mit dem Kohlenwasserstoffgas entwickelt sich zugleich, besonders wenn man mehr Alkohol angewendet hat, als ich angegeben habe, aufser der schweflichten Säure noch Aether. Wenn man das Kohlenwasserstoffgas verbraucht hat, so bleibt der Aether größtentheils in dem Wasser, welches im Gasbehälter enthalten

fen, dieses Gas gebildet wird, und dafs 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 Grubengas (2C u. 2C8H), und, wenn sie weißglühen, in Kohle und 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 dicker Rauch ausgeschieden. Wenn man 3 Maafs Sauerstoffgas mit 1 Maafs dieses Gases mischt, und das Gemenge verbrennen läßt, so erhält man 2 Maafs Kohlensäure und tropfbar-flüssiges Wasser. Zu dieser Verbrennung bedarf man einer besonderen Vorrichtung, weil, wenn das Gemenge sich auf einmal verbindet, die Explosion so heftig ist, dafs die stärksten Gefäße, die man gewöhnlich zu solchen Versuchen anwendet, zertrümmert werden. Man muß daher auch zu den gewöhnlichen Detonationsversuchen, welche man mit dieser Gasart anstellt, die Cylinder, ehe man das Gemenge entzündet, mit Tüchern 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, dafs

1 M. Aetheringas (sp. G. 0,9814) = $\begin{cases} 1 \text{ M. Kohlenstoffgas } 0,8438 \\ 2 \text{ M. Wasserstoffgas } 0,1376 \text{ (2. 0,0688)} \end{cases}$

Der Rechnung nach beträgt demnach das spec. Gewicht desselben 0,9814; durch directe Wägungen hat man es

ist, aufgelöst zurück. Will man denselben Gasbehälter nachher 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.

zu 0,9852 gefunden. Dem Gewichte nach besteht es aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff.

Das Aetheringas bildet sich außerdem, wenn man viele vegetabilische oder animalische Substanzen durch eine erhöhte Temperatur zersetzt, z. B. bei der Destillation der Steinkohle, wenn man Oel durch ein glühendes Rohr leitet, und bei andern Zersetzungen.

219. Das schwere Weinöl, welches bei der Darstellung des Aetheringases durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelsäure und Alkohol sich mit den Wasserdämpfen in der Vorlage *b* (s. 206.) verdichtet, erhält man am besten, wenn man auf $2\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure 1 Theil wasserfreien Alkohol nimmt, und die Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Man erhält es gleichfalls, wenn man krystallisirte ätherschwefelsaure Salze so viel als möglich getrocknet der Destillation unterwirft, z. B. ätherschwefelsaure Baryterde, Kalkerde, oder basisches ätherschwefelsaures Bleioxyd. Durch Waschen mit Wasser kann man es von schweflichter Säure, Schwefelsäure, Alkohol und Aether reinigen; unter der Glocke der Luftpumpe, neben einer Schaafe mit Schwefelsäure, verdampfen die letzten anhängenden Verunreinigungen und das Wasser. Es ist sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, hat einen eigenthümlichen Geruch, und sein Geschmack gleicht etwas dem der Pfeffermünze. Das specifische Gewicht desselben beträgt 1,133; es besteht aus $8C18H102S$.

Schweres
Weinöl.

Da man Kalium mit dem gereinigten Weinöl bei der gewöhnlichen Temperatur, ohne daß es zersetzt wird, in Berührung lassen kann, so ist kein beigemengtes Wasser darin enthalten. Legt man zu der Substanz, welche mit der Schwefelsäure verbunden ist, noch 1 Atom Wasser ($2H10$) hinzu, so hat sie die Zusammensetzung des Aethers. Da man diese Substanz nicht isoliren, auch nicht mit andern Säuren verbunden darstellen kann, so ist es bis jetzt noch schwer, sich eine richtige Vorstellung von der

Zusammensetzung des Weinöls zu machen; sie scheint aber eine bestimmte Verbindung zu sein, da man sie stets auf dieselbe Weise zusammengesetzt gefunden hat. Wasserfrei läßt sie sich ohne Zersetzung überdestilliren; sie kocht bei 280° . In der Flüssigkeit, durch deren Destillation man sie gewinnt, muß sie nur in sehr geringer Menge vorkommen, da man sie als Weinöl nicht daraus abscheiden kann.

Fester und
flüssiger Koh-
lenwasserstoff
aus dem
Weinöl.

220. Weinöl zerfällt, mit Wasser übergossen, und zwar sehr rasch, wenn es damit erwärmt wird, in Aetherschwefelsäure und eine ölartige Flüssigkeit, welche sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelt; dasselbe findet Statt, wenn man eine Basis darauf einwirken läßt, nur daß sich alsdann ein ätherschwefelsaures Salz bildet. Diese Zersetzung kann zu der Vermuthung Veranlassung geben, daß das schwere Weinöl eine Verbindung der ölartigen Flüssigkeit mit Aetherschwefelsäure sei. Die ölartige Flüssigkeit stellt man einige Tage hindurch an einen sehr kalten Ort; es sondern sich alsdann Krystalle 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, 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 spec. Gewicht von 0,980.

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

Beide Substanzen enthalten in 100 Th. 85,96 Kohle und 14,04 Wasserstoff, sind also genau so zusammengesetzt, wie das gasförmige Aetherin.

Wenn man Alkohol mit Zinkchlorür destillirt, dessen Auflösung man so lange eingedampft hat, bis es anfängt sich zu verflüchtigen, so zerfällt er bei einer Temperatur jenseits 220° in Wasser und in zwei ölartige Verbindungen, wovon die eine, welche unter 100° kocht, aus 4C9H besteht; in gasförmigem Zustande beträgt das spec. Gewicht 3,96. Die andere kocht bei ungefähr 300°, ist dickflüssig, schwach gelblich gefärbt, und wird durch Schwefelsäure etwas zersetzt; sie besteht aus 4C7H. Ein Oel (das süsse Weinöl) mit ähnlichen Eigenschaften, bleibt bei der Rectification des rohen Aethers, welchen man mit Kalkmilch versetzt hat, auf der Oberfläche der zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit zurück; wenn man diese destillirt, so geht es mit dem Wasser über, auf dessen Oberfläche es sich ansammelt. Das rohe Oel hat ein spec. Gewicht von 0,917, durch Schwefelsäure wird es zersetzt, an der Luft wird es dickflüssig, bei 280° fängt es an zu kochen, und der Kochpunkt steigt bei der Destillation bis über 300°; es ist demnach wahrscheinlich ein Gemenge. Wenn man es einige Mal über Kalkerde, und dann über Kalium rectificirt, so erhält man eine bestimmte Verbindung, welche ein spec. Gewicht von 0,987 hat und bei 280° kocht; es ist

1 M. des gasf. Oels (spec. Gew. 9,528) = 10 M. Kohlenstg. u. 16 M. Wasserstg.

Der Luft ausgesetzt, zieht es sehr rasch Sauerstoff an, indem es dickflüssig wird. Das rohe Oel ist in ungefähr 9 Theilen wasserfreiem Alkohol löslich. Weder von diesen Verbindungen, noch von den vorhergehenden, ist das Verhalten zum Chlor, zu den Säuren u. s. w., studirt worden, und erst, wenn dieses, was zu interessanten Resultaten führen kann, geschehen ist, kann man sich über die Natur derselben eine richtige Vorstellung machen.

Kohlenwasserstoffarten erhalten

durch Einwirkung von Zinkchlorür auf Alkohol,

bei der Rectification des rohen Aethers.

Alkohol.

Destillation
des Alkohols
aus geistigen
Getränken.

221. Die berauschende Eigenschaft des Weines, des Branntweins, des Bieres und verschiedener anderer Getränke rührt von einer chemischen Verbindung 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, 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 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 bis 12 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 gröblich zerstoßen und mit einem gleichen Gewicht käuflichen, 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 nimmt alsdann die Destillation in einem Kolben mit einem

Wasserfreier
Alkohol.

Abkühlungsapparat vor, wie ich ihm gleich bei der Aetherdarstellung anführen werde, wenn man kleinere Quantitäten, oder in einer Retorte mit Vorlage, wie bei der Darstellung der Salpetersäure, wenn man gröfsere Mengen darstellen will; von dem angewandten Alkohol destillirt man die Hälfte ab. Der wasserfreie Alkohol hat ein spec. Gewicht von 0,7947 bei 15°; ist aber der destillirte Alkohol schwerer, so mufs man ihn noch einmal mit Chlorcalcium destilliren. Gröfsere Quantitäten stellt man sehr bequem dar, wenn man in eine Destillirblase ungelöschten Kalk hineinschüttet, darauf eine gleiche Gewichtsmenge von käuflichem, concentrirtestem Alkohol giefst und damit eine Zeit lang stehen läfst. Der Kalk verbindet sich allmählig mit dem Wasser des Alkohols, den man, wenn man ihn hernach damit destillirt, ganz wasserfrei erhält. Der Alkohol, welcher mit Kalk dargestellt wird, hat einen unangenehmen, von einer fremden Beimengung herführenden Geruch. An Alkohol geht aufserdem etwas verloren, weil sich die Wärme bis in die Mitte der grofsen Masse nicht gehörig verbreitet; mit der Kalkerde geht der Alkohol jedoch keine Verbindung dabei ein. Den wasserfreien Alkohol pflegt man in dem gewöhnlichen Leben absoluten Alkohol zu nennen.

222. Der wasserfreie Alkohol ist farblos und dünnflüssiger als Wasser; beim mittleren Barometerstande kocht er bei 78,41. Das spec. Gewicht des gasförmigen Alkohols hat man zu 1,6133 gefunden. Selbst bis zu einer Temperatur von — 72° erkaltet, wird er nicht fest. Mit Kupferoxyd verbrannt, hat man ihn in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus 52,65 Kohlenstoff, 12,90 Wasserstoff, 34,45 Sauerstoff. Berechnet man hiernach das spec. Gewicht des Alkoholdampfes und die Zusammensetzung dem Maafse nach, so besteht

Eigenschaften
des Alkohols.

Zusammen-
setzung.

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

Alkohol und
Wasser.

223. 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, daß zwischen dem Alkohol und dem Wasser eine Anziehung Statt findet; 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 Verhältniß 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 spec. 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 spec. Gewichte sehr verwickelt wird, so werde ich hierauf in der Abtheilung, worin die chemische Analyse abgehandelt wird, weitläufig zurückkommen. Gewöhnlicher Branntwein enthält 30 bis 52 p. C. Alkohol, der rectificirte Weingeist (*spiritus vini rectificatus*) 55 bis 56 p. C., der höchstrectificirte (*rectificatissimus*) 81 bis 85 p. C., der alkoholisirte (*alcoholisatus*) 91 bis 95 p. C. Alkohol.

Verbindungen
des Alkohols.

224. Der Alkohol verbindet sich auf ähnliche Weise, wie das Wasser, mit verschiedenen Substanzen, insbesondere mit Salzen, z. B. mit Chlorcalcium, mit salpetersaurer Kalkerde. Er löst auf dieselbe Weise, wie das Wasser, Gasarten auf, und von den meisten mehr als das Wasser. Viele Substanzen, welche im Wasser unlöslich sind, sind im Alkohol löslich. 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.

Die zusammengesetzten Aetherarten.

Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohol entstehen zwei Reihen von Verbindungen, wovon die eine aus indifferenten Körpern, die andere, bei welcher die doppelte Menge Säure in die Verbindung eingeht, aus Säuren besteht; einige Säuren, wie die Oxalsäure, bilden die neutrale und die saure, andere, z. B. die Essigsäure, nur die indifferente, andere, z. B. die Schwefelsäure, nur die saure. Die indifferenten Verbindungen bilden sich, indem 1 Atom Säure sich mit $4C_{12}H_{20}$, welches also 1 Atom Alkohol entsprechen würde, verbindet. Aus dieser Verbindung scheidet sich 1 Atom Wasser aus, so dass in der Verbindung $4C_{10}H_{10}$ enthalten sind; und die sauren bilden sich, indem 1 Atom Säure sich mit 1 Atom der indifferenten Verbindung vereinigt.

Die indifferente Verbindung der Oxalsäure, \ddot{C} , besteht also aus $4C_{10}H_{10} + \ddot{C}$, die saure aus $4C_{10}H_{10}\ddot{C} + \ddot{H}\ddot{C}$, und die Salze derselben aus $4C_{10}H_{10}\ddot{C} + R\ddot{C}$, indem mit R 1 Atom irgend eines Metalles bezeichnet wird. Wirkt eine Wasserstoffsäure auf den Alkohol ein, so scheiden sich 2 Atome Wasser aus; ist es z. B. Chlorwasserstoffsäure, $2H_2Cl$, so bildet sich $4C_{10}H_2Cl$. Vergleicht man die Aetherarten mit anderen Verbindungen der Säuren, so findet man, dass sie in ihrer Zusammensetzung mit den Ammoniakverbindungen ganz übereinstimmen. Oxalsaures Ammoniak (ohne Krystallisationswasser) besteht aus $2N_8H_{10} + \ddot{C}$, die saure Verbindung aus $2N_8H_{10}\ddot{C} + \ddot{H}\ddot{C}$, und wenn man Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak verbindet, so erhält man $2N_8H_2Cl$ (Salmiak). Die Ammoniakverbindungen zeigen wiederum die größte Aehnlichkeit mit denen des Kaliums, und da diese Verbindungen gleiche Krystallform

Die Zusammensetzung der Aetherarten

ist wie die der Ammoniakverbindungen,

haben, so liegt in den Ammoniakverbindungen an derselben Stelle, wo in der Kaliumverbindung das Kalium liegt, $2N8H$. Diese Gruppe hat man Ammonium genannt, weil sie in allen Ammoniakverbindungen dem Kalium sich ähnlich verhält; und aus demselben Grunde nennt man bei den zusammengesetzten Aetherarten die Gruppe $4C10H$ Aethyl (Aetherstoff), weil sie sich wie das Ammonium, oder wie ein Metall, in ihren Verbindungen verhält. Auch liegt diese Gruppe an derselben Stelle, wo das Ammonium oder das Metall liegt, doch hat man noch keine Uebereinstimmung irgend eines Salzes mit einer Aetherart in der Krystallform gefunden; die Aethylgruppe nimmt wahrscheinlich einen andern Raum ein, als das Ammonium, oder als irgend ein Metall. Verfolgt man die Analogie zwischen den Aetherarten und den Ammoniaksalzen weiter, so wird auf dieselbe Weise, wie die Gruppe $2N8H10$ in Ammoniak $2N6H$, und in Wasser $2H10$ sich zerlegt, die Gruppe $4C10H10$ sich in $4C8H$ Aetherin und $2H10$ zerlegen lassen. Daraus, das die Gruppe $4C10H10$ wie ein Metalloxyd, und $4C10H$ wie ein Metall in Verbindungen eingeht, folgt nicht nothwendig, das Ammonium und Aethyl isolirt dargestellt werden können, oder überhaupt als selbstständige Verbindungen existiren; aus den Thatsachen selbst folgt nur, das ein Körper, welcher in Ammoniak und Wasser zerlegt und darin dargestellt werden, oder der in Aetherin und Wasser zerlegt werden kann, sich gegen die Säuren wie ein Metalloxyd verhalte. Was die Wasserstoffsäuren anbelangt, so verhalten sie sich zum Ammoniak und zum Aetherin wie das Wasser, welches selbst eine Wasserstoffsäure ist.

läßt sich bei den meisten dem Maafse nach angeben.

Die meisten zusammengesetzten Aetherarten lassen sich ohne Zersetzung destilliren, so das man ihr specif. Gewicht im gasförmigen Zustande bestimmen kann; bei den meisten sind in einem Maafse derselben 1 Maafse Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ Maafse Wasserstoffgas, $\frac{1}{4}$ Maafse Sauerstoffgas und die Säure enthalten. Beim Oxaläther und dem Kohlen säureäther sind in einem Maafse 2 Maafse Kohlenstoffgas,

5 Maafs Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas und die Säure enthalten. Mit einer Kalialösung gekocht, werden fast alle zersetzt; sie nehmen das eine Atom Wasser wieder auf, Alkohol bildet sich, und die Säure verbindet sich mit dem Kali. Die Aetherarten, deren Zusammensetzung angeführt werden wird, sind nicht allein mit Kupferoxyd verbrannt, sondern auch noch auf diese Weise entweder durch Kali oder andere Mittel zersetzt worden. Obgleich die Aetherarten wie die Ammoniakverbindungen zusammengesetzt sind, so ist die Art, wie sie sich bilden, und wie die Bestandtheile darin mit einander verbunden sind, eigenthümlich, so dafs sie zu besonderen Betrachtungen führt, welche ich gleich nachher anführen werde.

Zersetzung
desselben
durch Kali.

Die meisten dieser Aetherarten sind nur in wissenschaftlicher Hinsicht von Wichtigkeit; der Essigäther, der Salpeteräther und Salzäther werden als Arzneimittel, der Essigäther und Butteräther zur Darstellung von Franzbranntwein und Rum angewendet.

225. 1) Oxaläther. $4C_{10}H_{10} + \ddot{O}$ ($\ddot{O} =$ Oxalsäure). Den Oxaläther stellt man am reinsten und leichtesten dar, wenn man 1 Theil Oxalsäure, welche man an einem warmen Orte fatesciren läßt, wodurch sie $\frac{2}{3}$ Theile ihres Wassergehaltes (28 p. C.) verliert, und 6 Theile wasserfreien Alkohol in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus man ein Thermometer steckt, so lange destillirt, bis die Flüssigkeit 140° zeigt; dann gießt man den übergegangenen Alkohol zurück, 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.

Oxaläther.
Darstellung.

Der Oxaläther ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und einem angenehmen bitterlichen Geschmack; sein spec. Gewicht beträgt 1,093. Er ist wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen im Alkohol löslich; sein spec. Gewicht in gasförmigem Zustande ist 5,078.

Mit einer Auflösung von Kali in Wasser in Berührung, zersetzt sich der Oxaläther in Oxalsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und Alkohol; kann aus der Luft ganz allmählig Wasser zum Oxaläther zutreten, so scheidet sich Oxalsäure in Krystallen aus, wahrscheinlich das erste Hydrat. Setzt man eine Auflösung von Ammoniak hinzu, so bilden sich zwei Verbindungen, auf welche ich gleich nachher zurückkommen werde, nämlich das Aetheroxamid und das Oramid.

Aetheroxal-
säure.

2) Aetheroxalsäure. Löst man Oxaläther 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 Auflösung nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Setzt man Kali oder andere starke sauerstoffhaltige Basen im Ueberschufs zu Oxaläther und zu ätheroxalsäuren Salzen, so werden oxalsäure 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-säuren Kali, welches man beim Glühen des Salzes erhält, bestimmt wurde; daraus ergab sich, daß das Salz aus Oxaläther und oxalsäurem Kali ($4C\ 10HO\ddot{O} + K\ddot{E}$) ohne Krystallisationswasser bestehe.

226. Löst man dieses Salz in Alkohol auf, welchen man mit so vielem Wasser versetzt, daß 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 läßt, 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, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder essigsauerm Bleioxyd, versetzt, und die Auflösungen erwärmt und eine Zeit lang stehen läßt; kocht man eine Auflösung von oxaläthersaurem Kali und salzsaurer Kalkerde, so bildet sich gleichfalls oxalsaure Kalkerde. Versucht man die Auflösung der Aetheroxalsäure zu concentriren, 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 kohlen-saurer Kalkerde versetzt, kein lösliches Salz mehr erhält. Aus dem Verhalten dieser Säure geht sehr klar hervor, daß sie aus Oxaläther und Oxalsäure besteht.

227. 3) Kohlensaurer Aether, $4C_{10}H_{10}O_6$. Setzt man in einer tubulirten Retorte mit Vorlage zu Oxaläther, welchen man erwärmt, so lange Natrium hinzu, als noch eine Einwirkung Statt findet, so entweicht Kohlenoxydgas, in der Vorlage verdichtet sich etwas kohlen-saurer

Kohlensaurer
Aether.

Aether, und in der Retorte bleibt eine dunkelrothe Masse zurück; zu dieser setzt man Wasser. Der Aether scheidet sich aus und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an; man destillirt sie so lange, als noch Aether übergeht. Diese Auflösung enthält hauptsächlich nigrinsaures Natron; die Nigrinsäure ist schwarz, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Den Aether wäscht man mit Wasser, und nachdem man ihm durch Chlorcalcium das beigemengte Wasser entzogen, destillirt man ihn für sich. Er hat ein spec. Gew. von 0,975, und riecht entfernt wie Oxaläther; er kocht bei 125° bis 126°. Im gasförmigen Zustande beträgt sein spec. Gewicht 4,1. Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird er in der Kälte nicht zersetzt; damit erwärmt, wird er zersetzt, indem Alkohol und kohlen-saures Kali sich bilden. Giebt er mit Ammoniak versetzt ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, Oxamid, so enthält er noch Oxaläther.

Aetherkohlen-
säure.

228. 4) Aetherkohlen-säure. Leitet man Kohlen-säure in eine Auflösung von geschmolzenem Kali in Alkohol, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag, welcher, wenn man die Flüssigkeit gut erkaltet hat, aus ätherkohlen-saurem Kali, kohlen-saurem und saurem kohlen-sauren Kali besteht. Setzt man Aether zur Flüssigkeit hinzu, so enthält dieser das gelöste ätherkohlen-saure Kali. Die Salze übergießt man mit absolutem Alkohol, welcher das ätherkohlen-saure Kali auflöst, das man aus der filtrirten Auflösung durch Aether wieder fällt. Man filtrirt es und trocknet es rasch. Es bildet weiße Blättchen, welche erhitzt mit Flamme brennen. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in saures kohlen-saures Kali und Alkohol. Es besteht aus $4C_{10}H_{10}O\ddot{C} + K\ddot{C}$, ist also dem ätheroxalsäuren Kali analog zusammengesetzt.

Aetherschwefel-
säure.

229. 5) Aetherschwefel-säure. Die Aetherschwefel-säure erhält man, wenn man zu 1 Th. wasserfreien Alkohol 2 Th. concentrirte Schwefel-säure allmählig hinzusetzt; die Säure sättigt man mit kohlen-saurem Baryt. Die

unveränderte Schwefelsäure verbindet sich mit der Baryterde zu einem unlöslichen, die Aetherschwefelsäure 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 ölarartig, 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.

230. Die ätherschwefelsauren Salze erhält man, wenn man die Auflösung der ätherschwefelsauren 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 ätherschwefelsaure Baryterde nicht zersetzt. Das krystallisirte Kalisalz besteht nach verschiedenen genauen Untersuchungen aus $\text{K}\ddot{\text{S}} + 4\text{C}10\text{H}10\ddot{\text{O}}\ddot{\text{S}}$.

231. 6) Aetherphosphorsäure. Mischt man gleiche Theile Phosphorsäure, welche so concentrirt angewandt werden muß, daß sie dickflüssig ist, und wasserfreien Alkohol, erhält die Flüssigkeit einige Minuten bei 80° , und verdünnt sie am andern Tage mit der achtfachen Menge Wasser, so erhält man, wenn man sie mit kohlen-saurer 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 ätherphosphorsäure Baryterde in Krystallen. 100 Theile Wasser lösen 9,3 Theile 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 bis zur Rothglühhitze er-

hitzen, ohne daß es zersetzt wird; es verliert dabei nur Krystallisationswasser, 12H . 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 in Wasser löslich sind, durch Fällen einer Auflösung des Barytsalzes mit Auflösungen des schwefelsauren Salzes dieser Basen erhalten.

Zusammensetzung der ätherphosphorsauren Salze.

232. In der ätherphosphorsauren Baryterde, deren Zusammensetzung durch eine Analyse ermittelt worden ist, und in den andern ätherphosphorsauren Salzen, verhält sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Phosphorsäure wie 3:5, also wie in den basischen phosphorsauren Salzen, so daß hier ein ganz anderes Verhältniß eintritt, als bei den anderen sauren, zusammengesetzten Aetherarten. Die ätherphosphorsauren Salze verhalten sich unstreitig den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen ähnlich, in welchen 2 Atome Basis und 1 Atom Wasser mit 1 Atom Säure, $(2\text{R} + 1\text{H}) + \ddot{\text{P}}$, verbunden sind, so daß die Zusammensetzung des Barytsalzes durch $(2\text{Ba} + 4\text{C}10\text{H}10) + \ddot{\text{P}}$ anzugeben ist, oder wenn phosphorsaurer Aether darin enthalten ist, durch $2 \cdot (3\text{Ba} + \ddot{\text{P}}) + (3 \cdot 4\text{C}10\text{H}10 + \ddot{\text{P}})$.

Aetherphosphorsäure mit essigsauerm Kali destillirt, giebt Essigäther, woraus folgt, daß die Aetherphosphorsäure der Aetherschwefelsäure, und nicht der Isaethionsäure analog zusammengesetzt ist.

Eigenschaften der Aetherphosphorsäure.

233. Die Aetherphosphorsäure erhält man durch die Zerlegung des ätherphosphorsauren Baryts mit Schwefelsäure; abgedampft unter der Luftpumpe, erhält man sie als syrupsdicke Flüssigkeit. In einer concentrirten Auflösung bilden sich kleine Krystalle; in Wasser aufgelöst, kann man sie, ohne daß sie sich zersetzt, kochen. Im concentrirten Zustand 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 nie-

drigen Temperatur, oder erhitzt man das Gemenge bis zum Kochen, so ist die Menge der gebildeten Aetherphosphorsäure nicht merklich verschieden.

234. 7) Salpeteräther, $4C_{10}H_{10}N\ddot{N}$ ($\ddot{N} =$ salpetrichte Säure). 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 3 Theile wasserfreien Alkohol, oder $3\frac{3}{10}$ Theile Alkohol von 90 p. C., dann 1 Theil Wasser, und darauf 2 Theile rauchende Salpetersäure gießt. Wenn man das Glasrohr des Trichters so enge wählt, dafs 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, die Salpetersäure giebt an einen Antheil Alkohol Sauerstoff ab, wodurch Wasser und Kohlensäure, die entweicht, gebildet werden, und sind in salpetrichte Säure umgeändert, die sich mit einem anderen Antheil Alkohol zu Salpeteräther verbindet, welcher, da er leichter als Wasser ist, im Wasser in die Höhe steigt, so dafs 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, dafs die Flüssigkeit aus dem Gefäße herausgeworfen 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 gröfsere Mengen davon darstellen, so nimmt man mehrere Cylinder;

Salpeteräther.
Darstellung.

die Cylinder verschliefst 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.

Eigenschaften
desselben.

Den Salpeteräther, wenn man ihn vorsichtig bei einer niedrigen Temperatur überdestillirt, erhält man farblos und von eigenthümlichem süßen, stechenden Geschmack. Er hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 0,886, im gasförmigen von 2,627, riecht den Borsdorfer Aepfeln ähnlich, kocht bei 21° , und ist nur in 48 Theilen löslich. Er zersetzt sich allmählich, indem Stickstoffoxyd sich entwickelt; sehr rasch, wenn Wasser oder eine Basis, z. B. Kalkerde gegenwärtig ist, wobei eine Säure, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, aber nicht Essigsäure sich bildet.

Darstellung
aus salpetricher
Säure und
Alkohol.

235. Am leichtesten erhält man den Salpeteräther, wenn man salpetriche Säure in verdünnten Alkohol leitet. In der Flasche *a* (s. 217.) erwärmt man, mittelst eines Wasserbades, 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht; durch das Rohr *c* strömt die salpetriche Säure in den verdünnten Weingeist der Flasche *b*, welcher von Alkohol 60 p. C. enthält. Es wird, indem die Säure sich mit dem Alkohol verbindet, so viel Wärme frei, daß der Aether nicht allein überdestillirt, sondern man auch die Flasche abkühlen muß. Das Rohr *e* ist mit dem Rohr *i* des Abkühlungsapparats, der bei der Aetherdarstellung angeführt werden wird, verbunden. Der auf diese Weise dargestellte Aether hat ein spec. Gewicht von 0,947, und kocht bei $16^{\circ}4$. Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol versetzt, zersetzt er sich ohne Bräunung mit dem Kali, indem salpetrichsaures Kali und Alkohol sich bilden, während der nach der ersten Methode bereitete sich bräunt, welches von beigemengtem Aldehyd herrühren kann.

Eine Auflösung von Salpeteräther in Weingeist, die man am zweckmäßigsten bereitet, wenn man zu 8 Theilen wasserfreiem Alkohol 1 Theil reinen Salpeteräther setzt, wird als Arzneimittel angewandt. Eine ähnliche Auflösung erhält man, wenn man 4 Theile höchstrectificirten Weingeist mit 1 Theil Salpetersäure so lange destillirt, bis $3\frac{1}{2}$ Theile übergegangen sind, und das Destillat, um die freie Säure wegzunehmen, über Magnesia rectificirt.

*Spiritus
nitrico-
aethereus.*

236. 8) Essigäther, $4C_{10}H_{10}\bar{A}$ ($\bar{A} = 4C_6H_3O$).

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 leichtesten erhält man ihn, wenn man 7 Theile Schwefelsäure und 8 Theile wasserfreien Alkohol mit einander mischt, und das Gemisch auf 10 Theile wasserfreies essigsaures Natron, oder 20 Theile wasserfreies essigsaures Bleioxyd, die man in eine Retorte geschüttet hat, gießt, und das Gemenge darauf so lange destilliren läßt, als noch Essigäther übergeht, wobei die Temperatur in der Retorte nicht über 100° steigt. Die Vorlage muß man sorgfältig kalt erhalten. Von der angewandten Schwefelsäure reichen $\frac{7}{8}$ hin, um mit dem Natron oder dem Bleioxyd ein neutrales Salz zu bilden. Die übergegangene Flüssigkeit versetzt man so lange mit kohlensaurem Natron, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Die Flüssigkeit, welche über der wässerigen Auflösung steht und noch Alkohol enthält, gießt man auf Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium, welches man so oft wiederholt, bis das Chlorcalcium nicht mehr feucht wird, und destillirt sie alsdann damit in einem ähnlichen Apparate, wie zur Aetherdestillation angewandt wird; was zuerst übergeht, enthält etwas Aether.

Essigäther.
Darstellung.

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 Essig-

Eigenschaften
desselben.

säure 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; er kocht bei 74° ; sein spec. Gewicht im gasförmigen Zustand ist 3,0634. Er ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, und nur in 7 Theilen Wasser löslich; löst er sich in weniger Wasser, so enthält er Alkohol.

Der Essigäther wird als Arzneimittel angewandt, und in neuer Zeit in großer Menge zur Darstellung von künstlichem Rum und Franzbranntwein. Im Großen stellt man ihn in einer Blase dar, indem man auf dieselbe Weise, wie im Kleinen verfährt, nur daß man statt 8 Theile wasserfreien Alkohol ungefähr 16 Theile Alkohol von 90 p. C. nimmt. Der Essigäther geht zuerst über; er ist stets alkoholhaltig.

Ameisenäther. 237. 9) Ameisenäther, $4C_{10}H_{10}O\bar{F}$ ($\bar{F}=2C_2H_3O$). 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. Im Großen bereitet man ihn seit einiger Zeit zur Rumdarstellung; ein Gemenge von 10 Theilen Stärke und 37 Theilen feinem Braunsteinpulver wird in einer Blase mit 30 Theilen Schwefelsäure, 15 Theilen höchstrectificirtem Weingeist bei mäßiger Wärme so lange destillirt, als Aether übergeht. Durch zweimaliges Rectificiren über Chlorcalcium erhält man ihn rein.

Der Ameisenäther ist farblos; er riecht und schmeckt nach Pfirsichkernen. 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.

238. 10) Citronensaurer Aether, $4C10H10\bar{C}$ Citronensaurer Aether. ($\bar{C}=4C4H4O$). Destillirt man 1 Th. Citronensäure mit 4 Th. 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 ein ölarziger Körper zu Boden; durch Schütteln mit Wasser, worin etwas Ammoniak aufgelöst ist, kann man ihn von der anhängenden Säure reinigen. Diese Verbindung bildet sich schneller und in größerer Menge, wenn man 1 Th. Citronensäure, $1\frac{1}{4}$ Th. Alkohol und $\frac{5}{8}$ Th. Schwefelsäure so lange destillirt, bis gewöhnlicher Aether anfängt sich zu entwickeln. Gießt man das Uebergegangene zu wiederholten Malen zurück, so ändert der citronensaure Aether sich in aconitsauren Aether, und dieser, bei fortgesetzter Einwirkung, wahrscheinlich in itaconsauren Aether um. Citronensäure in Alkohol gelöst, giebt mit Salzsäure, auf dieselbe Weise behandelt, wie die Aconitsäure, keinen Aether.

11) Aconitsaurer Aether, $4C10H10\bar{A}c$ Aconitsaurer Aether. ($\bar{A}c=4C2H3O$). Er bildet sich, wenn man die Säure in Alkohol auflöst und Chlorwasserstoffgas in die Auflösung leitet, welche man in einem Wasserbade bei einer Temperatur erhält, bei welcher sie kocht. Durch Zusatz von Wasser scheidet man den Aether ab; sein specifisches Gewicht ist 1,074; bei 236° kocht er und zersetzt sich dabei.

12) Itaconsaurer Aether (Brenzcitronenäther), $4C10H10\bar{C}$ Itaconsaurer Aether. ($\bar{I}=5C4H3O$). Man erhält ihn auf dieselbe Weise. Sein spec. Gewicht ist 1,05; er kocht bei 227° und zersetzt sich zum Theil beim Kochen.

13) Citraconsaurer Aether, $4C10H10\bar{C}i$ Citraconsaurer

Aether. =5C4H3O). Er wird wie der vorhergehende dargestellt, und ist ihm sehr ähnlich.

Aepfelsaurer Aether. 14) Aepfelsaurer Aether wird wie der citronensaure Aether dargestellt; er ist, wie die vorhergehenden, eine ölartige Flüssigkeit und ihnen ähnlich, aber noch wenig untersucht.

Aetherweinsäure. 239. 15) Aetherweinsäure. Zu einer neutralen Verbindung hat man Alkohol und Weinsäure oder Traubensäure noch nicht verbinden können; beide Säuren verbinden sich damit zu Säuren.

Die Aetherweinsäure bildet sich, wenn man 1 Theil Weinsäure in 1 Theil 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, wobei 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.

Aetherweinsäure Salz. 240. Die ätherweinsauren Salze erhält man durch Substanzen der Basis mit der Säure. Das ätherweinsäure Kali ist leicht löslich in Wasser; man kann es in bestimmten Krystallen erhalten. Kocht man die Auflösung desselben, so scheidet sich saures weinsaures Kali aus, und Alkohol wird frei. Diejenigen Salze, welche sich bei der

Temperatur, wobei alles Wasser, was sie abgeben, fortgeht, noch nicht zersetzen, sind den oxaläthersauren analog zusammengesetzt. Das Silbersalz, $4C10H10\bar{T} + \dot{A}g\bar{T}$ ($\bar{T} = 4C4H5O$), erhält man in dieser Zusammensetzung krystallisirt, wenn man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit dem Barytsalze fällt. Die krystallisirte Säure besteht aus $4C10H10\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$.

241. 16) Aethertraubensäure. Um diese Säure zu gewinnen, übergießt man 1 Th. Traubensäure mit 4 Th. Alkohol, und destillirt die Auflösung bei einer gelinden Wärme, indem man von Zeit zu Zeit den übergegange- nen Alkohol zurückgießt. Wenn die bis zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit keine Krystalle absetzt, so ver- dünnt 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.

Aethertrau-
bensäure.

242. Die krystallisirte Säure besteht aus $4C4H10\bar{U} + \dot{H}\bar{U}$ ($\bar{U} = 4C4H5O$); sie enthält also ein Atom Was- ser mehr, als die Aetherweinsäure, so daß bei dieser Säure dasselbe Verhältniß Statt findet, wie bei der Wein- säure und Traubensäure. Das Silbersalz, welches man wie das ätherweinsäure erhält, ist auch wie dasselbe zu- sammengesetzt. Die Säure hat also genau in ihren Sal- zen die Zusammensetzung der vorigen; zuweilen enthal- ten dieselben eine verschiedene Menge Wasser, als die ätherweinsäuren; im luftleeren Raum über Schwefelsäure entwässert, geben sie dieses Wasser ab. Das Kalisalz enthält man in bestimmbaren Krystallen.

Aethertrau-
bensäure
Salze.

17) Brenzweinäther, $4C10H10p\bar{T}$ ($p\bar{T} = 5C6H3O$), erhält man wie den Aconitsäurenäther; sein spec. Gewicht beträgt 1,016; bei 218° fängt er an zu kochen

Brenzweïn-
äther.

und geht zum Theil unverändert über; er schmeckt bitter und riecht schwach nach Calmus.

Benzoëäther.

243. 18) Benzoëäther, $4C_{10}H_{10}\bar{B}z$ ($\bar{B}z = 14C_{10}H_{30}$). Destillirt man 4 Th. wasserfreien Alkohol, 2 Th. Benzoësäure und 1 Th. concentrirte Salzsäure, bis die Temperatur bis 180° steigt, gießt 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, im gasförmigen Zustande 5,24. In kaltem Wasser ist er unlöslich, in warmem Wasser wenig, aber in Alkohol in jedem Verhältnisse löslich. Mit einer Kalialösung in Berührung, zersetzt er sich nach einiger Zeit in Alkohol und Benzoësäure, welche sich mit dem Kali verbindet. In concentrirter Salpetersäure löst er sich auf, ohne zersetzt zu werden.

244. Dieser Aether bildet sich noch auf eine recht interessante Weise. Setzt man Chlorbenzoyl 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 ölarziger Körper zu Boden, $14C_{10}H_2Cl_2O$ (Chlorbenzoyl) und $4C_{12}H_2O = 14C_{10}H_{30} + 4C_{10}H_{10}$ und $2Cl_2H$.

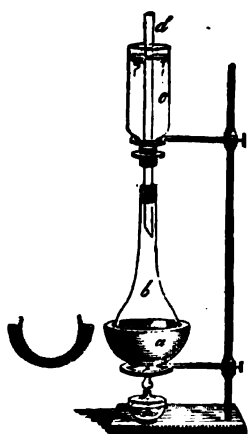
Urinsaurer
(hippursaurer)
Aether.

245. Urinsaurer (hippursaurer) Aether, $4C_{10}H_{10} + 18C_{16}H_2N_5O$. Wenn man eine Auflösung von Urinsäure (Hippursäure) in Alkohol von 0,815 auflöst, in einer Retorte einige Stunden hindurch in Kochen erhält, indem man durch den Tubulus derselben fortdauernd Chlorwasserstoff hineinleitet, und den übergegangenen Alkohol zurückgießt, so scheidet sich beim Zusatze von Wasser

der Aether als eine ölartige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten erstarrt. In Wasser ist er wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus diesen Auflösungen erhält man ihn in Krystallen, wenn man sie verdampfen läßt. Er ist geruchlos und von scharfem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 1,043; er schmilzt bei 44°; der Destillation unterworfen, zersetzt er sich. Durch Erhitzen mit reinem Kali, ja sogar mit einer Ammoniakauflösung wird er zersetzt, und ein urinsaures Salz und Alkohol bilden sich; auch durch Salzsäure wird er in der Wärme in Urinsäure und Alkohol zersetzt.

246. 19) Benzoësalpetersaurer Aether, $4C_{10}H_{10}O + 14C_8H_3O_2N_4O$. Man erhält ihn, wenn man einige Stunden hindurch eine Auflösung von Benzoësalpetersäure in Alkohol, welche man mit etwas Schwefelsäure versetzt, kochen läßt, darauf die Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak und dann mit Wasser versetzt. Jenseits 30° sondert er sich flüssig aus und wird beim Erkalten fest. Aus der warmen concentrirten Auflösung erhält man ihn beim Erkalten in gut bestimmbar, farblosen Krystallen. Er schmilzt bei 30°, kocht bei ungefähr 300°, und destillirt unverändert über.

Benzoësalpetersaurer Aether.



247. Da die Bildung dieser Aetherarten und mehrerer anderer beim Kochpunkt des Alkohols vor sich geht, ohne dafs eine stärkere Concentration nöthig ist, so bringt man das Gemenge in einen Kolben *b*, welchen man, in ein Wasserbad *a* gestellt, so stark vermittelst einer Spirituslampe erhitzt, dafs der sich entwickelnde Alkoholdampf in dem Rohr *d* durch das Wasser *c* vollständig condensirt wird und in den Kolben wieder zurücktröpfelt. Der Kolben steht auf einem eisernen Triangel, und nicht unmittelbar

auf dem Boden, um das Stofsen zu verhüten.

- Zimmtsaurer Aether. 20) Zimmtsaurer Aether, $4C_{10}H_{10}\bar{C}m(\bar{C}m = 18C_{14}H_{30})$. Er wird wie der Benzoëäther dargestellt, hat ein spec. Gewicht von 1,13, kocht bei 260° , und zerlegt sich mit Kali sehr leicht in Zimmtsäure und Alkohol.
- Zimmsalpetersaurer Aether. 21) Zimmsalpetersaurer Aether, $4C_{10}H_{10} + 18C_{12}H_{30}2N_4O$. Er wird wie der Benzoësalpetersäurenäther dargestellt. Da die Säure nur wenig in Alkohol löslich ist, so löst sie sich auf in dem Verhältniß, wie sich der Aether bildet. Beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich der Aether in prismatischen Krystallen aus. Er ist nur wenig in Alkohol löslich, jedoch weit löslicher, als die Säure. Er schmilzt bei 136° ; bei ungefähr 300° kocht er, wobei er sich zersetzt.
- Anissalpetersaurer Aether. 22) Anissalpetersaurer Aether wird wie die vorhergehenden dargestellt. Man erhält ihn in erkennbaren Krystallen. Er ist etwas leichter als der zimmsalpetersaure Aether in Alkohol löslich, schmilzt bei 89° , und fängt bei 280° an zu kochen; er zersetzt sich dabei, indem der Kochpunkt steigt. Er ist farb- und geruchlos.
- Picrinsalpetersaurer Aether. 23) Picrinsalpetersaurer Aether bildet sich sehr leicht. Er wird wie der vorhergehende dargestellt. Er ist nur wenig in kaltem Alkohol löslich, leichter in kochendem. Er krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Blättchen, und schmilzt bei 94° ; bei 300° fängt er an zu kochen, und zersetzt sich dabei. Er ist geruchlos und schmeckt brennend und bitter.
- Bernsteinäther. 248. 24) Bernsteinäther, $4C_{10}H_{10}\bar{S}(\bar{S} = 4C_4H_3O)$. Er wird auf dieselbe Weise wie der Benzoëäther dargestellt, und bildet sich schon, wenn man Alkohol mit Bernsteinsäure destillirt. Sein spec. Gewicht beträgt 1,046. Er kocht bei 214° ; er riecht ungefähr wie Benzoëäther. Das spec. Gewicht seines Gases hat man zu 6,2 gefunden.
- Schleimsaurer Aether. 249. 25) Schleimsaurer Aether, $4C_{10}H_{10}\bar{M}u(\bar{M}u6C_8H_7O)$. Löst man 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. Schwefelsäure auf, mit Unterstützung von Wärme, läßt darauf die Auflösung erkalten, und versetzt sie mit 4 Th.

Alkohol, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von Krystallen, welche man durch wiederholtes Auflösen in heißem Alkohol und Krystallisiren aus der gesättigten Auflösung rein erhält. Sie sind geruchlos, von 1,17 spec. Gew., schmelzen bei 158° , und erstarren wieder bei 135° ; bei 170° werden sie zersetzt. Sie sind in kochendem Wasser löslich, und krystallisiren aus der Auflösung, die davon, beim Erkalten derselben, nur 2,2 p. C. zurückbehält. In Aether sind sie unlöslich, und nur in 150 Theilen kaltem Alkohol löslich. Man kann ihn auch auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, darstellen.

26) Brenzschleimsaurer Aether, $4C10H10$ Brenzschleimsaurer Aether.
 $p\bar{M}u$ ($p\bar{M}u = 10C6H5O$). Destillirt man 2 Theile Brenzschleimsäure, 4 Th. Alkohol und 1 Th. Salzsäure, gießt das Uebergegangene zu wiederholten Malen zurück, und versetzt zuletzt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper aus, welcher bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser und Destilliren reinigt man ihn. Er ist farblos, riecht entfernt wie Naphthalin, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, hat ein spec. Gewicht von 1,297, kocht bei 208° bis 210° , und destillirt, ohne zersetzt zu werden. Das spec. Gew. desselben im gasförmigen Zustande beträgt 1,859; durch Chlor wird er zerlegt.

250. 27) Aetherkamphersäure, $4C10H10$ $\bar{C}a$ Aetherkamphersäure.
 $+ \bar{H} \bar{C}a$ ($\bar{C}a = 10C14H3O$). Destillirt man 10 Theile Kamphersäure mit 20 Th. Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, und gießt dann Wasser auf den Rückstand, so scheidet sich die Aetherkamphersäure als ölartiger Körper aus. Sie wird mit Wasser gewaschen, in wässrigem Kali aufgelöst, daraus durch Salzsäure gefällt, dann in Alkohol aufgelöst, und durch Verdampfen desselben rein erhalten. Sie ist farblos, schmeckt unangenehm bitter, riecht sauer, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich; ihr spec. Gewicht beträgt 1,095. Mit Wasser gekocht, zerlegt sie

sich in Kamphersäure und Kamphersäurenäther. Mit den Alkalien, der Kali-, Baryt- und Strontianerde bildet sie in Wasser lösliche Verbindungen, unlösliche mit Bleioxyd, Silberoxyd und den meisten Metalloxyden.

Kampher-
saurer Aether.

28) Kamphersaurer Aether, $4C10H10\bar{C}a$. Unterwirft man Kampheräthersäure der Destillation, so zerlegt sie sich in Kamphersäure und kamphersauren Aether, welche beide übergehen; durch Alkohol, worin die Säure wenig, der Kamphersäurenäther leicht löslich ist, trennt man beide. Setzt man ein wenig Kali zu der Auflösung hinzu, versetzt sie nachher mit Wasser, und destillirt den ausgeschiedenen Aether, so erhält man ihn rein. Er ist örlartig, etwas dunkel gefärbt, hat einen bitteren Geschmack und sehr unangenehmen, ekelregenden Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,029. Er kocht bei 286° .

Oenanthäther.

251. 29) Oenanthäther, $4C10H10\bar{O}e$ ($\bar{O}e = 14C26H20$). Wenn man 5 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Th. Oenanthssäure erhitzt, so schmilzt das Gemenge zuerst zusammen; bei 150° scheidet sich auf der Oberfläche ein örlartiger Körper aus, welchen man mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali erwärmt, um die beigemengte Oenanthssäure zu entfernen. Der Aether ist dünnflüssig, von starkem Weingeruch und scharfem, unangenehmem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 0,862. Er kocht zwischen 225° bis 230° . Sein spec. Gewicht im gasförmigen Zustande beträgt 10,5. Durch kohlen saure Alkalien und durch Ammoniak wird er nicht verändert; durch Kochen mit wässerigem Kali wird er sogleich zerlegt.

Der Oenanthäther kommt fertig gebildet im Wein, im Branntwein, und wahrscheinlich in allen durch Gährung erzeugten alkoholhaltigen Flüssigkeiten vor; er macht einen Hauptbestandtheil des rohen Fuselöls derselben aus (s. Oenanthssäure).

Baldrianäther.

252. 30) Baldrianäther, $4C10H10\bar{V}$ ($\bar{V} = 10C18H30$). Wenn man 5 Theile Alkohol und 2 Theile Schwefelsäure mit 4 Theilen baldriansaurem Natron destillirt, so schwimmt

schwimmt der Aether auf der übergegangenen Flüssigkeit. Durch Waschen mit einer Auflösung von kohlen saurem Natron, wovon er nicht zersetzt wird, reinigt man ihn. Er ist farblos, hat ein spec. Gew. von 0,894, kocht bei $133^{\circ},5$, riecht nach Obst und Baldrian, ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich, und wird von Kali schon kalt zersetzt, indem sich baldriansaures Kali und Alkohol bilden.

253. 31) Korksaurer Aether, $4C_{10}H_{10}\bar{S}u(\bar{S}u = 8C_{12}H_{30})$. Er wird wie der Benzoësalpetersäureäther dargestellt und gereinigt, und dann für sich destillirt, wobei er sich nicht verändert; sein spec. Gewicht ist 1,003; er kocht bei 260° ; durch eine verdünnte wässrige Kaliauflösung wird er nicht zersetzt, durch eine alkoholische sehr leicht; er ist farblos, dünnflüssig, schmeckt wie ranzige Nufskerne, und riecht eigenthümlich.

Korksaurer
Aether.

254. 32 — 40) Löst man Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure, Fettsäure, Elaïdinsäure oder Cocustalgsäure in Alkohol auf und leitet, indem man die Auflösung vermittelt eines Wasserbades bei deren Kochpunkt erhält, Chlorwasserstoffgas hinein, so scheidet sich der gebildete Aether sehr bald ab. Auch bilden sich, wenn man Schwefelsäure zu einer kochenden Auflösung der Säuren in Alkohol hinzusetzt, diese Aetherarten leicht; sie scheiden sich, wenn sie sich gebildet haben, aus der sauren Flüssigkeit, worin sie sehr wenig löslich sind, aus, und sammeln sich auf der Oberfläche derselben an. Den buttersauren und cocussauren Aether erhält man, wenn das Natronsalz der Säure mit Schwefelsäure und Alkohol der Destillation unterworfen wird. Der talgsaure Aether ist fest. Aus der alkoholischen Auflösung kann man ihn in Krystallen erhalten; er schmilzt bei 30° , und zersetzt sich bei der Destillation. Seine Zusammensetzung, so wie die der elaïdinsauren, ist noch zweifelhaft. Die andern Aetherarten sind wie die gewöhnlichen zusammengesetzt. Der margarinsäure Aether läßt sich ohne Zersetzung nicht destilliren; auch durch koh-

Aetherarten
der fettigen
Säuren.

lensaures Natron wird er zersetzt. Der ölsaure Aether löst sich von Oelsäure durch Alkohol reinigen, worin diese leicht, er jedoch nur wenig löslich ist; er ist nicht destillirbar. Den fettsauren Aether wäscht man mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron; er löst sich destilliren und wird bei -9° fest. Der cocustalgsaure Aether ist dünnflüssig und riecht wie Aepfel. Von einer wässrigen Auflösung von Kali werden die Aether der fettigen Säuren im Allgemeinen nur sehr wenig angegriffen, von einer alkoholischen jedoch sogleich zersetzt.

Chlorwasser-
stoffäther
(Chloräthyl,
leichter Salz-
äther).

255. 41) Chlorwasserstoffäther, Salzäther, $4C10H2Cl$. Der Salzäther, welchen man zum Unterschiede von einer andern Verbindung, die ich bei der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol anführen werde, leichten Salzäther genannt hat, stellt man dar, indem man 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theile Alkohol mischt, die Flüssigkeit auf 12 Theile Kochsalz gießt, und es damit in einem Kolben erwärmt, oder indem man in Alkohol, welchen man sehr kalt hält, so lange Chlorwasserstoffgas hineinleitet, als noch etwas absorbirt wird, und die Flüssigkeit in einen Kolben, welchen man in ein Wasserbad stellt, hineingießt. Aus dem Kolben geht zuerst ein Rohr in einen andern Kolben, bis unter das Wasser, welches darin enthalten ist, wie bei der Aetheringasarstellung das Rohr c, und vermittelst eines Rohres steht diese Flasche mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung (s. 278.). Alkohol und Säure, welche mit dem Aether übergehen, werden vom Wasser, welches man bei einer Temperatur 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 Abkühlungsapparat 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 in demselben Apparat, wie der Aether, noch einmal überdestillirt, unter sorgfältiger Abkühlung.

Der leichte Salzäther ist farblos, von scharfem Ge-

schmack und gewürzhaftem Geruch; er kocht bei $12^{\circ},5$; sein spec. Gewicht ist 0,84. Er ist in 50 Theilen Wasser und in allen Verhältnissen in Alkohol löslich. Man muß ihn in gut verschlossenen oder zugeblasenen Glasgefäßen aufbewahren.

Von den Alkalien wird er langsam zerlegt, indem sich ein Chlormetall und Alkohol bildet; durch ein dunkelglühendes Rohr geleitet, zerfällt er in gleiche Maafse Aetheringas und Chlorwasserstoffgas. Dieselbe Zusammensetzung findet man auch durch andere Zerlegungsmethoden. Sein spec. Gewicht im luftförmigen Zustande beträgt 2,235; es ist also 1 Maafs Salzäthergas = 1 M. Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas.

256. 42) Bromwasserstoffäther, $4C10H2Br$, erhält man, wenn man zu 40 Theilen Alkohol von 0,84 spec. 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 auf den Alkohol einwirkt. Das Gemisch destillirt man bei gelinder Wärme. Durch Wasser entfernt 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 Verhältniß löslich; er läßt sich unzersetzt unter Wasser aufbewahren.

Bromwasser-
stoffäther
(Bromäthyl).

257. 43) Jodwasserstoffäther, $4C10H2J$, bildet sich, wenn man 5 Th. Jodphosphor mit 2 Th. 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; er kocht bei $64^{\circ},8$.

Jodwasser-
stoffäther
(Jodäthyl).

Von Alkalien wird er nur unbedeutend zersetzt; an der Luft wird er etwas roth. Das spec. Gewicht seines Gases beträgt 5,4; es ist also in 1 M. Jodäthergas, 1 M. Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Jodgas enthalten.

258. 44) Schwefelwasserstoffäther, $4C10H1S$. Schwefelwas-

Schwefelwasserstoffäther
(Schwefel-
äthyl).

Wenn man zu einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol Salzäther hinzusetzt oder in Gasform hineinleitet, so sondert sich nach einiger Zeit Chlorkalium aus. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, und versetzt das zuerst Uebergegangene mit Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche desselben der Aether ab, den man durch Waschen mit Wasser und vermittelt Chlorcalcium rein erhält; er riecht wie *Asa foetida*, ist dünnflüssig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, kocht bei 73° , und hat ein spezifisches Gewicht von 0,825.

Zweifach-Schwefelwasserstoffäther
(Schwefel-
äthyl).

45) Zweifach - Schwefelwasserstoffäther, $4C_{10}H_{2}S$. Destillirt man 2 Theile Fünffach-Schwefelkalium und 3 Theile ätherschwefelsaures Kali mit eben so vielem Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen unreiner Aether über. Den Rückstand destillirt man zu wiederholten Malen mit Wasser, so lange noch von dem Aether übergeht. Den Aether wäscht man mit Wasser, destillirt ihn über Chlorcalcium, und das Uebergegangene unterwirft man so lange einer wiederholten Destillation, indem man die Temperatur von 180° nicht übersteigt, bis man eine Flüssigkeit erhält, die bei 151° kocht. Er riecht sehr unangenehm, wie Knoblauch, schmeckt anhaltend süß, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, hat dasselbe spec. Gewicht wie das Wasser, und wird von einer kochenden, concentrirten Kaliauflösung zersetzt. Verbindungen, welche mehr Schwefel enthalten, scheinen nicht zu existiren.

Aetherschwefelwasserstoffsäure.

Darstellung,

259. 46) Aetherschwefelwasserstoffsäure, $4C_{10}H_{1}S + HS(H=2H)$. Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von schwefelwasserstoffsäurem Schwefelbarium an ätherschwefelsaurer Baryterde etwas mehr hinzu, als nothwendig ist, damit die Bariummenge in beiden Verbindungen gleich ist, und destillirt die Flüssigkeit, so geht mit dem Wasser zugleich die Säure, welche auf dem Wasser schwimmt, über, und in der Retorte bleibt schwe-

felsaure Baryterde zurück, $BaS + HS$ und $Ba\ddot{S} + 4C10H$
 $10\ddot{S} = 2Ba\ddot{S}$ und $4C10H1S + HS$. Da bei der Destilla-
tion etwas weinschwefelsaure Baryterde und etwas schwe-
felwasserstoffsäures Schwefelbarium zerlegt wird, ohne
dafs diese Verbindung sich bildet, auch noch andere Zer-
setzungen Statt finden mögen, so enthält diese ätherar-
tige 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 Ueber-
gegangene schüttelt man mit ätherschwefelwasserstoffsäu-
rem Schwefelquecksilber, bis es keinen Rückhalt von
Schwefelwasserstoff mehr zeigt, destillirt dann über, und
wiederholt diese Destillation.

260. Sehr leicht erhält man diese Verbindung, wenn
man eine Kaliauflösung von 1,3 specifischem Gewichte,
welche man mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigt,
und eine Auflösung von weinschwefelsaurer Kalkerde von
derselben Concentration in einem Wasserbade auf ähn-
liche Weise, wie bei der Aetherrectification den Äther,
der Destillation unterwirft. Das Uebergegangene enthält
wenig Schwefelwasserstoff; man reinigt es auf die ange-
führte Weise. Statt ätherschwefelsaurer Kalkerde kann
man auch Chlorwasserstoffäther anwenden; es bildet sich
dann nur Chlorkalium und Aetherschwefelwasserstoffsäure,
 $KS + HS$ und $4C10H2Cl = K2Cl$ und $4C10H1S + HS$.

261. Noch reiner erhält man sie, wenn man die reine
Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff auf eine
ähnliche Weise, wie das Cyanquecksilber (s. Cyanwas-
serstoff), zerlegt. Die so erhaltene reine Aetherschwe-
felwasserstoffsäure ist eine ätherartige Flüssigkeit von
einem durchdringenden, lauchartigen Geruch und süßlichen
Geschmack; sie hat ein spec. Gewicht von 0,84, wird
erst unter -22° fest, und kocht, mit Platin in Berührung,
Eigenschaften,

bei 36°. In Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnifs; 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 ätherschwefelwasserstoffsäure 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 aus $\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_{10}\text{H}$ besteht.

Zusammen-
setzung
derselben.

Da diese Verbindung durch Zersetzung des Quecksilberoxyds und der Wasserstoffverbindung entstanden ist, wobei 2 Atome Wasserstoff an 1 Atom Sauerstoff des Quecksilberoxyds abgegeben worden sind, so besteht die Säure aus $4\text{C}_{10}\text{H}_2\text{S}_2\text{H}$, welches Resultat auch die Analyse der reinen Säure gegeben hat; sie besteht ohne Zweifel aus Schwefelwasserstoff, verbunden mit dem Einfach-Schwefelwasserstoffäther (Einfach-Schwefeläthyl), zu dem sie sich also verhält, wie die Aetheroxalsäure zum Oxaläther.

Das spec. Gewicht der gasförmigen Säure beträgt 2,16; es besteht demnach 1 M. derselben aus $\frac{1}{2}$ M. Schwefel, 1 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, oder aus 1 M. Schwefelwasserstoffgas und 1 M. Aetheringas. Der Schwefelwasserstoffäther enthält dagegen auf 1 M. Aetheringas $\frac{1}{2}$ M. Schwefelwasserstoffgas. Mehrere Aetherschwefelwasserstoff-Schwefelmetalle werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem ein Schwefelmetall sich ausscheidet und Aetherschwefelwasserstoffsäure sich bildet, auf dieselbe Weise, wie die benzinschwefelsäure Baryterde durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Die Säure ist von ihrem Entdecker Mercaptan (*mercurium captans*) genannt worden.

262. 47) Schwefelichtsaurer Schwefeläthyl. Schwefellicht-
saurer
Schwefeläthyl.
Erwärmt man einen Ueberschufs von Aetherschwefelwasserstoffsäure mit verdünnter Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, indem sich eine Auflösung von Stickstoffoxyd in Aetherschwefelwasserstoffsäure bildet, welches man durch Erhitzen daraus wieder entfernen kann; darauf fällt nach einiger Zeit ein ölarziger Körper zu Boden. Man setzt dann so lange noch Salpetersäure hinzu, bis die Aetherschwefelwasserstoffsäure vollständig zersetzt ist; darauf versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, wäscht den ölarzigen Körper mit Wasser, und destillirt ihn damit. Er ist farblos, riecht höchst unangenehm, wie Zwiebeln, hat ein specifisches Gewicht von 1,24, kocht zwischen 130° bis 140°, und zersetzt sich dabei. Er besteht aus $4C_{10}H_{2}S_{2}O (= 4C_{10}H_{1}S + \ddot{S})$, so dafs er sich also gebildet hat, indem der Schwefelwasserstoff der Säure sich zu schweflichter Säure oxydirt hat.

263. Zweifach-Schwefeläthylschwefelsäure. Zweifach-
Schwefeläthyl-
schwefelsäure.
Wird das schwefellichtsaure Schwefeläthyl mit einer Kalialösung erwärmt, so scheidet sich Doppelt-Schwefeläthyl aus, und Alkohol bildet sich; und wenn man die Auflösung mit Kohlensäure sättigt, sie eindampft und mit Alkohol auszieht, welcher das kohlensaure Kali ungelöst zurückläfst, so erhält man, wenn man den Alkohol verdampfen läfst, ein an der Luft zerfließendes Salz, welches bei 140° getrocknet aus $2K + 4C_{10}H_{2}S_{2}\ddot{S} + H$ besteht.

264. Sulfäthylschwefelsäure. Sulfäthyl-
schwefelsäure.
Läfst man so lange ziemlich verdünnte Salpetersäure auf Aetherschwefelwasserstoffsäure einwirken, als noch eine Oxydation Statt findet, so wird diese, indem sich kaum eine Spur von Schwefelsäure bildet, in Sulfäthylschwefelsäure umgeändert. Durch Abdampfen verjagt man die Salpetersäure; den Rückstand löst man in Wasser auf, und sättigt ihn mit kohlensaurer Baryterde. Beim Abdampfen der filtrirten Auflösung erhält man die sulfäthylschwefelsäure Baryterde in schönen Krystallen. Durch vorsichtiges Aus-

fällen der Baryterde mit Schwefelsäure kann man die Säure rein erhalten; aus der syrupsdicken Auflösung erhält man sie nach einiger Zeit in Krystallen. Sie löst sich in jedem Verhältniß in Alkohol und Wasser auf; sie ist nicht flüchtig. Ihre Salze sind in Wasser löslich. Viele davon kann man gut krystallisirt erhalten, wie z. B. das Kalk-, das Bleioxyd-, das Kupferoxyd- und das Zinkoxydsalz; die meisten sind in Alkohol löslich. Sie können ziemlich stark erhitzt werden, ehe sie sich zersetzen. Das krystallisirte Barytsalz besteht aus $Ba + 4C10H2S4O + H$. Das Krystallisationswasser verliert es schon bei 100° .

Die Säure hat sich demnach gebildet, indem die Aetherschwefelwasserstoffsäure so viel Sauerstoff aufgenommen hat, als nöthig ist, damit der Wasserstoff zu Wasser, und der Schwefel zu schweflichter Säure oxydirt wird.

Cyanwasserstoffäther.

265. 48) Cyanwasserstoffäther, $4C10H2Cy$ ($Cy=NC$). Destillirt man ätherschwefelsauren 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, und bei 82° kocht; ihr spec. Gewicht ist 0,787. Mit Quecksilberoxyd giebt sie Cyanquecksilber, Cyanwasserstoff und Alkohol.

Selenwasserstoffäther.

49) Selenwasserstoffäther, $4C10HSe$. Man erhält ihn, wenn man Selenkalium mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt; er gleicht dem Schwefelwasserstoffäther.

Tellurwasserstoffäther.

50) Tellurwasserstoffäther, $4C10HTe$. Trägt man in eine erwärmte Auflösung von ätherschwefelsaurem Baryt Tellurkalium ein, und destillirt die Flüssigkeit, so geht mit dem Wasser der Aether als eine gelbrothe Flüssigkeit über, die schwerer als Wasser und nur wenig darin löslich ist; sie kocht über 100° , ist sehr giftig, und an der Luft oxydirt sich das Tellur derselben zu tellurichter Säure.

Als Anhang können hier noch folgende Verbindungen, wegen ihrer Beziehung zu den vorhergehenden, angeführt werden:

266. 51) Carbylsulphat. Stellt man in ein Glas- Carbylsulphat. gefäß, worin wasserfreie Schwefelsäure enthalten ist, ein offenes Rohr mit wasserfreiem Alkohol, und verschließt es darauf mit einem Glasstöpsel, so bilden sich, sowohl in dem großen Gefäße als in dem Rohre, Krystalle, $4C_8H + 4S$, indem sowohl der Alkohol als die Schwefelsäure sich verflüchtigen und langsam mit einander verbinden. Die Krystalle aus dem Rohre legt man auf eine erwärmte Thonplatte, und läßt sie unter der Glocke der Luftpumpe trocknen. Vorsichtig erhitzt, schmelzen sie ohne zersetzt zu werden; beim Erkalten erstarren sie zu einer krystallinischen Masse.

267. 52) Aethionsäure. Läßt man diese Krystalle Aethionsäure. langsam Wasser anziehen, so ändern sie sich in eine Säure, Aethionsäure, um, aus der man die Krystalle nicht wieder erhalten kann. Am besten erhält man diese Säure, indem man die Krystalle und die Masse in der Flasche mit Weingeist übergießt und dazu Wasser setzt, um jede Erwärmung zu verhüten. Man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt; die Auflösung enthält aethion- und isaethionsauren Baryt. Sie wird bei einer niedrigen Temperatur abgedampft, bis sich von dem aufgelösten Salz etwas ausscheidet; dann setzt man Alkohol hinzu, wodurch der aethionsaure Baryt gefällt wird. Durch Auflösung in Wasser und Fällen mit Alkohol kann man ihn ganz rein erhalten; er ist in 10 Theilen kaltem Wasser löslich, das trockne Salz, $2BaS + 4C_{10}H_{10} + 2S$ wird bei 100° zersetzt, und die verdünnte Auflösung kann man kochen, ohne daß sie zersetzt wird.

Das Kali-, $2K_2S + 4C_{10}H_{10} + 2S$, das Natron-, $2Na_2S + 4C_{10}H_{10} + 2S + H$, und das Ammoniaksalz erhält man, wenn man das Barytsalz mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak zersetzt und die Auflösung abdampft, in schönen Krystallen; das Natronsalz kann man bis 150° ; wobei es sich zersetzt, erhitzen, ohne daß es sein Krystallwasser abgiebt. Wenn man zu wasserfreier Schwefelsäure

Aetheringas geleitet, und Carbylsulphat, welches mit Wasser gekocht Isaethionsäure gab, erhielt, so kann dieses vielleicht von einer Beimengung des Aetheringases herrühren, oder unter nicht gehörig angegebenen Umständen Statt finden, da das reine Aetheringas über Quecksilber nur unbedeutend von der wasserfreien Schwefelsäure absorbiert wird.

Isaethionsäure. 268. 53) **Isaethionsäure.** Die Aethionsäure zerlegt sich selbst in einer sehr verdünnten Auflösung bei 100° in Schwefelsäure und Isaethionsäure. Am besten bereitet man sie, wenn man vorsichtig bei der niedrigsten Temperatur, welche man erhalten kann, Aether oder absoluten Alkohol in Tropfen zu wasserfreier Schwefelsäure hinsetzt, die Auflösung mit Wasser versetzt und eine Zeit lang kocht, wodurch die Aetherschwefelsäure, welche sich gebildet hat, zersetzt, die Isaethionsäure jedoch nicht verändert wird. Die Flüssigkeit sättigt man mit kohlenaurer Baryterde, und die filtrirte und im Wasserbade abgedampfte concentrirte Auflösung übergießt man mit Alkohol, worin der isaethionsaure Baryt löslich ist. Die isaethionsauren Salze erhält man, wie die ätherschwefelsauren, und die Säure durch Ausfällen der Baryterde aus der Auflösung des Salzes durch Schwefelsäure; unter der Luftpumpe läßt sie sich zur Syrupsdicke eindampfen. Sie ist eine starke Säure.

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. Das isaethionsaure Kalisalz ist genau so zusammengesetzt, wie das ätherschwefelsaure Salz. Auch sind die übrigen isaethionsauren 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 wie die ätherschwefel-

sauren zusammengesetzt. Dafs kein Wasser in den isaethionsauren Salzen zurückbleibt, ersieht man aus dem Verhalten des Kalisalzes am besten, welches bis zu 350° erhitzt werden kann, bei welcher Temperatur es schmilzt, ohne zersetzt zu werden.

Erhitzt zersetzt sich die Säure, Aether wird dabei jedoch nicht gebildet. Erhitzt man das aethionsaure und isaethionsaure Kali mit einem Ueberschufs von Kali, und zieht die Masse nachher mit Wasser aus, so enthält die Auflösung etwas schwefelichte Säure; diese bildet sich jedoch nur in geringer Menge, denn wenn man das Gemenge bis zum Schmelzen erhitzt und darauf mit Wasser auszieht, so ist fast eben so viel Schwefelsäure in der Auflösung enthalten, als wenn aller Schwefel in den Salzen zu Schwefelsäure oxydirt wäre, und nur sehr wenig Schwefelkalium. Beim gelinden Erhitzen findet also dasselbe Statt, wie bei der Benzoëschwefelsäure, ein geringer Theil der Verbindung wird so zersetzt, als wenn sie für sich erhitzt würde, und die schwefelichte Säure verbindet sich, statt dafs sie sonst, wenn man das Salz für sich erhitzt, frei entweicht, mit dem zunächstliegenden Kali, so dafs in dieser Säure keine Unterschwefelsäure enthalten ist.

269. 54) Aetherschwefelkohlenstoffsäure, $4C_{10}H_{10} + 2H_{10} + 2 \cdot C_2S$. 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 Aetherschwefelkohlenstoffsäure; 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 Kalisalze fällt; krystallinisch erhält man das Bleisalz, wenn man die alkoholische Auflösung des Kalisalzes mit einer alkoholischen

Aetherschwe-
felkohlenstoff-
säure
(Xanthogen-
säure).

Darstellung.

Eigenschaften
der Salze
derselben.

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 daß Wasser weggeht.

Die Salze zersetzen sich erhitzt und geben unter anderen Producten auch Aetherinschwefelwasserstoffsäure; weil einige derselben, z. B. das Kupferoxydulsalz, eine gelbe Farbe haben, so ist diese Säure von ihrem Entdecker Xanthogensäure genannt worden.

Eigenschaften
der Säure.

270. 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 daß sich dadurch die Säure als ölarartige Flüssigkeit senkt; dann setzt man das Funzigfache 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 kohlen-sauren Alkalien und Erdarten aus.

Zusammen-
setzung
derselben.

271. Setzt man die reine Säure einer Temperatur von 24° aus, so zersetzt sie sich unter Erwärmung in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, ohne daß ein anderes Product dabei gebildet wird. Wird die Säure an Basen gebunden, so scheiden sich 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas als Wasser aus. Schwer ist es, mit Bestimmtheit zu entscheiden, wie man sich diese Säure zusammengesetzt zu denken hat; doch geht aus der Vergleichung mit den sauren Aetherarten hervor, daß der

Schwefelkohlenstoff sehr wahrscheinlich die Stelle einer Säure vertritt.

272. 55) Aetherkali. Läßt man auf Alkohol so lange Kalium einwirken, als Wasserstoffgas sich entwickelt, so bleibt zuletzt eine weiße, krystallinische Masse zurück, aus welcher man, wenn man sie eine Zeit lang bei einer Temperatur, welche etwas höher als 100° ist, erhält, den beigemengten Alkohol entfernen kann. Erhitzt schmilzt sie zuerst; stärker erhitzt, wird sie zersetzt; mit Wasser übergossen, zerlegt sie sich damit zu Kali und Alkohol. Aethernatron stellt man auf dieselbe Weise dar.

Aetherkali.

Der Aether.

273. Der Aether ist farblos, sehr dünnflüssig bei der gewöhnlichen Temperatur, von einem eigenthümlichen Geruch und Geschmack, hat bei $12^{\circ},5$ ein spezifisches Gewicht von 0,724, fängt bei -31° an in Blättchen zu krystallisiren, und bildet bei -44° eine feste, weiße, krystallinische Masse; unter dem mittleren Barometerdruck kocht er bei $35\frac{1}{2}^{\circ}$. Das spezifische Gewicht des Aethergases hat man zu 2,586 gefunden. Nach einer genauen Untersuchung besteht der Aether in 100 Theilen aus 65,31 Kohlenstoff, 13,33 Wasserstoff und 21,36 Sauerstoff. Berechnet man daraus die Zusammensetzung dem Maafse nach, so erhält man:

Eigenschaften
des Aethers.

$$1 \text{ Mfs. Aethergas} = 2,586 = \begin{cases} 2 \text{ Mfs. Kohlenstoffgas} = 2 \cdot 08438 = 1,6876 \\ 5 \text{ - Wasserstoffgas} = 5 \cdot 00688 = 0,3440 \\ \frac{1}{2} \text{ - Sauerstoffgas} = \frac{1,1026}{2} = 0,5513 \\ \hline 2,5829. \end{cases}$$

274. 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 mit ihr als Aethergas. Kommt in ein solches Gemenge ein brennender Körper, so entsteht eine heftige Detonation, indem sich Kohlenstoff und Wasserstoff des Aether-

gases 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 Glasgefäße, deren Hals in eine Spitze ausgezogen ist, hineinbringen; die Spitze schmilzt man zu, 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 zum Wasser hinzu, so schwimmt er oberhalb der Auflösung.

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

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

275. Setzt man Aether zu Schwefelsäure hinzu, so löst die Schwefelsäure ihn auf, bis man $3\frac{1}{2}$ Theile davon hinzugesetzt hat. Setzt man mehr hinzu, so bilden sich zwei Schichten; die obere besteht aus Aether, der etwas Schwefelsäure aufgelöst enthält, die andere aus einer Auflösung von Aether und Schwefelsäure.

276. Der Aether wird durch die Zersetzung des Alkohols mittelst verschiedener Säuren und Chlorverbindungen 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 Wasser-
gas, wegnimmt.

2 M. Alkohol.	=	2 M. Kohlenstoffg.,	6 M. Wasserstoffg.,	1 M. Sauerstoffg.
1 M. Wasserg.	=	1 -	-	$\frac{1}{2}$ -
1 M. Aetherg.	=	2 M. Kohlenstoffg.	5 M. Wasserstoffg.,	$\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg.

Den Aether erhält man aus dem Alkohol.

Da nun das Gewicht von 2 Maafs Alkoholgas sich zu 1 Maafs Aethergas wie $2 \cdot 1,6015 : 2,5829$, und zu 1 Maafs Wassergas wie $2 \cdot 1,6015 : 0,6201$ verhält, so geben 100 Theile Alkohol dem Gewichte nach 8,064 Aether und 19,36 Wasser.

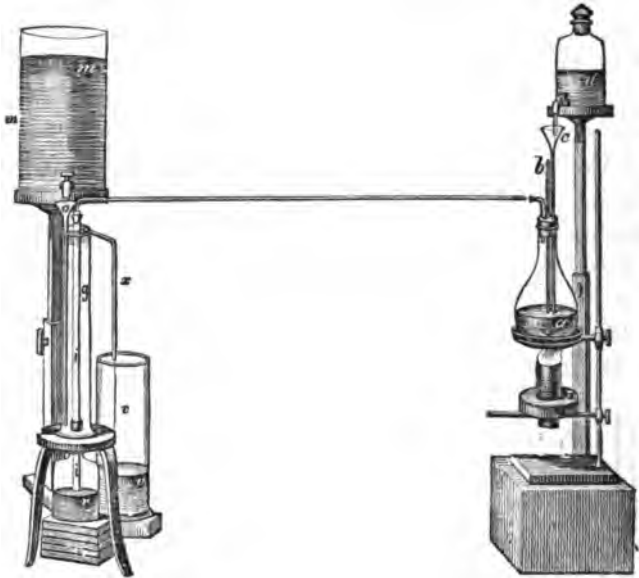
277. Man wendet, um die Darstellung des Aethers vermittelst Schwefelsäure zu beobachten, am bequemsten einen Kolben *a* an, welchen man durch eine Lampe erhitzen und mit einem Kork, in den man drei Löcher gebohrt hat, verschliessen kann; durch das eine Loch geht ein Thermometer *b*, um die Temperatur 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 vermittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr *i*, das 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 vermittelst eines Korkes wasserdicht eingepafst wird. Das obere Ende des Rohres ragt ein Wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, dafs 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, dafs das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von

Der Apparat
zur Darstel-
lung des
Aethers.



Das andere Ende dieses Rohres, welches sehr dünn und lang sein muß, steckt man vermittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr *i*, das 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 vermittelst eines Korkes wasserdicht eingepafst wird. Das obere Ende des Rohres ragt ein Wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, dafs 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, dafs das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von

Zeit zu Zeit, so wie die übergegangene Flüssigkeit zunimmt, ein Brettchen weg. In den Cylinder *g* stellt man



ein Rohr *o* hinein, welches oben mit einem Trichter versehen ist, in den man aus dem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäß *m* davon hineinfließen läßt; dieses Wasser fließt unten auf den Boden, und drängt das im Cylinder befindliche Wasser in die Höhe, welches durch ein Rohr *x* in das Gefäß *v* 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. von 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 den Aether oder andere flüchtige Substanzen aus einem Gefäß in ein anderes gießen, so verschließt man

Wie man flüchtige Substanzen aus einem Gefäß ins andere gießt,

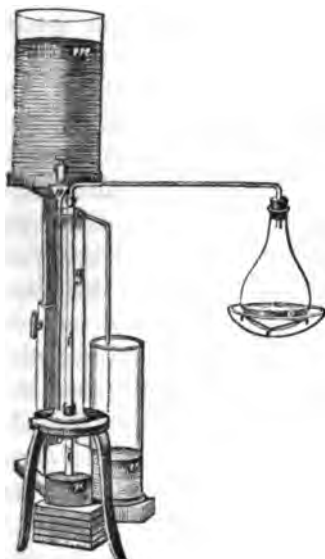


man

man es durch einen Kork, in welchen ein langes weites Rohr nur ein Wenig hineingeht. Dieses Rohr steckt man in das andere Gefäß hinein, drückt den Hals desselben auf den Kork, und kehrt sie alsdann beide rasch um.

278. Will man flüchtige Substanzen durch Destillation reinigen, z. B. den rohen Aether, so schüttet man ihn auf die angeführte Weise in einen Kolben *a*, welchen man in eine Schale mit Wasser stellt, auf deren Boden man einen Triangel von Eisen legt, damit der Kolben den Boden der Schale nicht berührt, weil dadurch ein Stossen entsteht.

Destillation
derselben.



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 Schale erwärmt man mit einer Spirituslampe.

279. In den Kolben *a* (s. 277.) 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, wobei die Temperatur der Flüssigkeit steigt. 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

Darstellung
des Aethers.

I.

Theile wasserfreien Alkohol. Die Flüssigkeit erwärmt man so lange, bis ihr Kochpunkt 140° beträgt, und bemerkt, 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; 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.

Zusammen-
setzung des
rohen Aethers.

280. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Aether, 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 die Luft verflüchtigt. Wenn man das Uebergegangene in einen Kolben gießt und es in einem Wasserbade der Destillation, wie ich vorher angeführt habe, unterwirft, wo-

bei man die Temperatur bis 80° steigen läßt, so bleibt wasserhaltiger Alkohol zurück, dessen Gehalt an Alkohol man aus dem specifischen Gewichte bestimmt. Zu dem übergegangenem 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, daß, wenn man auf einmal rasch Alkohol zuströmen läßt, Alkoholdämpfe übergehen, ohne mit der Schwefelsäure in Berührung zu kommen, und umgekehrt, daß, wenn man weniger zutröpfeln läßt als übergeht, von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol zersetzt wird, so daß 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 muß 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 Großen ungefähr dasselbe Verhältniß. Bei einem verdünnten Alkohol ist natürlich die Quantität der wässerigen Schicht viel größer.

281. Je nachdem man die Aetherdarstellung in größerem Maasse vornehmen will, vergrößert man diesen Apparat (s. 277.). Man kann, wenn man mehrere Pfunde darstellen will, einen großen Kolben nehmen und ihn in ein Sandbad, oder besser in eine Auflösung von Chlor-

Darstellung
des Aethers
im Großen.

calcium stellen, und dieses durch Kohlenfeuer erhitzen. Zur Gewinnung des Aethers in Fabriken wendet man am zweckmäßigsten 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 Boden versehen ist, stellt man in einen passenden Kessel von Kupfer, worin man eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium gießt; der Cylinder steht 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 Fafs, aus welchem man den Alkohol zufliefsen läfst, und welches man, um die Quantität des zufliefsenden Alkohols beobachten zu können, auf ähnliche Weise wie den Gasbehälter (s. 7.), mit einem Rohre *s* versieht. Durch die Mauer des Nebenzimmers geht aus diesem Fasse ein bleiernes Rohr, welches mit einem Kork in eine Oeffnung des oberen Deckels des Cylinders luftdicht eingepafst wird; das Bleirohr ist mit einem Hahne versehen, um das Zufliefsen reguliren zu können. In eine andere Oeffnung des Deckels ist ein Thermometer luftdicht eingepafst, um die Temperatur, welche stets zwischen 140° bis 150° erhalten werden mufs, zu beobachten. In eine dritte Oeffnung des Deckels ist ein bleiernes Rohr, durch das die Aetherdämpfe abgeleitet werden, eingepafst, welches gleichfalls durch die Mauer geht, so dafs 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 Feuersgefahr zu vermeiden, ist dieses nothwendig. Der übergegangene Aether wird mit Wasser gewaschen, mit Kalk geschüttelt, und alsdann in einem hölzernen oder metallenen Gefäfse, das vermittelt eines Rohres mit dem Abkühlungsapparate in Verbindung gesetzt wird, und welches man in ein anderes Gefäfse 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. Vermittelst 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.

282. Nimmt man 6 Unzen concentrirte Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreien Alkohol, und läßt fortwährend Alkohol zufließen, so haben die ersten 2 Unzen des übergegangenen rohen Aethers ein spec. Gewicht von 0,768; das constante spec. 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 zutröpfeln, so bestehen die ersten überdestillirten 2 Unzen aus wässrigem Weingeist von 0,926, welcher kaum eine Spur von Aether enthält; die nächstfolgenden haben ein spec. Gewicht von 0,885. Das spec. Gewicht nimmt ab, bis der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert und das Uebergegangene das spec. 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 im Ueberschuß hinzu, und unterwirft das Gemisch der Destillation, so geht zuerst wasserfreier Alkohol über, dann

Erscheinungen, welche bei Veränderung der Flüssigkeit eintreten.

ätherhaltiger Alkohol; die größte Menge Aether geht erst zwischen 140° — 150° über. Bei 160° findet schon eine Zersetzung der Schwefelsäure Statt, doch geht noch bis 200° Aether über. Wenn man 6 Unzen Schwefelsäure und Alkohol im Ueberschufs angewandt hat, beträgt die Quantität Aether, welche zwischen 155° und 200° übergeht, kaum $\frac{1}{4}$ Unze.

Zusammensetzung der Flüssigkeit während der Aetherbildung.

283. Die Flüssigkeit, welche in dem Kolben *a* enthalten ist, durch die der Alkohol in Aether und Wasser umgeändert wird, besteht aus Aether, Alkohol, Aetherschwefelsäure und Schwefelsäure, und mehr Wasser, als die Schwefelsäure und die Aetherschwefelsäure chemisch binden können, also mehr als 45,4 Th. Wasser auf 100 Th. Säure. Der Wasser-, Alkohol- und Aethergehalt richtet sich nach dem Kochpunkte der Flüssigkeit, da sowohl Alkohol als Aether durch die Lösungskraft der Schwefelsäure gebunden werden. Denn setzt man zu 100 Th. Schwefelsäure 35 Th. Aether, so kocht die Flüssigkeit erst bei 142° , indem Aether übergeht; und wenn man zu 100 Th. Schwefelsäure 62 Th. Alkohol zusetzt, so hat die Flüssigkeit denselben Kochpunkt, indem alkoholhaltiger Aether überdestillirt.

Aether bildet sich nicht bei der Mischung,

284. Mischt man gleiche Theile Schwefelsäure und Alkohol, versetzt das Gemenge mit Wasser und destillirt, so geht kein Aether, erhitzt man dasselbe längere Zeit in einem Wasserbade, so geht Aether in nicht unbedeutender Menge über; er bildet sich also nicht sogleich beim Mischen, jedoch schon bei 100° . Erhitzt man das Gemenge in einer offenen Schale, bläst den Aether, der aus der Flüssigkeit sich gasförmig entwickelt, weg, und läßt, indem man dieses fortsetzt, die Flüssigkeit erkalten, so daß kein Aether, welcher gasförmig geworden ist, wieder in die Flüssigkeit hat zurückfließen können, und versetzt sie dann mit Wasser, so entwickelt sich oft Aethergas unter Aufbrausen; stets geht aber beim Destilliren der Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Menge Aether über. Der Aether ist also,

ehe er luftförmigen Zustand annimmt, als solcher schon in der Flüssigkeit, aus welcher er durch Kochen ausgetrieben wird, vorhanden, so daß er nicht etwa durch die Kraft, womit er luftförmigen Zustand annimmt, aus einer Verbindung mit der Schwefelsäure, indem noch die Verwandtschaft des Wassers zur Schwefelsäure hinzukommt, ausgetrieben wird; dieses folgt auch schon daraus, daß Wasser und Aether zugleich übergehen.

aber schon vor dem Kochen der Flüssigkeit.

285. 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 in Alkohol enthaltenen Wasser, welches durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten wird, um damit eine 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 umändert. Man kann die concentrirte Auflösung derselben in Alkohol bis über 140° erhitzen, so daß sie die Temperatur der Aetherbildung erreicht; das Uebergehende enthält keine Spur von Aether.

Theorie der Aetherbildung:

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.

Schwer ist es zu ermitteln, welchen Einfluß die Aetherschwefelsäure bei der gewöhnlichen Aetherbildung hat. Ich werde gleich zeigen, daß sie keine nothwendige Bedingung derselben ist, so daß diese darauf beruht, daß Alkohol, oder auch Aetherschwefelsäure, in Berührung

mit Schwefelsäure, bei einer gewissen Temperatur in Aether und Wasser zerfallen. Um den Vorgang aber richtig beurtheilen zu können, muß man die Bildung und die Eigenschaften der zusammengesetzten Aetherarten, und die verschiedenen Prozesse, wodurch aus Alkohol Aether gebildet wird, berücksichtigen; insbesondere die Aetherbildung durch Chlorbor, Chlorzink und durch andere Chlormetalle, welche sich wie Säuren verhalten. Durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol erhält man gleichfalls Aether und Wasser; dieses bleibt aber bei der Phosphorsäure zurück, wodurch sie bald so wässerig wird, daß sie nicht mehr auf den Alkohol einwirkt. Da sich auch dabei Aetherphosphorsäure bildet, so giebt sie keine weiteren Aufschlüsse. Die Arseniksäure scheint sich in dieser Hinsicht wie die Phosphorsäure zu verhalten.

in den Aetherarten ist die Säure nur durch eine schwache Verwandtschaft gebunden,

286. Da die Aetherschwefelsäure, mit vielem Wasser verdünnt, sich von selbst schon allmählig mit Wasser zu Schwefelsäure und Alkohol zerlegt, und sehr rasch, wenn die verdünnte Auflösung gekocht wird, mehrere ätherschwefelsaure Salze, z. B. ätherschwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk sich zerlegen, wenn sie bloß bis zur Trockne abgedampft werden, indem freie Schwefelsäure und ein schwefelsaures Salz zurückbleiben, da andere Aetherarten, z. B. Oxaläther, mit Wasser allmählig sich zerlegen, so muß man daraus mit Recht schließen, daß die Säure nur durch schwache Verwandtschaft in den Aetherarten gebunden ist. Man kann dieses noch auf eine andere Weise zeigen. Die Quantität Wärme, welche durch die chemischen Prozesse frei wird, darf man als das Maas der chemischen Verwandtschaftskraft der sich verbindenden Körper ansehen. Setzt man zu 2 Theilen Alkohol 1 Theil Schwefelsäure und dann 1 Theil Wasser, so beträgt die Zunahme der Temperatur 55° ; setzt man zu 1 Theil Schwefelsäure 1 Theil Wasser und dann 2 Theile Alkohol, so beträgt sie 53° . In der ersten Flüssigkeit hat sich ungefähr die Hälfte der Schwefelsäure mit dem Alkohol zu

Aetherschwefelsäure verbunden, in der zweiten ist gar keine vorhanden; bei der Bildung der Aetherschwefelsäure hat sich demnach nur unbedeutend mehr Wärme entwickelt, als bei der Verbindung der Schwefelsäure, H_2S , zum zweiten Hydrat, $\text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Wärme also, welche frei wird, wenn das erste Hydrat der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure sich umändert, und diese mit Wasser sich verbindet, beträgt nur unbedeutend mehr, als wenn die Schwefelsäure sich mit einer so schwachen Basis, als Wasser ist, verbindet. Das ätherschwefelsaure Kali, die Verbindung also von schwefelsaurem Aether mit schwefelsaurem Kali, kann man mit einem Ueberschufs von Kali versetzen, ja damit kochen; der Schwefelsäureäther wird nicht zersetzt. Die meisten Aetherarten kann man in einer alkoholischen Ammoniakflüssigkeit auflösen und damit kochen, ohne dafs sie zersetzt werden; durch Wasser werden sie wiederum daraus unverändert ausgeschieden, wie der Benzoëäther, der Benzoësalpeteräther u. s. w. Bei diesen Versuchen sind, da die Substanzen im flüssigen Zustande auf einander einwirken, die Bedingungen erfüllt, unter denen bei den gewöhnlichen Verbindungen sogleich eine Zersetzung Statt findet. Hier wird also eine Verbindung, in welcher zwei Bestandtheile nur sehr schwache Verwandtschaft zu einander haben, durch eine Substanz, welche eine sehr grofse Verwandtschaft zu einer derselben hat, nicht zersetzt; es ist ein Hindernifs vorhanden, weswegen die chemische Verwandtschaftskraft nicht thätig werden kann. Dieselbe Thatsache ist schon bei der Benzoëschwefelsäure, der Benzinschwefelsäure und der Zimmsalpetersäure angeführt worden. Bei der Verbindung der Benzoësäure mit der Schwefelsäure und des Benzins mit Schwefelsäure wird nicht so viel Wärme frei, als bei der Bildung des ersten Hydrats der Schwefelsäure sich entwickelt; die Verwandtschaft der Bestandtheile zu einander ist nur schwach, und dessen ungeachtet kann man durch die stärksten Basen die Säure nicht abschei-

sie wird aber selbst von starken Basen nur unter gewissen Umständen davon getrennt;

den, oder die Säuren von einander trennen. Bei diesen Verbindungen, aus denen da, wo die Substanzen, woraus sie bestehen, sich berühren, 1 Atom Wasser sich ausgeschieden hat, kann die Ursache in der Stellung der Theile gegen einander zu suchen sein. Die Zersetzung der Benzinschwefelsäure und der andern erwähnten Verbindungen durch Kali besteht, wie bei den gewöhnlichen Salzen, nicht darin allein, daß das Kali die Salpetersäure von der Basis wegnimmt, sondern es muß auch in die Verbindung da, wo das Atom Wasser sich ausschied, ein Atom Wasser wieder hineintreten können. Wir können uns, so wie hier, noch mehrere andere Fälle denken, wie die Lage der Theile verhindern könne, daß die chemische Verwandtschaftskraft thätig wird; wir können bei den Aetherarten z. B. annehmen, daß in die Atomengruppe des Alkohols in die Stelle, wo vorher 1 Atom Wasser (oder 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff) lag, die Säure hineintritt, und zum Theil von den andern Atomen des Alkohols umgeben ist, während bei der einfachen Zusammensetzung der gewöhnlichen Salze Säure und Basis bloß neben einander liegen.

die Aetherarten bilden sich aber auch nur unter gewissen Umständen.

287. So wie die Aetherarten unter gewissen Bedingungen sich nur zersetzen, so bilden sie sich auch nur unter gewissen Bedingungen. Bringt man eine Basis im aufgelösten Zustande mit einer Säure zusammen, so findet die Verbindung sogleich Statt, und wenn von der einen oder von der andern hinreichend vorhanden ist, so verbinden sie sich vollständig mit einander. Bei der Bildung der Aetherarten bleibt bei einem Ueberschuß von Alkohol entweder ein Theil der Säure des Aethers, oder ein anderer frei in der Flüssigkeit zurück; wie viel Alkohol man auch zur Schwefelsäure hinzusetzt, nie wird sie vollständig in Aetherschwefelsäure umgeändert. Selten bilden sich die Aetherarten bei der gewöhnlichen Temperatur, wie die Aetherschwefelsäure; gewöhnlich ist eine höhere Temperatur und eine längere Einwirkung der Säure

auf den Alkohol erforderlich, wie beim Oxaläther; andere, wie der Essigäther, bilden sich nur langsam und in geringer Menge, in welchem Verhältniß und unter welchen Umständen man auch den Alkohol auf die Säure einwirken lassen mag; dagegen rasch und in gröfserer Menge, wenn Schwefelsäure gegenwärtig ist; andere bilden sich, wie lange und unter welchen Umständen man auch die Säure auf den Alkohol einwirken lassen mag, gar nicht, wie Benzoëäther, Benzoësalpeteräther, die Aetherarten der fettigen Säuren; dagegen rasch, wenn Schwefelsäure oder Salzsäure gegenwärtig sind. Zu 100 Theilen einer solchen Säure braucht man etwa nur 10 Theile Schwefelsäure zuzusetzen; nimmt man weniger, so geht die Aetherbildung um so langsamer von Statten. Destillirt man Essigsäure und Aetherschwefelsäure, so geht Essigäther ungefähr beim Kochpunkte desselben über, und Schwefelsäure bleibt zurück. Es kann bei der Essigätherbildung aus Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure, die Schwefelsäure zuerst mit dem Alkohol Aetherschwefelsäure bilden; diese kann, indem sie das Aethyloxyd an die Essigsäure abgibt, sich wieder in Schwefelsäure umändern und auf eine neue Menge Alkohol einwirken, und so das Aethyloxyd an die Essigsäure übertragen. Doch scheint die Aetherschwefelsäurebildung nicht nothwendig bei diesem Prozesse vorher gehen zu müssen. Mengt man nämlich 1 Theil Schwefelsäure mit 10 Theilen Essigsäure, und setzt dann 10 Theile Alkohol hinzu, so ist in der Flüssigkeit keine Aetherschwefelsäure enthalten; ja selbst, wenn man einen Theil Essigäther überdestillirt hat, kann man in der zurückgebliebenen Flüssigkeit noch keine Aetherschwefelsäure entdecken. In diesem Falle könnte man allerdings noch annehmen, dafs in dem Augenblick, wenn sich Aetherschwefelsäure bilde, sie auch schon wieder zersetzt werde. Bei der Anwendung von anderen Säuren kann man solche Einwürfe jedoch nicht machen. Durch Salzsäure, und leichter als die Salzätherbildung

Bildung von
Essigäther ver-
mittelst Schwe-
felsäure,

ohne dafs die
von Aether-
schwefelsäure
vorhergeht.

vermittelt
Salzsäure erfolgt, wird Essigäther gebildet; ausserdem wird der Salzäther, wenn man ihn mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, destillirt, nicht zerlegt, ja im Gegentheile bildet sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Essigäther Salzäther, wenn auch nur in geringer Menge. Eine
und Chlorzink; Chlorzinkauflösung, welche bei 140° kocht, und die, mit Alkohol versetzt und damit destillirt, gar keine oder nur eine Spur Aether giebt, bewirkt wie die Schwefelsäure die Essigätherbildung. Oxalsäure, Alkohol und Essigsäure geben Essigäther. Oxaläther mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, zu wiederholten Malen destillirt, giebt keinen Essigäther. Ganz ähnliche Resultate erhält man mit anderen Säuren; destillirt man zu wiederholten Malen Salzäther über Benzoëssäure, so bildet sich keine Spur von Benzoëäther. Es ist demnach blofs die Gegenwart einer dieser Säuren zur Bildung der zusammengesetzten Aetherart nothwendig, wodurch der Alkohol, welcher mit ihnen in Berührung kommt, in einen solchen Zustand versetzt wird, dafs er mit der Essigsäure, Benzoëssäure u. s. w. den Aether bilden kann.

aus den
Aetherarten
scheiden starke
Basen keinen
Aether ab. 288. Läfst man eine wasserhaltige Basis, z. B. Kali, auf eine Aetherart einwirken, so verbindet sich die Säure mit der Basis, und indem 1 Atom Wasser aufgenommen wird, bildet sich Alkohol. Erhitzt man eine wasserfreie Basis, z. B. Kalkerde, mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man Alkohol und schweres Weinöl, aber keinen Aether. Man kann auf Alkohol Kalkerde, wasserfreies Kali, geschmolzenes Chlorcalcium einwirken lassen; der Alkohol zerlegt sich, obgleich die Verwandtschaft dieser Substanzen zum Wasser sehr gros ist, nicht in Aether und Wasser. Hieraus folgt, dafs die Aetherarten und der Alkohol nicht als Salze betrachtet werden dürfen, in denen der Aether die Basis ist, und auf dieselbe Weise wie andere Basen sich verhält. Wäre der Aether die Basis, so müfsten bei der Auflösung der Säuren in Aether die Aetherarten sich sogleich bilden, welches nicht der Fall ist. Mit den meisten erhält man gar keine Verbin-

dungen, und selbst wenn man Aethergas von Schwefelsäure absorbiren, und nachher die Flüssigkeit langsam Wasser anziehen läßt, so daß jede Temperaturerhöhung vermieden wird, erhält man keine Aetherschwefelsäure; nur wenn man das Gemenge erhitzt, etwa bis 140°, und es bei dieser Temperatur längere Zeit erhält, bildet sich Aetherschwefelsäure. Hieraus muß man schließen, daß der Aether von der Substanz, welche mit der Säure in den zusammengesetzten Aetherarten verbunden enthalten ist, durch die Art der Verbindung der Bestandtheile verschieden ist, daß also die Atomengruppe des Aethyloxyds, $4C_{10}H_{10}O$, welche mit der Säure in den zusammengesetzten Aetherarten, oder mit dem Wasser im Alkohol eine Gruppe bildet, indem die Säure oder das Wasser ausgeschieden wird, durch eine Umsetzung der Elemente, oder durch eine innigere Verbindung derselben sich in Aether umändert. Hieraus erklärt sich auch, weswegen der Aether in Wasser gelöst nicht wieder Wasser aufnimmt und sich in Alkohol umändert. Für den Körper, der in den Aetherarten enthalten ist, ist der Name Aethyloxyd sehr passend; für den Aether kann man den Namen Aether beibehalten *).

sie enthalten einen mit dem Aether isomeren Körper (Aethyloxyd).

*) Denkt man sich, um irgend eine Vorstellung von einer solchen Umsetzung sich zu machen, daß zwei Atome \circ einer Substanz sich mit zwei Atomen einer anderen \odot zu einem zusammengesetzten Atom $\circ\odot$ verbunden haben, so kann das eine Atom \odot durch ein Atom anderer Körper, z. B. durch das Atom \ominus ersetzt werden, ohne daß eine Aenderung der Lage der übrigen Atome Statt findet. Ja, es kann auch durch ein zusammengesetztes Atom $\ominus\ominus$ ersetzt werden, wodurch das Atom $\circ\odot$ gebildet wird, ohne daß die relative Stellung der anderen drei Atome wesentlich sich ändert; so kann man den Alkohol und die zusammengesetzten Aetherarten ansehen. Wird aber das eine Atom \odot weggenommen, ohne daß es durch ein anderes ersetzt wird, so können die Atome nicht mehr in ihrer vorigen Lage bleiben, und ein zusammengesetztes Atom $\circ\odot$ wird sich

Erklärung dieser Thatsachen durch die Hypothese von Atomen.

289. Die Bildung des Aethers würde demnach darauf beruhen, daß das Wasser aus dem Alkohol und die Säure aus einer zusammengesetzten Aetherart ausgeschieden wird, ohne daß in ihre Stelle ein anderer Körper tritt. Den Alkohol kann man als eine zusammengesetzte Aetherart ansehen, welche statt der Säure Wasser enthält, und in welcher also das Wasser nur durch sehr geringe Verwandtschaft gebunden ist, aber bei dem, wie bei den Aetherarten, durch eine mechanische Ursache die Ausscheidung nur unter einer gewissen Bedingung erfolgt. Diese Bedingung wird bei den Aetherarten und beim Alkohol durch verschiedene Contactsubstanzen erfüllt, welche sich wie Säuren verhalten. Diese Ausscheidung kann durch Fluorbor, durch verschiedene Chlormetalle, besonders Chlorzink, und verschiedene Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. m. a., erfolgen.

Aetherbildung durch Fluorbor

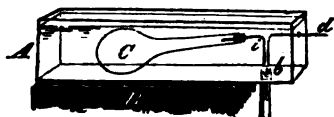
290. Wenn Fluorborgas in Alkohol geleitet wird, so bildet sich Aether, indem dem Alkohol 1 Atom Wasser entzogen wird, und durch die Säuren, die keine weiteren Verbindungen eingehen, die Umsetzung des Aethyloxyds in Aether erfolgt. Löst man geschmolzenes Chlorzink in Alkohol auf, und unterwirft die Auflösung der Destillation, so geht zuerst Alkohol über. Erst bei einer Temperatur von 200° fängt die Aetherbildung an; zwischen 210° bis 220° ist sie am reichlichsten. Jenseits dieser Temperatur geht wasserhaltiger Aether, und dann Wasser mit den beiden Kohlenwasserstoffarten (s. 220.) über; es hat sich also offenbar hier eine Verbindung von Chlorzink und Alkohol gebildet, wie man sie von anderen Chlormetallen kennt, und diese Verbindung zerlegt sich bei einer hohen Temperatur in Wasser, welches beim Chlorzink bleibt, indem das Chlorzink das Umsetzen des Aethyloxyds in Aether bewirkt.

und durch Chlorzink; es bildet sich dabei keine den Aethyloxydverbindungen entsprechende Substanz.

bilden. Einen solchen Grund kann man angeben, weswegen das Aethyloxyd nicht für sich darstellbar ist, sondern sich Aether bildet, wenn von Alkohol ein Atom Wasser abgeschieden wird.

291. Bei der Aetherbildung mit Schwefelsäure, nach der früher angeführten Methode (s. 279.), ist es schwer, mit Bestimmtheit nachzuweisen, ob Alkohol, ohne daß sich zuerst Aetherschwefelsäure bildet, in Aether und Wasser zerfällt; da, wo der zufließende Alkohol nämlich mit der sauren Flüssigkeit in Berührung kommt, kann die Temperatur so niedrig sein, daß die Aetherbildung nicht Statt findet, so daß dort sich zuerst Aetherschwefelsäure bildet, und diese erst, wenn sie sich weiter in die Flüssigkeit verbreitet und stärker erhitzt wird, in Schwefelsäure, die sich mit Wasser verbindet, und Aether zerlegt wird. Daß diese Annahme nicht richtig ist, kann man dadurch zeigen, daß man Alkoholdämpfe von beinahe 100° in Schwefelsäure, welche man mit so viel Wasser versetzt hat, daß sie bei 145° kocht, einströmen läßt. In einem kupfernen Gefäß *A*, welches mit Wasser gefüllt ist, das man vermittelst des Ofens *B* bis zum Kochen erhitzen kann, befestigt man einen Kolben *C*, worin Alkohol befindlich ist, und

Aether bildet sich, wenn Schwefelsäure und Alkohol bei einer Temperatur von 145° auf einander wirken.



aus welchem die Alkoholdämpfe durch ein Rohr *i*, welches man so lang wie möglich nimmt, damit die Dämpfe die Temperatur

des umgebenden Wassers annehmen, in die saure Flüssigkeit leitet, wie bei der Aetheringasdarstellung (s. 217.). In das Loch *b* des kupfernen Gefäßes, und in den Hals des Kolbens ist ein doppelt durchbohrter Kork dicht eingepaßt; durch die eine Oeffnung geht das Rohr *i*, durch die andere das Rohr *d*, welches mit einem Abkühlungsapparate in Verbindung steht. Wenn die Operation eine Zeit lang gedauert hat, so destillirt fortdauernd Wasser, Alkohol und Aether über. Ungefähr ein Fünftel des Alkohols geht unzersetzt über, welches, da die Dämpfe rasch in die Flüssigkeit einströmen, nicht damit in Berührung gekommen ist; die übrigen vier Fünftel zerlegen sich in Aether und Wasser. Die Flüssigkeit bleibt dabei

ungefärbt. Da der Alkohol dampfförmig in die Flüssigkeit geleitet wird, so nehmen, wenn er davon absorbiert wird, die Theile derselben, welche damit in Berührung kommen, seine latente Wärme auf, so daß an dieser Stelle die Temperatur höher als 145° sein muß. Ueberhaupt darf man während der Operation nur so stark heizen, als nöthig ist, um den Apparat, wenn sie nicht Statt findet, bei ungefähr 130° zu erhalten; theils wird nämlich Wärme frei, dadurch daß die latente Wärme der übergelassenen Wasser- und Aetherdämpfe geringer, als die des einströmenden Alkoholdampfes ist, theils ohne Zweifel auch bei der Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser. In der Flüssigkeit ist stets etwas Aetherschwefelsäure enthalten; da es aber nicht anzunehmen ist, daß sie bei derselben Temperatur, bei welcher sie sich bildet, sich auch zerlege, so ist sie ein Nebenproduct und für die Aetherbildung keine nothwendige Bedingung. Die Aetherbildung durch Schwefelsäure ist also der Aetheringasbildung ganz ähnlich; auch bei dieser ist in der sauren Flüssigkeit eine geringe Menge Aetherschwefelsäure vorhanden; eine Verbindung von Aetherin mit Schwefelsäure, durch deren Zersetzung das Aetherin konnte gebildet sein, läßt sich nicht darin nachweisen. Die Schwefelsäure wirkt also hier, wie das Platin bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in Wasser und Sauerstoff. Auf die Wirkung solcher Contactsubstanzen werde ich weitläufig bei der Lehre von der chemischen Verwandtschaftskraft zurückkommen.

Die Bildung von Aetherschwefelsäure ist keine nothwendige Bedingung bei der Darstellung des Aethers vermittlest Schwefelsäure.

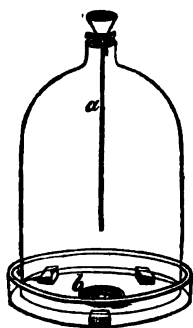
Die Essigsäure und der Aldehyd.

292. 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 verdün-

Reiner Alko-

dünntem 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 poröses Platin, Hobelspäne, oder ein sogenanntes Gährungsmittel anwenden.

hol, concentrirt oder verdünnt, verbindet sich nicht direct mit dem Sauerstoff,



293. Das fein vertheilte Platin erhält man, wenn man eine Auflösung von Chlorplatin mit Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelplatin der Luft aussetzt, wodurch der Schwefel oxydirt wird. Wird der Rückstand ausgewaschen, so bleibt das Platin fast ganz rein zurück. Dieses Platin, oder überhaupt den Platinmohr, welchen man auf verschiedene Weise bereiten kann

aber leichtvermittelst einer Contactsubstanz,

vermittelst Platin,

(Bd. II., Abthl. 2., s. 140.), legt man in eine kleine Schale *b*, welche man auf 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 Platin heruntertröpfelt; die Glocke steht auf kleinen Unterlagen, so daß die atmosphärische Luft Zutritt hat. Die sich fortdauernd bildende Essigsäure rinnt nun an den Wänden der Glocke herunter und kann leicht aufgefangen werden. Durch Versuche, welche man in einem verschlossenen Gefäße 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 Schale eine dünne Schicht Alkohol gießt, mehrere Uhrgläser mit fein vertheiltem Platin, welches man mit Alkohol anfeuchtet, hineinsetzt, in das Pla-

tin und den Alkohol einen Docht hineinlegt, wodurch dem Platin Alkohol zugeführt wird, und darüber eine Glocke mit offenem Tubulus stellt. Bei gehörigem Zutritt der Luft ändert sich nun in einigen Tagen der Alkohol fast ganz in Essigsäure um, welcher jedoch noch drei andere Substanzen, die ich gleich nachher erwähnen werde, beigemischt sind.

vermittelst
Holz.

294. Dasselbe allmähliche Oxydiren bewirkt Holz, dessen Zellen und Zellwände man durch Ausziehen mit starkem Essig von fremden Substanzen gereinigt hat; die Oxydation findet am besten bei einer Temperatur zwischen 30° bis 40° Statt. Auf dieselbe Weise wirken die sogenannten Gährungsmittel; die wirksamsten 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 u. a. m. 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; die Flüssigkeit muß auf 1 Theil Alkohol 8 bis 9 Theile Wasser enthalten. Da die Essigsäurebildung in einer Oxydation des Alkohols 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 Faß mit Hobelspänen füllt, und unten an der Seite des Fasses einige Löcher bohrt, so daß, wenn man verdünnten Alkohol oben in das Faß gießt, dieser von einem Hobelspan auf den andern tröpfelt, auf ihrer Oberfläche sich verbreitet und sich oxydirt, wobei die Luft in dem Gefäße so stark erwärmt wird, daß ein Luftzug dadurch entsteht und fortdauernd durch die Löcher neue Luft einströmt.

Zusammen-
setzung der-
selben,

295. Bindet man die Essigsäure an eine Basis, an Bleioxyd z. B., und destillirt das durch Erwärmung entwässerte Salz mit der nöthigen Menge saurem, schwefel-

saurem Kali, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, so erhält man Essigsäure in concentrirtestem Zustande; sie wird bei einer Temperatur von 16° fest. Die Krystalle bestehen aus $4\text{C}8\text{H}4\text{O}$. 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 $4\text{C}6\text{H}3\text{O}$. Die Basis bewirkt also, daß 1 Atom Wasser sich ausscheidet, indem da, wo der Wasserstoff der Gruppe, $4\text{C}8\text{H}$, und der Sauerstoff sich berühren, ein Doppelatom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff sich verbindet; und die Säure würde nun aus einer Atomgruppe, $4\text{C}6\text{H}3\text{O}$, an welche sich 1 Atom Basis anlegt, bestehen. Da aber das Wasser selbst eine Basis ist, so kann auch die krystallisirte Essigsäure 1 Atom Wasser als Basis enthalten, welche sich an die Säuregruppe, wie die andern Basen, anlegt. Diese Art, die Essigsäure und ihre Salze zu betrachten, ist von besonderem Interesse, weil eine große Anzahl von Säuren, wie die Ameisensäure, die Baldriansäure, die fettigen Säuren, in isolirtem Zustande so zusammengesetzt sind, als wären sie durch die Verbindung von 1 Atome eines Kohlenwasserstoffs und 4 Atomen Sauerstoff gebildet, aus welcher Verbindung, wenn man sie an Basen bindet, 1 Atom Wasser sich ausscheidet. Die Säuren sind auf diese Weise sehr einfach zusammengesetzt, und es läßt sich ein unmittelbarer Zusammenhang derselben mit anderen Substanzen nachweisen.

Die Essigsäure bildet sich demnach, indem 4 Maafs Alkoholgas oder 1 Atom, $4\text{C}12\text{H}2\text{O}$, sich mit 4 Maafs Sauerstoffgas oder 4 Atomen, 4O , zu Essigsäure, $4\text{C}8\text{H}4\text{O}$, und Wasser, $4\text{H}2\text{O}$, verbinden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Atomengruppe, $4\text{C}8\text{H}$, wie sie im Alkohol vorhanden ist, sich mit den 4 Atomen Sauerstoff, 4O , verbindet, und da diese Aetherin ist, so verbinden sich gleiche Maafse Aetheringas und Sauerstoffgas. Benetzt man Kalikalk mit Alkohol, womit er sich unter Wärmentwicklung verbindet, entfernt den überschüssig zuge-

wie sie anzusehen ist.

Bildung der Essigsäure vermittelt Kalikalk aus Alkohol.

setzten Alkohol im Wasserbade, und setzt die Verbindung einer mäßigen Temperatur aus, so entweicht Wasserstoffgas, und man erhält einen weissen Rückstand, welcher, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, Essigsäure giebt. Die Essigsäure, welche man erhält, entspricht der Alkoholmenge, welche sich mit dem Kali verbunden hatte. 1 Atom Alkohol, $4C12H2O$, hat sich in 1 Atom Essigsäure umgeändert, indem 8 Atome Wasserstoff sich gasförmig entwickeln, $K\dot{H}$ und $4C12H2O = K4C6H3O$ und $8H$; erhitzt man das Gemenge stärker, so entwickelt sich Grubengas, und kohlen-saures Kali bleibt zurück, $K\dot{H}$ und $K4C6H3O = 2K\ddot{C}$ und $2C8H$.

Aether verbindet sich auch mit Sauerstoff zu Essigsäure und Wasser.

Der Aether verbindet sich mit Sauerstoff viel schwieriger zu Essigsäure, als der Alkohol; am leichtesten oxydirt man ihn, wenn man Schwefelsäure, saures chrom-saures Kali und Aether der Destillation unterwirft, wobei eine schwache Essigsäure übergeht. Mit Kalikalk erhitzt, giebt er keine Essigsäure, sondern nur Kohlensäure, Kohlenwasserstoff- und Wasserstoffgas. Das Aethyloxyd der Aetherarten, wenn man diese mit Kalikalk erhitzt, giebt dagegen Essigsäure.

Platin und Holz wirken blofs durch Contact.

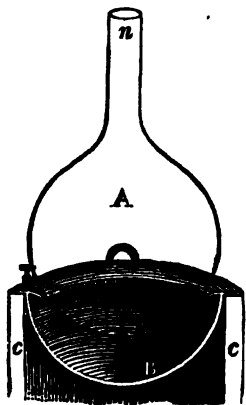
296. Die Oxydation des Alkohols vermittelt porösen Platins ist das schönste Beispiel der Wirkung einer Contactsubstanz; vermittelt derselben Quantität Platin kann man jede beliebige Quantität Alkohol und Sauerstoff mit einander verbinden, ohne dafs das Platin dabei irgend eine Veränderung erleidet, oder irgend eine Verbindung eingeht. Wie das Platin, verhält sich auch das Holz, und eben so das Ferment, welches man nur in geringer Quantität anzuwenden braucht, und von dem man gleichfalls annehmen mufs, dafs es sich, damit die Essigbildung Statt finde, weder verändert, noch dabei eine chemische Verbindung eingeht; wenn es ausserdem eine weitere Zersetzung erleidet, so ist dieses ein von der Essiggährung unabhängiger Procefs.

Aldehyd.

297. Aldehyd. Der Aldehyd 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, welchen man in ein Wasserbad stellt,

Darstellung.



und bringt diesen mit dem Abkühlungsapparat, welcher bei der Aetherdestillation angeführt ist, in Verbindung. Im Beginne 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 doppelte Menge gepulverten Chlor-

calciums, 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 gesättigt hat, hinzu. Der Aldehyd sondert sich, mit Ammoniak verbunden, krystallinisch aus. Diese Verbindung löst man in einer 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 des Aethers, 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.

Eigenschaften
desselben;

Der Aldehyd ist farblos, von 0,79 specifischem Gewicht, und 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 Platin, oxydirt er sich rasch zu Essigsäure. Chlor und Brom zersetzen ihn sogleich, unter Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und ölartigen Verbindungen, welche Chlor und Brom enthalten, und unter denen Chloral sich zwar hat nachweisen lassen, die aber wegen der Leichtigkeit, womit der Aldehyd sich umändert, bisher nicht rein haben dargestellt werden können. Salpetersäure oxydirt ihn zu Essigsäure; mit Schwefelsäure wird er braun und nachher schwarz.

1 M. Aldehydgas (spec. Gew. 1,53) = 1 M. Kstg., 2 M. VVstg., $\frac{1}{4}$ M. Sstg.

bildet sich
durch Oxyda-
tion des Alko-
hols.

Den Aldehyd kann man daher als ein Aetherinoxyd, $4C_8H_{20}$, ansehen, welches gebildet wird, indem der Alkohol seinen Wassergehalt abgibt und dafür Sauerstoff, und zwar halb so viel als um Essigsäure zu bilden, aufnimmt.

Der Aldehyd bildet sich: wenn man Aether auf Metalle tröpfelt, welche man bis 250° erwärmt, z. B. auf schmelzendes Wismuth; wenn Alkohol vermittelt eines glühenden Platindrahts oder vermittelt porösen Platins sich oxydirt; wenn die Flamme einer Spirituslampe 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 Aldehyd. 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, wodurch Aldehyd, Aetherin und Grubengas gebildet werden.

298. Die Verbindung von Ammoniak und Aldehyd 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 Aldehyd frei wird. Die Verbindung besteht aus gleichen Maafsen Ammoniak und Aldehydgas, oder aus einem Atom Ammoniak, 2N6H, und einem Atom Aldehyd, 4C8H2O.

Ammoniak-
aldehyd.

299. Wasserfreier Aldehyd ändert sich, wenn man ihn eine Zeit lang bei 0° stehen läßt, in eine aus eisartigen Nadeln bestehende Masse um, welche bei 2° schmilzt und bei 94° kocht, wie Aldehyd, obgleich schwächer, riecht und in Wasser nicht löslich ist; mit Kali wird sie nicht braun, auf Silberoxyd wirkt sie nicht ein, und mit Ammoniak verbindet sie sich nicht. Ein Maafs dieses Körpers besteht aus 3 Maafs Kohlenstoffgas, 6 Maafs Wasserstoffgas, 1½ Maafs Sauerstoffgas; er ist demnach nach demselben Gewichtsverhältnifs, wie der Aldehyd, zusammengesetzt, im luftförmigen Zustande ist er jedoch dreimal dichter.

Zwei feste, mit
dem flüssigen
isomerische
Aldehyde.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ändert sich der Aldehyd, besonders wenn eckige Körper, z. B. Chlorcalciumstücke darin liegen, in einen festen Körper, der in Prismen krystallisirt, um, welcher bei 120° verdampft, ohne vorher zu schmelzen; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, und wie Aldehyd zusammengesetzt.

300. Aufser Aldehyd werden bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auf Alkohol, welche, da ein Theil des Sauerstoffs des Superoxyds an den Alkohol abgegeben wird, ein langsamer Oxydationsproceß des Alkohols ist, der gewifs vermittelt vieler anderer Substanzen auf ähnliche Weise hervorgebracht werden kann, noch Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisenäther, Essigsäure und Essigäther gebildet.

Aldehydsäure.

301. Wird der Aldehyd mit Silberoxyd und Wasser allmählig bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber aus und legt sich an die Wände des Glasgefäßes als metallischer Ueberzug an, ohne dafs irgend eine Gasentwicklung Statt findet. In der Auflösung ist ein Silbersalz enthalten, welches sich nicht ohne Reduction des Silberoxyds abdampfen läfst. Setzt man zur Auflösung des Silbersalzes Baryterdeaflösung 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, die mit der Baryterde ein neutrales Salz bildet; da also das Silbersalz in Ag und $4\text{C}_8\text{H}_{40}$ zerlegt wird, so mufs es aus Ag und $4\text{C}_8\text{H}_{30}$ bestehen.

Das Aetherin, oder die Gruppe $4\text{C}_8\text{H}$ des Alkohols, würde sich demnach in drei verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, mit 2O zu Aldehyd, mit 3O zu Aldehydsäure und 4O zu Essigsäure.

Aehnliche Producte, wie durch die Oxydation des Alkohols vermittelt Platinschwarz, erhält man, wenn Alkohol oder Aether vermittelt eines glühenden Platindrahts oxydirt worden. Den gewundenen Platindraht oder ein Platinnetz hängt man über den Docht einer Lampe, die man mit Aether oder Alkohol füllt; der untere Theil des Drahtes kann den Docht berühren. Die Lampe zündet man zuerst an, und wenn das Platin glüht, bläst man sie rasch aus; über die Lampe stellt man eine Retorte, deren Boden man abgesprengt hat, mit einer Vorlage, worin die Producte sich ansammeln. Glüht der Docht stark, so bildet sich viel Kohlensäure und Wasser; je schwächer er glüht, desto mehr Aldehyd. Ausserdem bilden sich Aldehydsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Die
Glühlampe.

Acetal.

302. Acetal. Sättigt man die Flüssigkeit, welche man durch Oxydation des Alkohols vermittelt Platin-

schwamms erhält, mit Kreide, destillirt sie und gießt sie auf Chlorcalcium, so sondert sich eine ätherartige Flüssigkeit aus, welche aus Essigäther, Aldehyd und Acetal besteht. Destillirt man diese Flüssigkeit, so geht zuerst Aldehyd über, und zuletzt eine Flüssigkeit, welche bei 75° kocht; was bei dieser Temperatur übergeht, hat ein spec. Gewicht von 0,844, löst sich in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether; und in 6 Theilen Wasser auf. Sie besteht aus $16C36H6O$, woraus man schliessen könnte, daß sie aus 3 Atomen Aether, $12C30H3O$, und 1 Atom Essigsäure, $4C6H3O$, bestehe, also ein basischer Aether sei, welches jedoch dadurch, daß sie mit Kali nicht Essigsäure und Alkohl giebt, widerlegt wird.

303. Setzt man zu einer Auflösung von Aldehyd in Wasser, oder zu irgend einer Flüssigkeit, welche Aldehyd enthält, eine Kalialösung hinzu, und erwärmt die Flüssigkeit, 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. Durch die Bildung dieser Substanz kann man im Salpeteräther und schweren Salzäther den Aldehyd nachweisen. Sie bildet sich gleichfalls, wenn man eine Auflösung von Acetal und Kali in Alkohol, oder eine Auflösung von Kali in Alkohol (*Tinctura kalina*) der Luft aussetzt, indem sie sich dabei braun färben. Versetzt man diese Auflösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die braune Substanz aus und verändert sich schnell an der Luft; durch welchen chemischen Process sie sich bildet, hat man deswegen noch nicht ermitteln können. Der Name Harz für diesen Körper ist nicht passend.

Gruppe des Holzalkohols.

Versucht man, aus dem Holzalkohol oder den Verbindungen desselben einen Kohlenwasserstoff, welcher dem Aetherin entspricht, auf dieselbe Weise, wie das

Das
Holzätherin.

Aetherin, darzustellen, so gelingt dieses nicht; man erhält stets Zersetzungsproducte, indem unstreitig das Holzätherin durch die Substanzen, vermittelt welcher es dargestellt werden kann, oder bei der Temperatur, wobei es sich ausscheidet, zersetzt wird. Aus der Uebereinstimmung der Verbindungen der Holzalkoholgruppe mit denen der Alkoholgruppe schließt man auf das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs, welchem man auch den Namen Methylen (von μέθυ, Wein, und ὕλη, Holz) gegeben hat; 1 Maafs desselben würde aus $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und 1 Maafs Wasserstoffgas, und 1 Atom desselben aus 2C 4H bestehen. Die Verbindungen, welche der Holzalkohol bildet, sind so zusammengesetzt, dafs darin 2C4H, während in denen der Alkoholgruppe 4C8H enthalten sind, so dafs bei derselben Menge der andern Substanzen sie halb so viel an Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, als die der Alkoholgruppe.

Der Holzalkohol.

Holzalkohol, Holzgeist, 304. Die wässerige Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Holz der trocknen Destillation unterwirft, und die hauptsächlich aus einer Auflösung von Essigsäure in Wasser besteht, enthält aufser mehreren andern Substanzen ungefähr 1 p. C. Holzspiritus (rohen Holzalkohol); da dieser flüchtiger als Essigsäure und Wasser ist, so destillirt man die Flüssigkeit so lange, als das Uebergegangene darnach riecht. Der Holzspiritus ist, je nachdem das der Destillation unterworfenene Holz und die Temperatur, bei welcher es destillirt wurde, verschieden waren, von verschiedener Zusammensetzung; er enthält essigsäuren Holzäther, Holzalkohol, Essiggeist, Aldehyd, Xylit, Mesit, einen Farbestoff, Brandöl, Essigsäure, Ammoniak und noch andere Substanzen in geringer Menge. Durch einen Zusatz von etwas Kalkhydrat nimmt man die Säure, den Farbestoff zum Theil, und das Oel, welches sich verharzt, weg. Die klare Flüssigkeit destillirt man zu wiederholten

bildet sich bei der Destillation des Holzes;

wie man ihn rein erhält.

Malen über Kalkhydrat, wodurch der essigsäure Holzäther zersetzt wird. Zu der übergegangenen Flüssigkeit, oder zu dem Holzalkohol, welcher im Handel vorkommt und in England statt des Spiritus zum Brennen angewandt wird, setzt man Chlorcalcium im Ueberschufs, welches mit dem Holzalkohol eine so beständige Verbindung eingeht, dafs, wenn man die Masse der Destillation im Wasserbade unterwirft, die fremden Beimengungen übergehen und nur die Holzalkoholverbindung zurückbleibt. Diese versetzt man darauf mit Wasser, wodurch sie zerlegt wird, indem das Chlorcalcium sich mit dem Wasser verbindet, und gewinnt durch Destillation aus der Flüssigkeit den Holzgeist; durch Destillation über Kalkerde erhält man ihn wasserfrei.

Der Holzalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von Eigenschaften. einem eigenthümlichen, geistigen, dem Essigäther ähnlichen Geruch und von 0,798 specifischem Gewicht. Er kocht bei 66°,5. Beim Kochen stöfst er stark; durch einen Zusatz von Quecksilber, so dafs das Kochen vom Quecksilber ausgeht, kann man diesem vorbeugen.

Entzündet brennt der Holzalkohol wie Alkohol; Verbindungen desselben mit Baryterde, vermittelst Platinmohr oxydirt er sich zu Ameisensäure; Säuren liefern Aetherarten damit. Kali und Natron lösen sich im Holzalkohol auf; Baryterde verbindet sich damit unter Erwärmung. Er löst diese Verbindung auf, welche man aus der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe in Krystallen, $\text{Ba}2\text{C}8\text{H}2\text{O}$, erhalten kann, in denen sich der Sauerstoff des Holzalkohols zum Sauerstoff der Baryterde wie 2:1 verhält. Als Lösungsmittel verhält er sich wie der Alkohol. mit Chlorcalcium. Geglühtes Chlorcalcium verbindet sich damit. Die Verbindung löst sich leicht in Holzalkohol auf, und aus einer mäfsig concentrirten heifsen Auflösung sondert sie sich beim Erkalten in erkennbaren Krystallen, $\text{CaCl} + 2 \cdot (2\text{C}8\text{H}2\text{O})$, aus, die an der Luft zerfliessen.

1M. Holzalkg. (sp. G. = 1,11) = $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstg., 2M. Wasserstg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstg.

Die Zusammensetzung 1 Atoms Holzalkohols bestimmt man, wie die 1 Atoms Alkohols; mit 1 Atom Säure verbinden sich $2C_8H_{20}O$, also 1 Atom Holzalkohol, um die neutralen Holzätherarten zu bilden.

Die zusammengesetzten Holzätherarten.

Die Holzätherarten bilden sich im Allgemeinen auf dieselbe Weise, wie die Aetherarten; sie verhalten sich ihnen ganz ähnlich, und sind nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt. Die meisten Holzätherarten der Sauerstoffsäuren enthalten im gasförmigen Zustande in einem Maafs 1 Maafs Kohlenstoffgas, $1\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas, die der Wasserstoffsäuren $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und 1 Maafs Wasserstoffgas, und die Säuren; im schwefelsauren Holzäther sind dagegen 1 Maafs Kohlenstoffgas, 3 Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas in einem Maafs enthalten.

Schwefel-
saurer
Holzäther.

305. 1) Schwefelsaurer Holzäther, $2C_6H_{10}S$. Destillirt man 1 Theil Holzalkohol mit 8 bis 10 Theilen Schwefelsäure langsam und unter fortdauerndem Kochen, so erhält man ein Destillat, welches fast eben so viel als der angewandte Holzalkohol beträgt; es besteht aus einer ölartigen und einer wässerigen Flüssigkeit. Die ölartige, welche man durch Abgiefsen trennt, schüttelt man mit Wasser, um die Schwefelsäure, gießt sie dann auf Chlorcalciumstücke, 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 Holzalkohol und schweflichter Säure.

Die ölartige Flüssigkeit ist farblos, lauchartig riechend und von 1,324 spec. Gewicht; sie kocht bei 186° und destillirt unverändert über. Das spec. Gewicht derselben im gasförmigen Zustande beträgt 4,37.

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.

Vom kalten Wasser wird diese Verbindung langsam, von kochendem Wasser rasch in Holzalkohol und in eine eigenthümliche Säure, Holzätherschwefelsäure, zersetzt. Wasserfreie Basen wirken nicht darauf ein; wird der schwefelsaure Holzäther aber mit Baryterdehydrat oder mit wässerigen Alkalien zusammengebracht, so zersetzt er sich sogleich in Holzalkohol und Holzätherschwefelsäure, welche sich mit der Basis verbindet.

Erhitzt man den schwefelsauren Holzäther mit Chlorcalcium, so erhält man Chlorwasserstoffholzäther, mit Fluorcalcium gasförmigen Fluorwasserstoffholzäther, mit Cyanquecksilber Cyanwasserstoffholzäther, mit benzoësaurem Kali benzoësauren Holzäther, mit ameisensaurem Natron ameisensauren Holzäther, und mit schwefelwasserstoffsäurem Schwefelkalium Zweifach-Schwefelwasserstoffholzäther; die Schwefelsäure bleibt, mit der Basis verbunden, als schwefelsaures Salz zurück.

306. 2) Die Holzätherschwefelsäure, $2C$ Die Holzäther-
schwefelsäure.
 $6HIO\ddot{S} + H\ddot{S}$, erhält man, wenn man holzätherschwefelsauren Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure zerlegt, und die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe abdampft, in weissen Nadeln krystallisirt. Sie verbindet sich mit allen Basen. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich; erhitzt zersetzen sie sich, schwefelsaurer Holzäther geht über, und ein schwefelsaures Salz bleibt zurück. Das Bleisalz zerlegt sich sehr leicht auf diese Weise. Das Barytsalz erhält man in gut bestimmbaren Krystallen; man stellt es dar, indem man 2 Theile Schwefelsäure und 1 Theil Holzalkohol mengt, die Flüssigkeit mit kohlen-saurer 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.

Salpetersaurer
Holzäther.

307. 3) Salpetersaurer Holzäther, $2C_6H_{10}N$. Verdünnte Salpetersäure kann man mit Holzalkohol destilliren, ohne dafs eine Einwirkung Statt findet. Mengt man dagegen 5 Theile Holzalkohol, 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 sich erzeugt, unterhalten wird. Die ätherartige Flüssigkeit destillirt man mehrere Male über Bleioxyd und Chlorcalcium. Destillirt man sie zuletzt für sich, so wird, wenn ein 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, schwach ätherisch riecht, im flüssigen Zustande ein spezifisches Gewicht von 1,182, und im gasförmigen von 2,653 hat; wird der Dampf etwas über 150° erhitzt, so verpufft er. Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol versetzt und erwärmt, giebt er salpetersaures Kali.

Salpetrichtsauren Holzäther hat man noch nicht dargestellt.

Holzäther-
kohlenensäure.

308. 4) Holzätherkohlenensäure. Leitet man in eine Auflösung von Baryterde in Holzalkohol Kohlenensäure, so erhält man einen perlmutterähnlichen Niederschlag, welcher in Holzalkohol unlöslich ist. In Wasser löst er sich auf, die klare Auflösung trübt sich bald, Kohlenensäure entweicht, und nach einigen Stunden ist das Salz zerlegt, indem kohlenaurer Baryt, Kohlenensäure und Holzalkohol sich gebildet haben; in kochendem Wasser findet diese Zerlegung sogleich Statt. Diese Verbindung besteht aus $Ba\ddot{C} + 2C_6H_{10}\ddot{C}$. Kohlen-sauren Holzäther hat man bisher noch nicht dargestellt.

Oxalsaurer
Holzäther.

309. 5) Oxalsaurer Holzäther, $2C_6H_{10}\ddot{O}$. Destillirt man gleiche Theile Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzalkohol, 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 oxalsaure Holzäther, welchen man auf diese Weise rein erhält, ist farblos, riecht wie Oxaläther, schmilzt bei 51° , und kocht bei 161° . Er ist in Alkohol, Holzalkohol und in kaltem Wasser löslich; mit dem Wasser zersetzt er sich jedoch bald, in Holzalkohol und Oxalsäure noch rascher, wenn er damit erwärmt wird. Mit Ammoniak im Ueberschufs giebt er Holzalkohol und Oxamid, in geringerer Menge damit versetzt, Holzätheroxamid.

310. 6) Essigsaurer Holzäther, $2C_6H_{10}O\bar{A}$. Destillirt man 1 Theil Schwefelsäure, 1 Theil krystallisirte Essigsäure und 2 Theile Holzalkohol, und gießt 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. Er riecht wie Essigäther, hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 0,919, im luftförmigen von 2,57, und kocht bei 58° . In der Kälte zersetzt er sich mit Schwefelsäure in Essigsäure und Holzätherschwefelsäure. Er kommt im Holzspiritus, folglich auch in rohem Holzeisig fertig gebildet vor, und kann daraus gewonnen werden.

Essigsaurer
Holzäther.

311. 7) Ameisensaurer Holzäther, $2C_6H_{10}O\bar{F}$. Man erhält ihn am bequemsten, wenn man trocknes ameisensaures Natron mit schwefelsaurem Holzäther gelinde erwärmt, das Uebergegangene noch einmal über ameisensaures Natron, und dann für sich destillirt.

Ameisensaurer
Holzäther.

312. 8) Weinsäuren und traubensäuren Holzäther hat man bisher noch nicht darstellen können. Die Holzätherweinsäure, $4C_6H_{10}O\bar{T} + \bar{H}\bar{T}$, und Holzäthertraubensäure, $4C_6H_{10}O\bar{U} + \bar{H}\bar{U}$, erhält man, wenn man Weinsäure oder Traubensäure in einer gleichen Gewichtsmenge Holzalkohol auflöst, damit kocht (s. 247.), und die Flüssigkeit zuerst im Wasserbade, und dann un-

Weinsäuren
und
traubensäuren
Holzäther.

ter einer Glocke vermittelst Schwefelsäure eindampft; sie bleibt in bestimmbarern Krystallen zurück. Die Holzäthertraubensäure enthält 1 Atom Wasser mehr, als die Holzätherweinsäure. Mit Wasser anhaltend gekocht, zersetzen sich beide Säuren, so dafs in der Flüssigkeit nur Weinsäure und Traubensäure zurückbleiben. Die Salze beider Säuren sind in Wasser leicht löslich; wird ihre Auflösung gekocht, so zersetzen sie sich, besonders diejenigen sehr leicht, deren Basen sich mit der Weinstein- säure oder Traubensäure zu schwer löslichen, neutralen oder sauren Salzen verbinden, indem Holzalkohol sich bildet. Das holzätherweinsäure Kali und die holzäther- traubensäure Baryterde erhält man in bestimmbarern Kry- stallen.

Benzoësaurer
Holzäther.

313. 9) Benzoësaurer Holzäther, $2C_6H_{10}O\bar{B}$. Destillirt man 2 Theile Schwefelsäure, 2 Theile Benzoë- säure und 1 Theil Holzalkohol, fällt das Destillat mit Was- ser, wäscht es gut damit aus, destillirt dann den ölarti- gen Rückstand über Bleioxyd, und erhitzt das Ueberge- gangene bis zum constanten Kochpunkt, so erhält man den benzoësauren Holzäther rein. Er ist eine ölartige, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Was- ser, und leicht löslich in Holzalkohol; sein spec. Gewicht ist im flüssigen Zustande 1,1, im gasförmigen 4,75. Er kocht bei $198^{\circ},5$.

Schleimsaurer
Holzäther.

314. 10) Schleimsaurer Holzäther, $2C_6H_{10}O\bar{M}u$, wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie der schleimsaure Aether. Er ist in kochendem Wasser leicht löslich, aber nur in 210 Theilen kochenden Weingeists von 0,814. Beim Erkalten der gesättigten Auflösungen erhält man ihn in farblosen Krystallen, welche erhitzt, ohne zu schmelzen, bei 163° anfangen sich zu zersetzen.

Korksaurer
Holzäther.

315. 11) Korksauren Holzäther, $4C_6H_{10}O\bar{S}u$, erhält man auf dieselbe Weise, wie den korksauren Aether.

Holzätherar-
ten der fettigen

12—15) Den talgsauren, margarinsauren, öl- sauren und elaidinsauren Holzäther erhält man wie

wie die entsprechenden Aetherarten. Der talgsaure ist krystallinisch und schmilzt bei 85° , der margarinsaure ist fest, der ölsaure flüssig und von 0,879 spec. Gew.; mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen, ändert er sich nach kurzer Zeit in den elaidinsäuren, welcher flüssig ist und ein spec. Gewicht von 0,872 hat, um. Diese Holzätherarten sind den entsprechenden Aetherarten sehr ähnlich.

Säuren.

316. 16) Chlorwasserstoffholzäther. Man erhält ihn als ein farbloses Gas, wenn man 2 Theile Kochsalz, 1 Theil Holzalkohol und 3 Theile Schwefelsäure der Destillation unterwirft; bei -18° ist er noch nicht flüssig. 1 Maafs Wasser löst davon ungefähr 3 Maafs auf; durch Waschen mit Wasser kann man ihn daher leicht von fremden Beimengungen trennen. Sein spec. Gewicht im gasförmigen Zustande ist 1,74.

Chlorwasserstoffholzäther.

Dieses Gas läßt sich in der Rothglühhitze vollständig zersetzen. Versuche, ob sich daraus Holzätherin, wie beim leichten Salzäther das Aetherin, ausscheiden lasse, haben kein ganz entscheidendes Resultat gegeben; man erhält allerdings ein Gas, welches wenig in der Zusammensetzung vom Methylen abweicht und mit dem Chlor im Sonnenschein sich verbindet, aber noch nicht gehörig untersucht ist.

317. 17) Jodwasserstoffholzäther erhält man, wenn man Jod in Holzalkohol auflöst, Phosphor in kleinen Quantitäten allmählig zusetzt und die Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Das Destillat versetzt man mit Wasser; die sich ausscheidende ölarartige Flüssigkeit destillirt man über Chlorcalcium, und dann über Bleioxyd. Die reine Verbindung ist farblos und von 2,237 spec. Gew.; sie kocht zwischen 40° bis 50° .

Jodwasserstoffholzäther.

1 M. Jodwasserstoffholzäthg. (sp. G. 4,88) = $\frac{1}{2}$ M. Jodg., $\frac{1}{2}$ M. Kstffg., $1\frac{1}{2}$ VVstffg.

318. 18) Fluorwasserstoffholzäther entwickelt sich als Gas, wenn man schwefelsauren Holzäther und Fluorcalcium zusammen gelinde erhitzt. 1 Maafs Wasser

Fluorwasserstoffholzäther.

nimmt nur $1\frac{2}{3}$ Maafs 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.

1 M. Flwstffhlzäthg. (sp. G. 1,186) = $\frac{1}{4}$ M. Flg., $\frac{1}{4}$ M. Kstffg., $1\frac{1}{2}$ M. VVstffg.

Cyanwasser-
stoffholzäther.

319. 19) Cyanwasserstoffholzäther erhält man, wenn man schwefelsauren Holzäther mit Cyankalium, Schwefelwasserstoffholzäther, wenn man ihn mit Schwefelkalium, und Holzätherschwefelwasserstoffsäure, wenn man ihn mit Schwefelwasserstoffschwefelkalium der Destillation unterwirft. Alle drei Verbindungen sind flüssig; die letztere kocht schon bei 21° und läßt sich leicht durch Destillation über Chlorcalcium reinigen. Sie wirkt, wie die entsprechende Aetherverbindung, sehr leicht auf das Quecksilberoxyd ein, indem sie damit Wasser und Schwefelwasserstoffholzätherschwefelquecksilber bildet, welches in Alkohol löslich ist und beim Erkalten der heißen concentrirten Auflösung sich in weissen Blättchen daraus absondert.

Als Anhang sind hier noch folgende Verbindungen anzuführen:

Holzisaethion-
säure.

320. 20) Holzisaethionsäure. Läßt man wasserfreie Schwefelsäure allmählig vom Holzalkohol absorbiren, versetzt die Auflösung mit Wasser und sättigt sie mit kohlenaurer Baryterde, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit ein Salz, welches sich durch seine Krystallform und seine übrigen Eigenschaften von der holzätherschwefelsauren Baryterde wesentlich unterscheidet, aber genau wie diese zusammengesetzt ist.

Holzäther-
schwefelkoh-
lenstoffsäure.

321. 21) Holzätherschwefelkohlenstoffsäure. Setzt man zu einer Auflösung von Kali und Holzgeist so lange Schwefelkohlenstoff, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, so bildet sich auf ähnliche Weise wie beim Alkohol holzätherschwefelkohlenstoffsäures Kali, $\text{K} + 2\text{C}_6\text{H}_{10} + 2 \cdot \text{C}_2\text{H}$, welches in seideartigen Fasern krystallisirt.

322. 22) Der Xylit und die Substanzen, welche man durch Einwirkung von Kali und Schwefelsäure auf den Xylit erhält.

Die Flüssigkeit, welche bei dem Erhitzen der Verbin- Xylit, Lignon.
dung von Chlorcalcium und Holzalkohol im Wasserbade übergegangen ist (s. 304.), enthält zwei Substanzen, Xylit und Mesit; unterwirft man sie der Destillation, bis das Uebergehende das Wasser trübt, welches vom Mesit herührt, so ist der größte Theil des Xylits übergegangen, und der größte Theil des Mesits in der Retorte zurückgeblieben. Das Uebergegangene gießt man auf Chlorcalcium, womit sich der Xylit verbindet; was sich nicht damit verbindet, gießt man ab, und aus der Chlorcalciumverbindung erhält man den Xylit durch Destillation im Wasserbade rein. Er riecht angenehm, schmeckt brennend, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether auf, kocht bei $61^{\circ},5$, hat ein spec. Gewicht von 0,816 in flüssigem und von 2,177 in gasförmigem Zustande; er besteht aus $12C24H5O$.

Setzt man zum Xylit fein geriebenes Kali, doch nicht so viel, dafs er braun wird, so bilden sich silberglänzende Blättchen, welche in der Flüssigkeit schwimmen und an der Luft sich in essigsaures Kali umändern. In der Flüssigkeit ist Holzalkohol enthalten; hieraus würde folgen, dafs der Xylit eine Holzätherart sei, worin eine bisher unbekannte Säure enthalten ist, die sich an der Luft zu Essigsäure oxydirt.

Setzt man so viel Kali hinzu, dafs der Xylit braun wird, so bilden sich nach der Menge des Kali's und der längeren Einwirkung Mesit, aus dem Mesit Xylitnaphta, und aus diesen Xylit und Xylitharz. Aehnliche Producte und Holzätherschwefelsäure werden durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Xylit gebildet. Destillirt man Xylit mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man unter anderen Producten Aldehyd.

323. 23) Der Mesit, welcher in der Retorte zurück-

Mesit.

bleibt, wird mit Wasser gewaschen, destillirt und über Chlorcalcium entwässert; er ist farblos und dünnflüssig, riecht ätherisch, schmeckt brennend, kocht bei 70° , und ist ungefähr in 3 Theilen Wasser löslich. Er besteht aus $6C12H2O$. Mit Kalihydrat zersetzt er sich. Ein Salz, welches, mit einer Säure destillirt, Essigsäure giebt, bildet sich mit Xylitnaphta.

Mesiten.

324. 24) Mesiten erhält man, wenn man gleiche Theile Schwefelsäure und Xylit, welcher etwas Wasser enthält, so lange der Destillation unterwirft, bis eine Flüssigkeit, die in der ersten sich nicht auflöst, übergeht. Die erste besteht aus Mesiten und Xylit; sie wird auf Chlorcalcium gegossen, welches sich im Xylit auflöst und das Mesiten daraus abscheidet, das darauf mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium entwässert, und über Kalkerde destillirt wird. Das Mesiten ist farblos, riecht angenehm ätherisch, kocht bei 63° , löst sich in ungefähr 3 Theilen Wasser auf, hat ein spec. Gewicht von 0,805, und besteht aus $6C12H3O$. Längere Zeit mit Kali in Berührung, zersetzt es sich, und essigsäures Kali und Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz bilden sich.

Xylitnaphta.

325. Die Xylitnaphta ist farblos und dünnflüssig, riecht wie Pfeffermünzöl, schmeckt brennend, ist leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser löslich, kocht bei ungefähr 110° , und besteht aus $12C24H3O$.

Xylitharz.

Läfst man einen großen Ueberschuß von Kalihydrat auf Xylit einwirken, so besteht die ölarartige Masse, welche man bei einem Zusatz von Wasser erhält, nur aus Xylitöl und Xylitharz. Durch Destillation mit Wasser trennt man beide, das Xylitharz, $22C36H3O$, bleibt zurück, und das Xylitöl geht mit dem Wasser über; es ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, kocht jenseits 200° , und destillirt unzersetzt über. Es besteht aus $12C18H1O$. Bei einer Temperatur zwischen 50° bis 80° längere Zeit der Luft ausgesetzt, ändert es sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Xylitharz um.

Xylitöl.

326. Setzt man die Destillation von gleichen Theilen Xylit und Schwefelsäure, durch welche man das Mesiten erhielt, so lange fort, als man noch von der leichteren Schicht erhält, wäscht diese mit Wasser und einer verdünnten Kaliauflösung, und destillirt sie, so ist das, was bei ungefähr 175° übergeht, reines Methol. Es ist fast unlöslich in Wasser, und leichter als dasselbe, riecht ähnlich dem Terpenthinöl und schmeckt brennend; an der Luft verändert es sich nicht. Es besteht aus $12C\ 18H$. Mit Schwefelsäure längere Zeit hindurch geschüttelt, verbindet sich ein Theil derselben damit. Versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, und sättigt die saure, wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurer Kalkerde, so erhält man durch Abdampfen der filtrirten Auflösung ein krystallisirtes Salz, metholschwefelsaure Kalkerde, $Ca\ 12C\ 18H\ 2S$.

327. Durch Einwirkung von Kali auf Xylit wird Mesit, auf Mesit Xylitnaphta, auf Xylitnaphta Xylitöl und Xylitharz, und auf Xylitöl Xylitharz gebildet. Bei dieser Zersetzung des Xylits, des Mesits und der Xylitnaphta bilden sich außerdem Holzgeist und ein essigsaures Salz. Aus dieser Zersetzung und aus der Analyse ist man veranlaßt zu schliessen, daß diese Körper Holzätherarten sind, in denen verschiedene Säuren, welche durch Oxydation in Essigsäure umgeändert werden, enthalten sind; da die Bildung der Essigsäure aber ohne Zutritt der Luft Statt findet, so kann sie nur dadurch erfolgen, daß ein Theil der Substanz selbst sich oxydirt, indem ein anderer Sauerstoff abgibt. Xylit und Kali also bilden Mesit, Holzalkohol und essigsaures Kali, indem ein Theil der Säure des Xylits Sauerstoff an einen anderen Theil abgibt, welcher dadurch zu Essigsäure oxydirt wird, und jener Theil, der also weniger Sauerstoff als die Säure des Xylits enthält, im Mesit zurückbleibt. Da man jedoch die Säure des Xylits bisher nur an Kali gebunden erhalten, sie aber weder frei noch mit andern Basen verbunden dargestellt hat, auch die übrigen Säuren, die in diesen hypothetischen Holz-

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen.

ätherarten angenommen werden, noch nicht weiter studirt hat, und eine Zersetzung, wie man sie bei der Bildung der einen Säure aus der andern annimmt, bei den sogenannten organischen Säuren bisher noch nicht vorgekommen und auch nicht wahrscheinlich ist, so muß man, um über die Natur dieser Verbindungen entscheiden zu können, weitere Untersuchungen abwarten, welche, wenn sie auch mit großen Schwierigkeiten verknüpft sind, wegen der interessanten Gesichtspunkte, die die mit Sicherheit ermittelten Thatsachen eröffnet haben, nicht unterbleiben werden.

Der Holzäther.

Holzäther, 328. Destillirt man 1 Theil Holzalkohol mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein Gasmengenge, 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; 1 Maafs Wasser löst davon 37 Maafs auf, Alkohol und Holzalkohol lösen davon noch mehr auf.

1 M. Holzäthg. (sp. G. = 1,61) = 1 M. Kstffg., 3 M. Wstffg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstffg.

ist isomerisch
mit dem
Alkohol.

Der Holzäther hat sich demnach gebildet, indem aus zwei Maafs Holzalkoholgas (= 1 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) 1 M. Wassergas ausgeschieden wurde; er verhält sich also zum Holzalkohol, 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 im gasförmigen Zustand ist dasselbe, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften jedoch sind ganz verschieden. Diese Verschiedenheit rührt, welches hier aus der Art der Bildung sehr klar hervorgeht, davon her, daß die Elemente auf verschiedene Weise mit einander verbunden sind. Dieses ist ein sehr schönes Bei-

spiel zweier isomerer Körper. Isomere Körper (von *ἰσος*, gleich, *μέρος*, Theil) nennt man nämlich solche, welche bei derselben Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen; so besteht die Essigsäure, $4C8H4O$, und der ameisensaure Holzäther, $2C6H1O + 2C2H3O$, so wie der Ameisenäther, $4C10H1O + 2C2H3O$, und der essigsäure Holzäther, $2C6H1O + 4C6H3O$, aus denselben Elementen.

Die Ameisensäure.

329. Läßt man auf dieselbe Weise fein vertheiltes Platin und atmosphärische Luft auf Holzalkohol, wie auf Alkohol wirken (s. 171.), indem man nämlich eine offene Glocke über einen Teller stellt, auf welchen man etwas Wasser gießt, und auf dem mehrere Schalen mit Platin und ein Gefäß mit Holzalkohol stehen, so geht die Oxydation des Holzalkohols 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. Man erhält nur wenig Ameisensäure, weil sie, mit dem Platin und der Luft in Berührung, sich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Sie bildet sich ferner, wenn man verdünnten Alkohol, oder eine wässerige Auflösung von Zucker oder anderen Substanzen, die zu derselben Gruppe gehören, mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterwirft; die Hälfte des Sauerstoffs desselben tritt an diese Substanzen, und Kohlensäure und Ameisensäure werden gebildet. Leitet man über gepulvertes und getrocknetes ameisen-saures Bleioxyd Schwefelwasserstoff, welches man durch ein Chlorcalciumrohr streichen läßt, so erhält man, indem Schwefelblei sich bildet, die Ameisensäure ($Pb2C2H3O$ und $2H1S = PbS$ und $2C4H4O$) als eine farblose Flüssigkeit, welche bei -1° krystallisirt, bei $+1^\circ$ schmilzt, bei 99° kocht, und ein specifisches Gewicht von 1,235 hat; sie besteht aus $2C4H4O$. Von der Richtigkeit die-

Die
Ameisensäure,

Bildung aus
Holzalkohol,

vermittelt
Substanzen,
die Sauerstoff
an Zucker,
Stärke u. s. w.
abgeben.

Zusammen-
setzung der-
selben.

ser Zusammensetzung kann man sich am leichtesten durch Erhitzen der Ameisensäure oder eines ameisensauren Salzes mit Schwefelsäure überzeugen, wodurch die Ameisensäure in Wasser, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und Kohlenoxydgas, $2C4H4O = 2 \cdot CO$ u. $4H2O$, zerlegt wird. Verbindet man sie mit Basen, z. B. mit Bleioxyd, so scheidet sich ein Atom Wasser, $2H1O$, aus, und die an Basen gebundene Säure besteht aus $2C2H3O$. Erhitzt man Holzalkohol auf dieselbe Weise, wie Alkohol, mit Kalikalk, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und zuerst bildet sich ameisensaures Kali, dann oxalsaures, und darauf kohlenaures Kali, indem Wasserstoffgas fortgeht.

330. Die Ameisensäure verhält sich also zum Holzalkohol, wie die Essigsäure zum Alkohol. Dasselbe, was von der Zusammensetzung der Essigsäure angeführt worden ist, gilt von der der Ameisensäure; sie enthält die Atomen-Gruppe, $2C4H$, des Holzalkohols, und wenn ein Atom Wasser austritt, so liegen $2C2H$ noch so neben einander, wie im Holzalkohol. Im Chloral, welcher mit Kali Chloroform und ameisensaures Kali giebt, indem $2C2O$ desselben Wasserstoff und Sauerstoff aufnehmen, und im Chloroform, welches sich mit Kali und Wasser in Chlorkalium und ameisensaures Kali zerlegt, indem $2C2H$ desselben Sauerstoff aufnehmen, liegen diese Atome höchst wahrscheinlich eben so neben einander, wie in der Ameisensäure und im Holzalkohol.

331. Destillirt man Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Holzalkohol, so erhält man eine Flüssigkeit (Formomethylal), welche schon bei 38° zu kochen anfängt, und deren Kochpunkt bei der Destillation bis 80° steigt; sie besteht demnach aus einem Gemenge, und zwar hauptsächlich aus ameisensaurem Holzäther und einem eigenthümlichen Körper, den man Methylal genannt hat. Wenn man das Gemenge in Wasser auflöst, und dann Kali in Stücken hinzusetzt, so wird der Holzäther zersetzt und das Methylal scheidet sich aus. Durch Destillation über

Methylal.

Chlorcalcium erhält man es rein. Es ist in 3 Theilen Wasser löslich, kocht bei 42° , hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 0,8551, im gasförmigen von 2,641; es besteht aus $6C16H4O$. Durch Kali in Alkohol gelöst wird es allmählig zersetzt, wobei sich Ameisensäure bildet. Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers läßt sich noch nicht entscheiden; er ist weder dem Aldehyd, noch dem Acetal analog zusammengesetzt.

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf die Substanzen der Gruppen des Alkohols und Holzalkohols gebildet werden.

Diese Verbindungen sind in neuerer Zeit mit besonderem Interesse dargestellt und studirt worden, weil sie hauptsächlich zur Entwicklung der Substitutionstheorie gedient haben und benutzt worden sind. Aus diesem Grunde müssen sie hier ausführlich erwähnt, und darauf die wichtigsten Thatsachen, welche daraus für die Substitutionstheorie entnommen worden sind, zusammengestellt werden; es wird sich daraus ergeben, daß diese Theorie sich auf die von dem Austreten von Atomen aus den Verbindungen zurückführen läßt.

Chlor, Brom, Jod und Aetherin.

332. 1) Chlorätherin. Chlorgas verbindet sich Chlorätherin.
im Dunkeln, wie beim Zutritt des Lichts, mit dem Aetheringas zu einem öartigen, tropfbar-flüssigen, farblosen Darstellung.
Körper; wegen dieser Verbindung hat man das Aetheringas auch öbildendes Gas oder Elayl (von $\epsilon\lambda\alpha\iota\omicron\nu$, Oel, und $\epsilon\lambda\eta$, Stoff) genannt. Man erhält das Chlorätherin, wenn man gleichzeitig feuchtes Chlor- und gereinigtes Aetheringas in einen geräumigen Ballon leitet; trocken wirken beide nicht auf einander.

333. Das Chlorätherin destillirt man nachher abwechselnd über Schwefelsäure und über Kali, bis kein Schwärzen mehr Statt findet. Es hat einen angenehmen Eigenschaften.
ätherischen Geruch, und ein spec. Gewicht von 1,256; es

Zusammen-
setzung
desselben.

kocht bei $82^{\circ},5$, und ist, so wie die folgenden Verbindungen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich.

1 M. Chlorätheringas (sp. G. 3,4214) = 1 M. Chlorgas, 1 M. Aetheringas.

Den Kohlenstoff und den Wasserstoff des Chlorätherins, und Verbindungen ähnlicher Art, findet man durch die Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei das Chlor mit Kupfer verbunden im Verbrennungsrohre zurückbleibt; und indem man eine gewogene Menge derselben über glühenden Kalk auf ähnliche Weise wie über Kupferoxyd leitet, den Kalk mit Wasser übergießt, mit Salpetersäure neutralisirt, und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bestimmt man aus dem Chlorsilber, welches niederfällt und 24,67 p. C. Chlor enthält, das darin enthaltene Chlor.

Chlorätherid.

334. 2) Chlorätherid. 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 erfolgt eine starke Gasentwicklung. Leitet man das Gas, nachdem man es zuerst stark erkaltet hat, durch Schwefelsäure, dann durch eine Kaliauflösung, und erkaltet es darauf bis unter -20° , so erhält man eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche nach Knoblauch riecht.

1 M. Chlorätheridg. (sp. G. 2,16) = 1 M. Khlstg., $1\frac{1}{2}$ VVasserstg., $\frac{1}{2}$ M. Chlorg.

Diese Substanz wird auf dieselbe Weise gebildet, wie das Chlorbenzid aus dem Chlorbenzin (s. 196.), indem die Hälfte des Chlors des Chlorätherins sich mit $\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet, welcher mit dem Kali Chlorkalium und Wasser bildet.

3) Leitet man Chlorätheridgas zu Antimonsuperchlorid, $SbCl^5$, so lange es absorbirt wird, und erhitzt es darauf, so geht eine dem Chlorätherin ähnliche Flüssigkeit über, welche bei 115° kocht und ein spec. Gewicht von 1,422 hat.

1 M. d. g. S. (sp. G. 4,60) = 1 M. Khlstg., $1\frac{1}{2}$ M. VVasserstg., $1\frac{1}{2}$ M. Chlorg.

Diese Verbindung bildet sich also, indem das Antimonsuperchlorid Chlor an das Chlorätherid abgibt; mit Chlor selbst diese Verbindung rein darzustellen, gelingt nicht. Läßt man sie beim Zutritt des Lichts in einem Ballon, welcher mit Chlorgas gefüllt ist, eine Zeit lang stehen, so bildet sich das feste Kohlenchlorid.

4) Setzt man diese Flüssigkeit zu einer Auflösung von Kali in Alkohol, so scheidet sich Chlorkalium aus. Wenn man die Auflösung destillirt und, um den Alkohol zu entfernen, die übergegangene Flüssigkeit mit Wasser abwäscht, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zwischen 31° bis 40° kocht, ein spec. Gewicht von 1,250 hat, und wie Chlorätherid riecht.

1 M. d. g. S. (sp. G. 3,352) = 1 M. Khlstg., 1 M. Wasserstg., 1 M. Chlorg.

Auch diese Verbindung giebt mit Chlor festes Kohlenchlorid.

5) Leitet man beim Zutritt von Licht eine Zeit lang Chlor durch Chlorätherin, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt, so kann man durch Destillation die Verbindung, $4C_6H_6Cl$, daraus erhalten, welche sich also zuerst bildet. Führt man mit dem Hineinleiten des Chlors noch lange Zeit fort, so kann man durch Destillation eine Flüssigkeit, $4C_4H_8Cl$, erhalten, welche bei 135° kocht, und deren spec. Gewicht 1,576 beträgt.

335. 6) Bromätherin. Bromätherin kann man Bromätherin.
bequemer darstellen, als Chlorätherin. Mit reinem Aetherin, Darstellung.
welches man durch Schwefelsäure und eine Auflösung von Kali hat streichen lassen, füllt man einen Gasbehälter, und mit dem Hahn *l* desselben (s. 7.) bringt man ein Rohr in Verbindung, das in einen geräumigen Kolben, in welchen man Brom schüttet, hineinführt. Den Hahn des Gasbehälters öffnet man in dem Verhältnisse, 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 spec. Gewicht; sie kocht bei $129\frac{1}{2}^{\circ}$, und wird bei ungefähr -15° fest.

1 M. Bromätheringas (sp. G. 6,37) = 1 M. Bromgas, 1 M. Aetheringas.

Bromätherid.

336. 7) Bromätherid. Es bildet sich ganz auf dieselbe Weise, wie Chlorätherid; leitet man es gasförmig durch reines Wasser und durch ein Rohr mit Chlorcalcium, so erhält man es rein. Es ist sehr flüchtig; vermittelt einer erkaltenden Mischung erhält man es flüssig. Das spec. Gewicht desselben beträgt 1,52.

1 M. Bromätheridg. (sp. G. 3,64) = 1 M. Khlstg., $1\frac{1}{2}$ M. VVasserstg., $\frac{1}{2}$ M. Bromg.
Durch Chlor und Brom wird das Bromätherid zersetzt.

Jodätherin.

337. 8) 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 spec. Gewicht des gasförmigen Jodätherins hat man daher nicht bestimmen können. Das Jodätherin besteht aus gleichen Maafsen Jodgas und Aetheringas.

Jodätherid.

338. 9) Jodätherid. Uebergießt man Jodätherin mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol, und unterstützt die Einwirkung durch eine Wärme von 50° bis 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 Bromätherid ähnlich zusammengesetzt.

Das Chlor-, Brom- und Jodätherid ist von dem Ent-

decker Aldehydenchlorid, Aldehydenbromid und Aldehydenjodid genannt worden.

339. Durch die Einwirkung des Chlorätherins auf die Verbindung des Kaliums mit dem Schwefel erhält man mehrere Verbindungen des Aetherins mit dem Schwefel, indem Chlorkalium sich bildet; sie krystallisiren nicht; der Destillation unterworfen, zersetzen sie sich, und verhalten sich überhaupt sehr indifferent. Das Chlorätherin und das Schwefelkalium löst man zusammen in Weingeist auf. Einfach-Schwefelkalium giebt beim Zutritt der Luft ein weißes Pulver, $2C4H1S$; Zweifach-Schwefelkalium ein gelbes Pulver, $2C4H2S$, welches etwas über 100° schmilzt; Dreifach-Schwefelkalium beim Ausschluss der Luft, indem in der Auflösung Zweifach-Schwefelkalium zurückbleibt, ein gelbliches Pulver, $2C4H5S$, welches, im Wasserbade getrocknet, zusammenbackt und jenseits 100° schmilzt; Fünffach-Schwefelkalium giebt denselben Körper.

Schwefel und
Aetherin.

Salpetersäure wirkt heftig auf diese Verbindungen ein. Durch Abdampfen verjagt man die Salpetersäure; den Rückstand, welcher aus Schwefelsäure und einer eigenen Säure besteht, löst man in Wasser auf und sättigt ihn mit kohlensaurem Baryt. Die in Wasser lösliche Verbindung der neuen Säure mit Baryterde filtrirt man, und läßt das Barytsalz krystallisiren; die Krystalle desselben geben, bis 140° erhitzt, kein Wasser ab. Fällt man das Barytsalz mit Schwefelsäure, und dampft die Auflösung ab, so erhält man die Säure in schönen Krystallen, welche sich leicht in Wasser auflösen; durch Kochen und Abdampfen wird sie nicht zersetzt. Das Barytsalz besteht nach der Analyse aus $Ba2C6H7O2\frac{1}{2}S$; ähnlich zusammengesetzte Säuren kennt man bisher noch nicht.

Setzt man Chlorätherin zu einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, $KS+HS$, in Weingeist, und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, so geht mit dem Alkohol ein stark riechender Körper über.

Schwefelwas-
serstoffschwe-
felätherin.

Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, und nimmt das beigemengte Schwefelwasserstoff mit essigsaurem Bleioxyd weg, so werden die Kupfersalze dadurch blau, die Blei- und Silbersalze weiß gefällt; die Bleiverbindung besteht aus $\text{PbS} + 2\text{C}_4\text{H}_1\text{S}$. Aus dem Rückstande von der Destillation dieser Verbindung setzt sich ein ölartiger Körper ab, welcher beim Erkalten fest wird und, der Destillation unterworfen, sich zersetzt; er besteht aus $4\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}$.

Chlor, Brom, Jod und Alkohol.

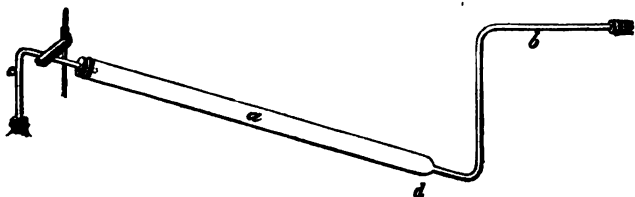
Chlor und Brom geben mit Alkohol verschiedene Producte.

340. Bei der Einwirkung des Chlors und Broms auf den Alkohol erhält man, je nachdem man ihn wasserfrei oder verdünnt anwendet, und je nachdem man die Operation längere Zeit fortsetzt, verschiedene Producte. Die Bildung von Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure, wenn man ihn verdünnt anwendet, ist schon erwähnt worden (s. 297.). Sind Alkalien in dem Alkohol aufgelöst, oder Kalkerde damit in Berührung, so bilden sich Chloro- und Bromoform, und Jodoform, wenn man Jod darauf einwirken läßt. Diese Verbindungen erhält man auch, wenn man Holzalkohol oder Essiggeist anwendet. Sehr wahrscheinlich ist darin nicht die Atomengruppe $4\text{C}_4\text{H}$ des Alkohols, sondern $2\text{C}_2\text{H}$ des Holzalkohols enthalten, denn mit Kali zerlegen sie sich in ameisensaures Kali und eine Kaliumverbindung, das Chloroform, $2\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}$, also in $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ und $3\text{KCl} (\text{Cl} = 2\text{Cl})$; man hat ihnen deswegen diese Namen gegeben (von *Acidum formicum*, Ameisensäure).

Wie man die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol studiren kann.

341. Die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol kann man am bequemsten beobachten, wenn man ein langes, weites Rohr anwendet; an das eine Ende desselben ist ein enges Rohr *b* angeblasen, um das Chlor hineintreten zu lassen, und das andere Ende kann mittelst eines Korks mit einem Rohre *c* versehen werden, um die entweichenden Gasarten abzuleiten. Unten bei *d* kann man

noch ein anderes Rohr anblasen, welches man mit Quecksilber absperrt, um von Zeit zu Zeit von der Flüssigkeit abfließen zu lassen. Das Rohr wird so befestigt, daß



die Flüssigkeit in demselben durch einige unter das Rohr gelegte Kohlen, oder mit einer Spirituslampe erwärmt werden kann.

342. Das Chlor wird vollständig absorbiert, und wenn man die Flüssigkeit kalt erhält, findet keine Entwicklung von Chlorwasserstoff Statt; untersucht man sie aber nach einiger Zeit, so enthält sie viel Chlorwasserstoff aufgelöst, und bei einem Zusatze von Wasser scheidet sich ein öltartiger Körper aus. Setzt man die Operation fort, so nimmt die Quantität dieses öltartigen Körpers so zu, daß er sich ausscheidet, und zuletzt mehr als die Hälfte der Flüssigkeit daraus besteht. Wenn man ihn mit Wasser versetzt, und das, was sich abscheidet, destillirt, so steigt, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, der Kochpunkt; die größte Menge geht zwischen 160° bis 180° über. Der letzte Rückstand kocht bei 200° ; was übergeht, ist eine Chlorverbindung. Ein Theil Chlor ist also in die Verbindung eingegangen, ein anderer hat sich mit einem Theil des Wasserstoffs des Alkohols zu Chlorwasserstoff verbunden, welcher auf einen anderen Antheil Alkohol einwirkt, wodurch Chlorwasserstoffäther und Wasser gebildet werden; hiedurch wird der Alkohol verdünnt, und indem Chlor auf den Salzäther und den wässrigen Alkohol wirkt, entstehen Nebenproducte. Läßt man Chlor lange Zeit auf den öltartigen Körper wirken, und unterstützt die Einwirkung durch Wärme, so entweicht fortdauernd Chlorwasserstoffgas, und man erhält einen öltartigen Kör-

Erscheinungen
bei der Ein-
wirkung.

per, dessen Kochpunkt, wenn er der Destillation unterworfen wird, bis 240° steigt.

Wie man
schnell Chloral
bereitet.



343. Chloral. In großer Menge und kurzer Zeit erhält man es, 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 Ballon, woraus man das Gas entwickelt, ist mit einem Sicherheitsrohre *a b* versehen, damit, wenn das Chlor rasch absorbiert wird, der Alkohol nicht höher in das Zuleitungsrohr hineinsteigen kann, als die Entfernung von *a* bis *b* beträgt. Wenn man das Zuleitungsrohr 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, und zuletzt, wenn das Chlor anfängt auf den Alkohol wenig mehr einzuwirken, bis zum Kochen. Den Chlorwasserstoff, welcher dabei frei wird, leitet man vermittelst eines Ableitungsrohres 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 syrusdicke Flüssigkeit, welche man am Ende der Operation erhält, und die, wenn sie Wasser angezogen hat, eine weiße, krystallinische Masse bildet, enthält Chlorwasserstoffsäure und verschiedene Nebenproducte. Man mengt sie mit der dreifachen Menge Schwefelsäure, schüttelt und erwärmt sie gelinde damit, wobei das unreine Chloral auf der sauren Flüssigkeit sich ansammelt, nimmt es dann ab, erhitzt es bis zu 94° , versetzt es mit Schwefelsäure und destillirt es; was übergegangen ist, wird erwärmt, bis es bei 94° kocht. Bei dieser Temperatur geht nämlich die Chlorwasserstoffsäure fort, und das beigemengte Wasser wird durch die Schwefelsäure gebunden. Man erhält das Chloral ganz frei von Chlor-

Chlorwasserstoffsäure, wenn man es noch über gebranntem Kalk destillirt; doch muß man die Operation nur so lange fortsetzen, als noch der Kalk mit der Flüssigkeit bedeckt ist, wobei man sorgfältig einen Ueberschuß von Kalk vermeiden muß, weil er, mit Chloraldämpfen in Berührung, das Chloral zersetzt.

344. Das Chloral ist eine klare, farblose Flüssigkeit Eigenschaften
desselben. von 1,502 spec. 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. Es besteht aus $4C6Cl2H2O$. Mit einer Auflösung von Kali zersetzt es sich, wodurch Ameisensaures Kali und Chloroform, welches sich zum Theil auch mit dem Kali zu Ameisensaurem Kali und Chlorkalium zerlegt, gebildet wird, ($\dot{K}4C2H6Cl2O$ und $\dot{H} = \dot{K}2\dot{C}2H3O$ und $2C2H6Cl$). Aus dieser Zersetzung könnte man schließen, daß das Chloral aus Chloroform, $2C2H6Cl$, besteht, und aus $2C2O$, oder Ameisensäure, deren Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Wasser verbunden und ausgeschieden hat, während Sauerstoff und Kohlenstoff in derselben Stellung, wie in der Ameisensäure, gegen einander geblieben sind; das Chloral würde demnach zur Gruppe des Holzalkohols gehören, während der ölartige Körper, welcher bei 240° kocht, der Alkoholgruppe noch angehört, so daß bei der letzten Einwirkung des Chlors eine Umsetzung der Atome erfolgt wäre.

1 M. Chloral. (sp. G. 5,0) = 1 M. Kstg., $\frac{1}{4}$ M. VVstg., $\frac{1}{4}$ M. Sstg., $1\frac{1}{4}$ M. Chlg.

345. Läßt man Chloral mit etwas Wasser in Berührung Chloralhydrat 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.

1 M. d. gasförm. Verb. (spec. Gew. = 2,855) = $\frac{1}{2}$ Chloralg., $\frac{1}{2}$ M. Wasserg.

Dieser Körper ist demnach Chloralhydrat; man erhält es gewöhnlich schon bei der Darstellung des Chlorals.

Festes, in
Wasser unlös-
liches Chloral.

Bewahrt man in einer verschlossenen Flasche Chloral längere Zeit auf, so ändert es sich in eine weisse, dichte Masse um, die in Wasser unlöslich ist; in einem zugeschmolzenen Rohre bis über 200° erhitzt, ändert sie sich wieder in Chloral um, womit sie gleich zusammengesetzt ist.

*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, wie aus den angeführten Untersuchungen folgt, eine Auflösung von Chloralhydrat, etwas Salzäther und Aldehyd in Alkohol; ausserdem enthält sie Essigäther.

Bromal.

346. Bromal. Man kann diese Substanz auf ähnliche Weise, wie das Chloral, aus dem Alkohol erhalten, indem man nach und nach zu 1 Theil Alkohol 3 bis 4 Theile Brom setzt, und die Flüssigkeit 10 — 12 Tage stehen läßt; sie wird dann destillirt bis auf ein Viertel. Dieser Rückstand wird mit Wasser versetzt, und die Auflösung langsam verdampft, wobei sich grosse Krystalle von Bromalhydrat bilden. Ausser Bromal bilden sich bei der Einwirkung des Broms auf den Alkohol Bromwasserstoffsäure, Bromwasserstoff-Aether, Bromäther und noch andere Producte. Durch Destillation der Krystalle mit Schwefelsäure erhält man das Bromal auf dieselbe Weise, wie das Chloral, rein. Das Bromal ist eine farblose Flüssigkeit von 3,3 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.

Das Bromal ist nach denselben Verhältnissen zusam-

mengesetzt, wie das Chloral, so dafs statt der 6 Cl, welche das Chloral enthält, im Bromal 6 Br enthalten sind. Bromal wird durch Kali auf dieselbe Weise, wie Chloral, zersetzt, indem Bromoform und ameisensaures Kali dadurch gebildet werden, und zugleich auch etwas Bromkalium, da bei dieser Zerlegung stets auch ein Antheil Bromoform zersetzt wird. Das Bromalhydrat enthält 4 Atome Wasser.

347. Chloroform. Man erhält diese Verbindung, wenn man 3 Pfund Wasser, wozu man 2 Unzen Alkohol hinzugesetzt hat, mit 1 Pfund Chlorkalk, welcher aus einem Gemenge von Chlorcalcium, Kalkerde und unterchlorichtsaurer Kalkerde, CaCl , besteht, in einem sehr geräumigen Kolben destillirt, den man durch ein enges Rohr mit dem Abkühlungsapparate, den ich früher beschrieben habe (s. 277.), verbindet. Wenn 2 Unzen übergegangen sind, so hat man fast die ganze Quantität der gebildeten Verbindung erhalten: man schüttelt sie einige Male mit Wasser, trennt das Wasser davon so viel als möglich, und destillirt sie alsdann mit der achtfachen Menge Schwefelsäure in einem Wasserbade. 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, und besonders bei der Einwirkung von Chlor auf chlorwasserstoffsäuren Holzäther, wie ich gleich anführen werde. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von 1,480 spec. Gewicht; sie kocht bei $60,8^\circ$. Sie besteht aus $2\text{C}2\text{H}6\text{Cl}$. Kocht man sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so zerlegt sie sich damit in ameisensaures Kali, $\text{K}2\text{C}2\text{H}3\text{O}$, und Chlorkalium, 3KCl .

1 M. Chloroformg. (sp. G. 4,11) = $\frac{1}{2}$ M. Kstffg., $\frac{1}{2}$ M. VVstffg., $1\frac{1}{2}$ Chlor.

348. Bromoform. Destillirt man Bromkalk auf ähnliche Weise, wie Chlorkalk, mit Alkohol oder Essiggeist, so erhält man eine Flüssigkeit, welche man, wenn man sie mit Schwefelsäure schüttelt und nachher destil-

Chloroform,
Chloroformyl.

Bromoform,
Bromoformyl.

lirt, rein erhält; sie ist schwerer als Schwefelsäure, und besteht aus $2C_2H_6Br$.

Jodoform,
Jodformyl.

349. Jodoform. 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, Jodoform, niederschlägt; die Auflösung giebt, abgedampft, Jodkalium. Da ein Ueberschuss von Kali das Jodoform zerlegt, so ist mehr oder weniger Ameisensäures Kali im Rückstand enthalten, und um so mehr, wenn man das Kali nicht vorsichtig zugesetzt hat. Am besten umgeht man die Einwirkung desselben, wenn man 60 Theile Jod, 50 Theile Kohlensäures Kali, 60 Theile Weingeist und 120 Theile Wasser so lange kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Ausser dem Ameisensäuren Kali bildet sich auch Essigäther. Das Jodoform ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether; langsam verdampft, giebt die Aetherauflösung große, gelbe Krystalle. Bis 120° erhitzt, wird es zersetzt, Jod sublimirt sich, und Kohlenstoff bleibt zurück; bis 100° vorsichtig erhitzt, läßt es sich sublimiren. Es hat einen höchst intensiven und unangenehmen Geruch. Es besteht aus $2C_2H_6J$. Löst man Jodoform in Alkohol auf, und kocht es mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so zerlegt es sich damit in Ameisensäures Kali und Jodkalium.

350. Wird Jodoform mit Quecksilberchlorid (Sublimat) destillirt, so bildet sich Quecksilberjodür, und Chlorjod und eine ätherartige Flüssigkeit gehen über; übergießt man sie mit Wasser, so löst sich das Chlorjod auf, und ein tropfbar-flüssiger Körper, welcher schwerer ist als Wasser, bleibt zurück. Eine ähnliche Verbindung bildet sich, wenn man statt Quecksilberchlorid Phosphorchlorid anwendet; sie enthalten Chlor und Jod in verschiedenen Verhältnissen. Jodoform giebt mit Brom gleichfalls eine

Verbindung, die Jod und Brom enthält. Diese Verbindungen bestehen aus $2C_2H$ und 6 Atomen von den beiden anderen Körpern. Durch Destillation von Schwefelquecksilber und Jodoform erhält man eine geringe Menge von Sulfoform; es ist flüssig und zersetzt sich mit Kali in Schwefelkalium und ameisensaures Kali. Eine ähnliche Cyanverbindung darzustellen ist noch nicht gelungen.

351. Chlorkohlenoxydalkoholid. Gießt man in einen Ballon, der mit Chlorkohlenoxydgas (1 Maafs Chlorkohlenoxydgas = 1 Maafs Chlorgas, $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas) gefüllt ist, Alkohol, und setzt, wenn die Einwirkung vollendet ist, Wasser hinzu, so sondert sich ein schwerer, öllartiger Körper aus; das Wasser enthält Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Durch Destillation über Chlorcalcium und Bleioxyd erhält man ihn rein; in Wasser ist er unlöslich, durch warmes Wasser wird er theilweise zerlegt. Sein spezifisches Gewicht ist 1,133, und er kocht bei 94° .

Chlorkohlenoxydalkoholid.

1 M. d. g. S. (sp. G. 3,76) = $\frac{1}{2}$ M. Chlorg., $2\frac{1}{2}$ M. VVstg., $1\frac{1}{2}$ M. Kstg., 1 M. Sstg.

Ein Maafs Alkohol verbindet sich demnach mit einem Maafs Chlorkohlenoxydgas, aus welcher Verbindung $\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas mit $\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas als Chlorwasserstoffsäure sich ausscheiden.

1 M. Chlorg.,	$\frac{1}{2}$ M. Kohlnstg.,	$\frac{1}{2}$ M. Sauerstg. = 1 M. Chlorkohlenoxydg.,	
+ 3 - VVasserstg.,	1 - Kohlnstg.,	$\frac{1}{2}$ - Sauerstg. = 1 - Alkoholg.,	
$-\frac{1}{2}$ - Chlorgas,	$\frac{1}{2}$ - VVasserstoffgas	= 1 - Chlorwasserstoffg.	
$\frac{1}{2}$ M. Chlorg.,	1 M. Sauerstg.,	$2\frac{1}{2}$ M. VVasserstg.,	$1\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffg.

Chlor und Aether.

352. Stellt man Chlorätherin mit Aetherin, welches ätherhaltig ist, dar, so bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf den Aether eine Verbindung, welche bei 180° kocht, die man daher vom Chlorätherin leicht durch Destillation trennen kann; sie ist dünnflüssig.

Chlor und Aether.

1 M. d. g. S. (sp. G. 4,9) = 2 M. Kstg., 2 M. VVstg., $\frac{1}{2}$ M. Chlg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstg.

Ein Atom derselben besteht aus $4C_2Cl_8H_{10}$. Mit $4C_2Cl_8H_{10}$ Wasser längere Zeit in Berührung, zerlegen sich je 2 Atome (Chlorätheral) davon in Essigäther und Chlorwasserstoff, $2 \cdot 4C_2Cl_8H_{10}$ und $4H_2O = 4 \cdot HCl$ und $4C_{10}H_{10}\bar{A}$ ($\bar{A} = 4C_6H_3O$).

4C4Cl6H10. 353. Leitet man beim Tageslicht so lange Chlor zum Aether, als noch eine Einwirkung Statt findet, indem man zuerst ihn stark abkühlt und nachher gelinde erwärmt so bildet sich Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffäther und eine ölartige Flüssigkeit, die man rein erhält, wenn man sie zu wiederholten Malen mit Wasser, welches man jedes Mal eine Zeit lang damit stehen läßt, abwäscht und dann daraus unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure und Kalkerde alles Wasser abscheidet; sie riecht wie Fenchel, hat ein spec. Gew. von 2,5, und zersetzt sich vor dem Kochen; ein Atom derselben besteht aus $4C4Cl6H10$. Steht sie längere Zeit mit Wasser, so zerlegt sie sich damit allmählig in Essigsäure und Chlorwasserstoff, wird sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol gekocht, rasch in essigsäures Kali und Chlorkalium, $4C4Cl6H10$ und $3K = K4C6H3O$ und $2KCl$; außerdem bildet sich etwas ameisensaures Kali, welches von einer geringen Beimengung von Chloral herrührt.

Läßt man Kalium bei einer erhöhten Temperatur auf diesen Aether wirken, so bildet sich Chlorkalium und ein Gas entweicht, das, wenn es kein Gemenge ist, aus $4C6H2Cl1O$ besteht.

Schwefelwasserstoff und
4C4Cl6H10.
4C2S6H10.

354. Leitet man zu dieser Verbindung, $4C4Cl6H10$, indem man sie erwärmt, Schwefelwasserstoff, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und eine ölartige Flüssigkeit geht über, welche sich schwärzt und nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gerinnt. Das anhängende Oel entfernt man durch Pressen mit Löschpapier, und den Rückstand löst man in kochendem Alkohol auf. Beim Erkalten desselben scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche man so oft wieder in neuem Alkohol auflöst, bis sie nur aus Prismen besteht, welche in Wasser unlöslich sind, zwischen 120° und 123° schmelzen und, der Destillation unterworfen, zersetzt werden. Ein Atom derselben besteht aus $4C2S6H10$. Mit Kali, welches in Alkohol aufgelöst worden ist, zerlegen sie sich in Schwefelkalium

und essigsäures Kali, $4C_2S_6H_{10} + 3K = 2KS$ und $K_4C_6H_3O$.

Bei der Auflösung der krystallinischen Masse erhält man, nachdem diese Verbindung herauskrystallisirt ist, gelbe Flittern; sie bestehen aus $4C_1S_2Cl_6H_{10}$, und geben mit einer alkoholischen Kalialösung essigsäures Kali, Chlorkalium und Schwefelkalium.

355. Leitet man zu Aether, welchen man in einen Ballon gießt, den man zuerst in Wasser stellt und nachher den Sonnenstrahlen aussetzt, so lange Chlor, als noch eine Einwirkung Statt findet, so bildet sich eine krystallinische Verbindung. Durch Auspressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren kann man sie rein erhalten. Sie schmilzt bei 69° , bei 280° siedet sie noch nicht; ein Atom derselben besteht aus $4C_{10}Cl_{10}$.

Chlor und die zusammengesetzten Aetherarten.

Von allen Aetherarten kennt man den Salzäther (Chlorwasserstoffäther) in seinem Verhalten zum Chlor am besten.

356. Nur im lebhaften Tageslichte, am besten den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wirken Chlor und Salzäther auf einander; ist die Wirkung einmal erfolgt, so dauert sie auch im Schatten fort. Man leitet in einen Ballon Chlor und gasförmigen Salzäther, so daß jedoch stets ein Ueberschuß von Salzäther darin vorhanden ist. Aus dem Ballon führt ein Rohr in eine gut abgekühlte Flasche, und aus dieser ein anderes in eine Flasche mit Wasser; in beiden sammelt sich die gebildete ätherartige Verbindung an. Das Wasser nimmt die gebildete Chlorwasserstoffsäure auf. Der ätherartige Körper wird der Destillation unterworfen; was in der Mitte der Operation übergeht, ist rein. Er riecht wie Chlorätherin, schmeckt süß und pfefferartig; sein spec. Gew. ist 1,174. Er kocht bei 64° . Ein Atom desselben besteht aus $4C_2Cl_8H_2Cl$.

Chlor und
Chlorwasser-
stoffäther,
 $4C_2Cl_8H_2Cl$.

1 M. d. g. S. (sp. G. 3,421) = 1 M. Kohlntg., 2 M. Wasserstg., 1 M. Chlorg.

Diese Verbindung ist wie das Chlorätherin zusammen-

gesetzt, aber durch den Kochpunkt, und besonders durch ihr chemisches Verhalten sehr davon verschieden. Kali wirkt unbedeutend und Kalium gar nicht darauf ein. Man kann sie damit destilliren; sie verändert sich dabei nicht.

4C4Cl6H2Cl. 357. Diese Verbindung löst Chlor auf; wird die Auflösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so findet eine Einwirkung auf einen Theil derselben Statt. Chlorwasserstoffsäure und eine an Chlor reichere Verbindung bilden sich; da diese einen etwas höheren Kochpunkt hat, als die vorhergehende, so kann man jene durch Destillation davon trennen. Sie riecht ähnlich, wie die vorhergehende, hat ein spec. Gew. von 1,372, und kocht bei 75°. Ein Atom derselben besteht aus 4C4Cl6H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 4,606) = 1 M. Kohlnstg., 1½ M. Wasserstg., 1½ M. Chlorg.

Kali in Alkohol gelöst, wirkt nur unbedeutend darauf ein; zu wiederholten Malen damit destillirt, bildet sich Chlorkalium und essigsäures Kali, 4C6H6Cl + 4K = K4C6H3O und 3KCl.

358. Löst man zu wiederholten Malen Chlor in diesen Verbindungen auf, und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so erhält man noch eine dritte und eine vierte wasserstoffhaltige Verbindung; das letzte Resultat der Einwirkung des Chlors auf den Salzäther ist Anderthalb-Kohlenstoffchlorid. Diese Verbindungen erhält man rein durch Destillation; die dritte hat ein spec. Gewicht von 1,530, sie kocht bei 102°. Ein Atom derselben besteht aus 4C6Cl4H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 5,792) = 1 M. Kohlnstffg., 1 M. Wasserstffg., 2 M. Chlorg.

4C8Cl2H2Cl. Die vierte ist sehr schwer vollkommen von der dritten zu trennen. Wenn sie so rein als möglich dargestellt wird, so hat sie ein spec. Gewicht von 1,64 und kocht bei 146°. Ein Atom derselben besteht aus 4C8Cl2H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 6,972) = 1 M. Kohlnstffg., ½ M. Wasserstffg., 2½ M. Chlorg.

Die dritte und die vierte Verbindung werden durch Kali zersetzt, Chlorkalium bildet sich. Eine bekannte Säure jedoch, wie die Essigsäure bei der zweiten Verbindung, hat sich noch nicht nachweisen lassen.

359. Das Anderthalb-Kohlenstoffchlorid, $4C12Cl$, $4C12Cl$, welches sich auch sogleich bildet, wenn man Salzäther mit einem grossen Ueberschufs von Chlor dem Sonnenlichte aussetzt, wird durch Schwefelkalium, welches man in Alkohol löst, so zersetzt, dafs sich Kohlenstoffchlorid, $4C8Cl$, und Chlorkalium bilden und Schwefel ausgeschieden wird. Auf die vier vorhergehenden Verbindungen wirkt das Schwefelkalium nicht ein.

360. Chlor wirkt stark auf den Schwefelwasserstoffäther ein, indem Chlorwasserstoff sich entwickelt; wird das Product zuletzt den Sonnenstrahlen einige Tage lang ausgesetzt, so erhält man eine ölähnliche, unangenehm riechende, gelbe Flüssigkeit von 1,673 spec. Gewicht, welche bei 160° anfängt zu kochen, und sich dabei zersetzt. Ein Atom derselben besteht aus $4C8Cl2H1S$.

361. Leitet man zu Oxaläther in einer Retorte im Sonnenlichte einen Strom von trockenem Chlorgas, so lange noch eine Einwirkung Statt findet, so verwandelt er sich, indem Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt, in eine krystallinische Masse, welche man durch Ausdrücken zwischen Fließpapier und Umschmelzen rein erhält; sie ist geruch-, farb- und geschmacklos; bei 144° schmilzt sie und zersetzt sich theilweise. Durch alle Auflösungsmittel wird sie mehr oder weniger schnell zersetzt; sie besteht aus $4C10Cl10\ddot{O}$. Mit einer Natronauflösung gekocht, giebt sie daran alle Oxalsäure und $6Cl$ ab, und erhält 30 vom Natron, wodurch eine Säure $4C4Cl4O$ gebildet werden müfste. In der That scheint das Natronsalz dieser Säure, welches dabei deliquescirt, in der Auflösung enthalten zu sein.

362. Chlorätheroxalsäure erhält man, wenn man eine Auflösung von Chlorätheroxamid, welches bei den Amiden angeführt werden wird, mit kohlen-saurem Natron im Wasserbade, und zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe eindampft, wobei Ammoniak sich entwickelt und chlorätheroxalsaures Natron sich bildet; dieses löst man

Chlor- und Schwefelwasserstoffäther, $4C8Cl2H1S$.

Chlor und Oxaläther.

$4C10Cl10\ddot{O}$.

$4C10Cl10\ddot{O}$
+ HC .

in Wasser auf, versetzt die Auflösung mit so viel Schwefelsäure als nöthig ist, dafs nur die Säure frei wird, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, zieht sie mit Alkohol aus, worin nur die Säure sich auflöst, und läfst die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen. Man erhält alsdann eine aus Nadeln bestehende, farblose, zerfließende Masse, welche in Alkohol und Wasser löslich ist, die kohlen-sauren Salze unter Aufbrausen zersetzt und in Wasser lösliche Salze bildet; sie besteht aus $4C10Cl10\ddot{O} + H\ddot{C}$.

Uebergießt man Chloroxaläther mit Alkohol, so bilden sich mehrere Producte, unter anderen eine öartige Verbindung von 1,35 spec. Gew., welche bei 200° kocht, in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich, und wahrscheinlich wasserfreie Chlorätheroxalsäure, $4C10ClO2\ddot{C}$, ist; mit Ammoniak giebt sie Aetheroxamid.

Chlor und
Essigäther,
 $4C4Cl6H10A$

363. Chlor wirkt stark auf den Essigäther ein; es bilden sich dabei Salzäther, Chlorwasserstoffsäure und Chlor-essigäther, welchen man rein erhält, wenn man die erhaltene Flüssigkeit so lange destillirt, bis die Temperatur derselben 110° , wobei er anfängt sich zu zersetzen, beträgt, dann, was zurückbleibt, mit wenig Wasser mischt und unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure entwässert. Er ist flüssig, neutral, von pfefferähnlichem Geschmack, und von 1,301 spec. Gew. Er besteht aus $4C4Cl6H10\ddot{A}$. In Wasser geschüttet, zersetzt er sich damit zu Essigsäure und Chlorwasserstoff. Läßt man sehr lange Chlor auf diese Verbindung einwirken, so erhält man zuletzt eine Verbindung, die aus $4C10Cl10\ddot{A}$ besteht.

Chlor und
Ameisenäther,
 $4C4Cl6H10F$

364. Chlorameisenäther erhält man, wenn man mit dem Ameisenäther auf dieselbe Weise, wie mit dem Essigäther, verfährt, nur mit dem Unterschiede, dafs man die Temperatur von 90° bei der Destillation nicht überschreitet; denn jenseits dieser Temperatur wird der Chlorameisenäther zersetzt. Er ist eine schwach sauer reagierende Flüssigkeit.

sigkeit, von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack, welche mit Kali sich rasch zersetzt, indem ameisensaures und essigsäures Kali und Chlorkalium sich bilden; er besteht aus $4C4Cl6H10\bar{O}\bar{F}$.

365. Auf den Benzoëäther wirkt Chlor erst zwischen 60° und 70° ein; hört die Einwirkung auf, so destillirt man die erhaltenen Producte, bis die Temperatur 190° beträgt. Das Uebergegangene gießt man auf Kalk, läßt es damit stehen, destillirt es wieder, und was zwischen 178° und 180° übergeht, stellt man mit Kalk unter die Glocke der Luftpumpe. Die Flüssigkeit, welche man alsdann erhält, hat ein spec. Gew. von 1,346, ist rauchend, weil sie sich mit dem Wasser der Luft zersetzt; mit Wasser zerlegt sie sich in Benzoësäure, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Sie besteht aus $18C16H306Cl$, vielleicht aus Chlorbenzoyl, $14C10H2Cl2O$, und aus $4C4Cl6H10$. In der That kann man aus der Flüssigkeit, welche bis 190° nicht überdestillirt, wenn man die Temperatur bis 193° steigert und, so lange der Kochpunkt constant bleibt, mit dem Destilliren fortfährt, eine bedeutende Menge Chlorbenzoyl erhalten; doch ist bei der Schwierigkeit, diese Aetherart rein zu erhalten, zu fürchten, daß das Untersuchte keine bestimmte Verbindung ist.

Chlor und
Benzoëäther.

Bildung von
Chlorbenzoyl.

366. Chlor wirkt sogleich auf Kampheräther ein; wenn die Wirkung aufgehört hat, wäscht man das Product mit Wasser und nachher mit wässerigem Weingeist, löst es in Alkohol auf, und destillirt diesen ab. Da der Chlorkampheräther nur in 8 Theilen Alkohol löslich ist, so sondert er sich dabei aus. Er ist dickflüssig, farblos und neutral, riecht angenehm, schmeckt bitter und hat ein spec. Gew. von 1,386; erhitzt zersetzt er sich, ehe er kocht. Durch eine alkoholische Kalialösung wird er zersetzt; es bildet sich kamphersaures und essigsäures Kali und Chlorkalium. Er besteht aus $4C4Cl6H10\bar{O}\bar{C}$.

Chlor und
Kampheräther,
 $4C4Cl6H10\bar{O}\bar{C}$.

367. Der Oenanthäther erhitzt sich, wenn man Chlor Chlor und

Oenanthäther, hineinleitet, und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich; wenn die Wirkung des Chlors vollendet ist, erwärmt man die erhaltene gelbe Verbindung, wodurch sie farblos wird, mischt sie mit reinem und alkalischem Wasser, und trocknet sie unter der Schwefelsäure-Glocke. Sie ist dickflüssig, riecht angenehm, schmeckt bitter, hat ein spec. Gewicht von 1,2912, ist nur in 15 bis 16 Theilen Alkohol löslich, und zersetzt sich bei der Destillation. Von einer wässrigen Kalialösung wird sie nach einiger Zeit vollständig zersetzt. Setzt man eine Säure zu der Auflösung,

so scheidet sich ein ölartiger Körper, Chloroentanhsäure, aus; in der Flüssigkeit ist außerdem essigsäures Kali und Chlorkalium enthalten. Das Oel löst man in kohlen-saurem Kali auf, und entfärbt die Auflösung durch thierische Kohle; fällt das Oel wiederum daraus, und trocknet es unter der Glocke der Luftpumpe mittelst Schwefelsäure. Es ist farb- und geruchlos, schmeckt unangenehm, reagirt sauer, zersetzt sich, ehe es kocht, und verbindet sich mit den Basen zu Salzen. Es besteht aus $14C4Cl24H3O$; bei der Umänderung der Oentanhsäure, $14C28H3O$, in diese Säure sind in die Stelle von $4H$ demnach $4Cl$ getreten. Der Aether selbst besteht aus $18C8Cl28H3O = 4C4Cl6H1014C4Cl22H2O$.

368. Trocknes Chlorgas wird von Brenzschleimäther absorbirt, ohne daß Chlorwasserstoff sich entwickelt; er erwärmt sich dabei, und bildet zuletzt eine dickflüssige Masse, welche farblos ist, wenn man das überschüssige Chlor durch einen Strom von trockener Luft ausgetrieben hat, und doppelt so viel wiegt, als der Aether. Sie schmeckt bitter, riecht angenehm, ist neutral, und hat ein spec. Gewicht von 1,496; erhitzt zersetzt sie sich vor dem Kochpunkte. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich. In Wasser wird sie milchicht, indem etwas Chlorwasserstoffsäure sich bildet; durch eine weißse Kalialösung wird sie zersetzt, Alkohol bildet sich, und in der Flüssigkeit ist Chlorkalium, aber keine Schleimsäure ent-

Chlor und
Brenzschleim-
äther,
 $4C10H10$
+ $10C8Cl18H$
50.

halten. Sie besteht aus $14C8Cl16H6O$, und da Alkohol und nicht Essigsäure bei ihrer Zersetzung mit Kali sich bilden, so ist es die Schleimsäure, welche das Chlor aufgenommen hat, aber ohne Wasserstoff abzugeben; sie besteht demnach aus $4C10H10 + 10C8Cl18H5O$.

Chlor und Essigsäure.

369. Schüttet man in ein Gefäß von weißem Glase, von ungefähr 5 Quart Inhalt, welches man mit Chlorgas gefüllt hat, 16 Gran krystallisirte Essigsäure, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so verschwindet das Chlor nach einiger Zeit, an die Wände des Gefäßes setzen sich Krystalle an, und auf dem Boden sammelt sich eine öltartige Flüssigkeit; in der Flasche ist hauptsächlich Chlorwasserstoff und Kohlensäure enthalten, welche, wenn man die Flasche einige Stunden lang offen stehen läßt, entweichen. Die Krystalle zerfließen, indem sie sich mit dem Wasser der Luft verbinden. Die Flüssigkeit, welche auf dem Boden der Flasche sich ansammelt, stellt man unter die Glocke der Luftpumpe mit Schwefelsäure und Kalihydrat, wodurch Wasser und Essigsäure daraus entfernt werden; zuerst krystallisirt daraus Oxalsäure und nachher die Chloressigsäure, welche man, indem man sie zwischen Papier unter die Glocke der Luftpumpe legt, von der anhängenden Essigsäure reinigt. Sie bildet farblose, bestimmbare Krystalle, riecht wenig, schmeckt bitter und beißend, und zerstört die Stellen der Haut, womit sie in Berührung kommt. Sie zerfließt an der Luft, ist sehr leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 46° , kocht zwischen 195° und 200° , und destillirt unverändert über; bei ihrem Schmelzpunkt hat sie ein spezifisches Gewicht von 1,617. Die Krystalle bestehen aus $4C6Cl2H4O$.

Chloressigsäure.

370. Die chloressigsäuren Salze erhält man durch Sättigung der Säure mit den Basen; das Ammoniak-, das Kali- und Silberoxydsalz kann man krystallinisch erhalten; das Silbersalz besteht aus $\text{Ag}4C6Cl3O$. Mit Holzalkohol

Salze derselben.

oder Alkohol und etwas Schwefelsäure destillirt, geht ein zusammengesetzter Aether über, den man durch Zusatz von Wasser aus dem Destillat abscheiden kann. Beide Aetherarten sind ölarartig, schwerer als Wasser, und riechen wie Münze; der mit Alkohol dargestellte besteht aus $4C_{10}H_{10} + 4C_6Cl_3O$, und der mit Holzalkohol aus $2C_6H_{10} + 4C_6Cl_3O$.

Zersetzung
der Säure in
Kohlensäure
und
Chloroform.

Mit Ammoniak im Ueberschufs gekocht, giebt die Chloressigsäure kohlen saures Ammoniak und Chloroform. Mit Kali findet dieselbe Zersetzung Statt, es wird jedoch zugleich 1 Theil Chloroform zersetzt, $4C_6Cl_2H_4O = 2C_2H_6Cl$ und $2C_4O$.

Chlor und Holzalkohol, Holzäther und die zusammengesetzten Holzätherarten.

Chlor und
Holzalkohol.

371. Die Einwirkung des Chlors auf den Holzalkohol ist nach der Temperatur desselben verschieden; ist sie hoch, so finden Explosionen Statt. Bei einer niedrigen findet sie ohne Störung Statt, Chlorwasserstoff entwickelt sich, und zuletzt bilden sich zwei Flüssigkeiten, wovon die obere eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser ist; die untere ist so schwer, wie Schwefelsäure, und hat einen hohen Kochpunkt. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt.

Chlor und
Holzäther,
 $2C_2Cl_4H_{10}$.

372. Leitet man reines und trockenes Holzäthergas und Chlorgas in einen Ballon, welcher dem hellen Tageslicht ausgesetzt wird, so findet erst nach einiger Zeit eine Einwirkung Statt; dann geht sie aber leicht von Statten, so dafs man die Gase nur sehr langsam einströmen lassen darf, Chlorwasserstoff entwickelt sich, und eine ätherartige Flüssigkeit bildet sich, die man durch Destillation rein erhält. Sie riecht wie Chlorkohlenoxydgas, ihr specifisches Gewicht ist 1,315, kocht bei 105° , und destillirt über, ohne sich zu zersetzen; 1 Atom derselben besteht aus $2C_2Cl_4H_{10}$.

1 M. d. g. V. (sp. G. 3,972) = 1 M. Kstg., 1 M. Chlg., 2 M. VVstg., $\frac{1}{2}$ M. Sstg.

373. Läßt man auf diese Verbindungen an einem sehr hellen Orte Chlor im Ueberschufs einwirken, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 130° kocht, ein specifisches Gewicht von 1,606 hat, und wie die vorhergehenden, nur weniger stark, riecht; 1 Atom derselben besteht aus $2C4Cl2H10$.

1 M. d. g. V. (sp. G. 6,3485) = 1 M. Kstg., 2 M. Chlg., 1 M. VVstg., $\frac{1}{2}$ M. Sstg.

374. Setzt man diese Verbindungen dem Sonnenlichte aus, und läßt Chlor hinzuströmen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 100° kocht, ein specifisches Gewicht von 1,594 hat, und sehr stark riecht; 1 Atom derselben besteht aus $2C6Cl10$.

1 M. d. g. V. (spec. Gew. 4,360) = $\frac{1}{2}$ M. Kstg., $1\frac{1}{2}$ M. Chlg., $\frac{1}{4}$ M. Sstg.

375. Chlor wirkt auf den Chlorwasserstoffholzäther nur im Sonnenlichte ein. Da die Verbindung, welche zuerst gebildet wird, bei $30^{\circ},5$ kocht, so muß man sie sehr sorgfältig abkühlen. Sie riecht wie Chlorätherin; ihr specifisches Gewicht ist 1,344; 1 Atom derselben besteht aus $2C2Cl4H2Cl$.

Chlor und
Chlorwasser-
stoffholzäther,
 $2C2Cl4H2Cl$.

1 M. d. g. V. (spec. Gew. 2,94) = $\frac{1}{2}$ M. Kstg., 1 M. VVstg., 1 M. Chlg.

Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol destillirt, geht sie fast ganz unverändert über.

376. Läßt man mehr Chlor auf diese Verbindung einwirken, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 61° kocht, wie die vorige Verbindung riecht, und ein spec. Gewicht von 1,491 hat; sie besteht aus $2C4Cl2H2Cl$. Läßt man eine Auflösung von Kali und Alkohol längere Zeit darauf einwirken, so zersetzt sie sich damit in ameisensaures Kali und Chlorkalium; sie ist also Chloroform.

Chloroform.

377. Leitet man durch den Tubulus einer Retorte zum Chloroform, welches auf dem Boden der Retorte befindlich ist, einen Strom Chlorgas, destillirt das Chloroform im Sonnenlichte zu wiederholten Malen in diesem Strom, bis kein Chlorwasserstoffgas sich mehr entwickelt, schüttelt das gebildete Product mit Quecksilber, um ihm alles Chlor zu entziehen, und destillirt es nachher, so er-

Chlor und
Chloroform,
 $2C8Cl$.

hält man eine Flüssigkeit, die wie der Aetherholzchlor-
kohlenstoff riecht, ein specifisches Gewicht von 1,599 hat,
und bei 78° kocht; sie besteht aus $2C8Cl$.

1 M. d. g. V. (spec. Gew. 5,302) = $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoff., 2 M. Chlorg.

Chlor und
Schwefelwas-
serstoffholz-
äther.

378. Das Chlor wirkt sehr stark auf den Schwefel-
wasserstoffholzäther ein. Der höchst unangenehme Ge-
ruch der Producte und die leichte Zersetzbarkeit dersel-
ben hat eine genaue Untersuchung derselben bisher ver-
hindert. Das letzte Product scheint $2C6Cl1S$ zu sein.

Chlor und
essigsaurer
Holzäther,
 $2C4Cl2H10A$.

379. Leitet man so lange Chlor in essigsauren Holz-
äther, bis die Temperatur, welche anfänglich entstand, wie-
der gesunken ist, so entwickelt sich, wenn man die Tempe-
ratur wieder steigert, Chlorwasserstoffgas und Essigsäure;
wenn keine Einwirkung des Chlors mehr Statt findet, so
destillirt man, bis die Temperatur 143° beträgt, und rei-
nigt den Rückstand, wie den Chloressigäther. Dieser
Aether ist flüssig, riecht nach Essig, schmeckt süß und
brennend, hat ein specifisches Gewicht von 1,25, kocht
bei ungefähr 145°, und zersetzt sich dabei. Mit Was-
ser zerlegt er sich langsam in Ameisensäure, Essigsäure
und Chlorwasserstoffsäure, mit einer alkoholischen Kali-
auflösung schnell in ameisensaures und essigsaurer Kali
und Chlorkalium; wenn er ganz rein ist, besteht er aus
 $102C4Cl2H\bar{A}$.

Chlor und
oxalsaurer
Holzäther.

380. Die Einwirkung des Chlors auf den oxalsaurer
Holzäther geht so langsam von Statten, die Producte sind
so schwer von einander zu trennen, und zersetzen sich
so schnell mit Wasser, dafs, obgleich sie sehr interes-
sant zu sein scheinen, sie noch nicht hinreichend haben
untersucht werden können.

Chlor und
benzoësaurer
Holzäther.

381. Erhitzt man benzoësauren Holzäther, zu welchem
man so lange Chlor geleitet hat, als er noch etwas davon
aufnimmt, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, bis bei 194°
und 195° der Kochpunkt constant bleibt, wobei der größte
Theil des Products übergeht; unterwirft man das Ueber-
gegangene einer wiederholten Destillation, so erhält man

zu-

zuletzt eine Flüssigkeit, welche zwischen 194 und 197° kocht und Chlorbenzoyl ist.

382. Chlorkohlenoxydholzkoholid wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die entsprechende Verbindung der Alkoholgruppe (s. 351.). Es ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch; sie ist schwerer als Wasser.

Chlorkohlenoxydholzkoholid.

Uebersicht der wichtigsten Verbindungen, die durch Einwirkung des Chlors auf die Substanzen der Gruppen des Alkohols und Holzkohols gebildet werden, und die Art ihrer Zusammensetzung.

Uebersicht der Chlorverbindungen der Gruppen des Alkohols und Holzkohols.

Auf 4C8H (Aetherin).	Auf 4C10H10 (Aether).	Auf 4C10H2Cl (Chlorwasserstoffäther).	Auf 4C10H1S (Schwefelwasserstoffäther).	
4C8H4Cl	4C2Cl8H10	4C2Cl8H2Cl	4C8Cl2H1S	
4C6H2Cl	4C4Cl6H10	4C4Cl6H2Cl		
4C6H6Cl	4C10Cl10	4C6Cl4H2Cl		
4C4H4Cl		4C8Cl2H2Cl		
4C4H8Cl		4C12Cl		
4C12Cl				
Auf 4C10H10 \bar{A} (Essigäther).	Auf 4C8H4O (Essigsäure).	Auf 2C6H10 (Holzäther).	Auf 2C6H2Cl (Chlorwasserstoffholzäther).	Auf 2C6H10 \bar{A} (Essigsaurer Holzäther).
4C4Cl6HO \bar{A}	4C6Cl2H4O	2C2Cl4H10	2C2Cl4H2Cl	2C4Cl2H10 \bar{A}
4C10ClO \bar{A}		2C4Cl2H10	2C4Cl2H2Cl	
		2C6Cl10	2C8Cl	

383. Bei vielen Verbindungen, die das Aetherin, der Alkohol und Holzkohol bilden, bei den zusammengesetzten Aetherarten z. B. und der Essigsäure, ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die Atome, welche von der ursprünglichen Gruppe in die Verbindungen übergehen, in derselben Lage, wie in der Gruppe, bleiben; bei dem Aether dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dass 4C8H in ihrer Lage geblieben sind, und 2H10 eine andere Lage haben, wie im Alkohol und in den zusammengesetzten Aetherarten. Schwerer ist es, eine begründete Hypothese anzugeben, bei welchen von den in der Tabelle

Theorie dieser Verbindungen.

angeführten Verbindungen die Atome in der ursprünglichen Stellung der Gruppe sich befinden, und welche eine Umsetzung erlitten haben; dafs aber eine Umsetzung Statt findet, sieht man aus der Zerlegung des Chlorals, das zur Alkoholgruppe gehört, vermittelt Kali in ameisen-saures Kali und Chloroform, welches, sowohl weil es durch Einwirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffholzäther sich bildet, als auch weil es mit Alkalien ein ameisensaures Salz giebt, zur Holzalkoholgruppe gehört. Eben so erleidet die Chloressigsäure, die zur Alkoholgruppe gehört, wenn sie mit Ammoniak gekocht wird, womit sie kohlen-saures Ammoniak und Chloroform giebt, eine Umsetzung ihrer Atome, so wie auch die Essigsäure selbst, die, wenn ihr Barytsalz erhitzt wird, in Kohlensäure und Essigal-kohol zerfällt. Die Atome der ursprünglichen Gruppe können in derselben Stellung bleiben, von welcher Natur und welcher Gestalt der Körper auch sein mag, welcher sich daran legt, oder welcher in die Stelle eines Atoms, das in der Gruppe nach Aufsen liegt und ausgeschieden worden ist, tritt. Tritt ein Atom von derselben Gestalt und Gröfse in die Stelle eines ausgeschiedenen, so wird die Gestalt und die Gröfse der Gruppe sich nicht ändern. Hat z. B. ein Atom Chlor dieselbe Gestalt und Gröfse, wie ein Atom Wasserstoff, so haben die Atome der fünf Ver-bindungen, welche durch Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther entstehen, dieselbe Gröfse und die-selbe Form; solche Atomgruppen nennt man Typen, und aus der Thatsache, dafs in die Stelle eines Atoms Was-serstoff ein Atom Chlor tritt (ein Atom Chlor ein Atom Wasserstoff substituirt), leitet man ein Gesetz, das Sub-stitutionsgesetz, ab, welches man mit Unrecht sogar so weit ausgedehnt hat, dafs man daraus folgerte, dafs das Wesen einer chemischen Verbindung nicht von der Na-tur, sondern von der Stellung der Atome gegen ein-ander herrühre. Dafs ein Atom ein anderes substituirt, gilt nur für wenige Substanzen, denn man hat noch nicht gefunden, dafs z. B. Kohle und andere Körper dieser Art

Was man
unter Typen
und
Substitutions-
gesetz versteht.

durch Chlor ersetzt werden. Uebrigens sind auch Salze, z. B. die schwefelsauren isomorphen Salze, solche Typen; in diesen substituirt eine Basis eine andere, ein Metall ein anderes. Wird z. B. schwefelsaures Kupferoxyd durch Magnesia zerlegt, so dafs schwefelsaure Magnesia gebildet wird, oder durch Eisen, wodurch schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, so bleibt die Type dieselbe, aber stets ist die chemische Verwandtschaftskraft bei der Bildung derselben thätig, welche bewirkt, dafs das Kupferoxyd durch Magnesia, oder das Kupfer durch Eisen aus der Type ausgeschieden wird. Bei den Verbindungen, welche durch Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhaltige Substanzen gebildet werden, tritt offenbar derselbe Fall ein, wie bei den Verbindungen der Schwefelsäure und der Salpetersäure mit dem Benzin, bei denen an den Berührungstellen der Atome, die sich verbinden, sich Wasser ausscheidet; eine weitere Verbindung der Wasserstoffatome des Benzins mit den Sauerstoffatomen der Säure findet aber wegen der Lage der Atome nicht Statt. So legen sich zwei Doppelatome Chlor an ein Atom der Wasserstoffverbindung; ein Atom Chlorwasserstoff, HCl , scheidet sich wegen der überwiegenden Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Chlor aus, und in die Stelle des Doppelatoms Wasserstoff tritt ein Doppelatom Chlor, welches, indem es in unmittelbare Berührung sowohl mit den Wasserstoff- als Kohlenstoffatomen kömmt, durch die gemeinschaftliche chemische Verwandtschaft zu denselben gebunden wird. Es erscheint hieraus wahrscheinlich, dafs die Wasserstoffatome rund herum um die Kohlenstoffatome liegen, oder auf eine solche Weise, dafs ein Doppelatom Wasserstoff aus der Verbindung austreten mufs, damit das hinzukommende Doppelatom Chlor auch von den Kohlenstoffatomen chemisch gebunden werden kann, und dafs deswegen je zwei Doppelatome Chlor zu einer Verbindung hinzukommen, wovon das eine sich mit Wasserstoff verbunden leicht ausscheidet, das andre aber fester gebunden wird. So wie sich zwei Doppel-

atome Chlor auf diese Weise an die eine Seite des Kohlenwasserstoffatoms legen, so legen sich an die eine Seite eines Atoms Aetherin 4 Atome Sauerstoff, und bilden ein Atom Essigsäure; und an die andern Seiten des Aetherins der Essigsäure legen sich nach einander 6 Doppelatome Chlor, wovon die Hälfte, mit Wasserstoff verbunden, sich ausscheidet, wodurch 1 Atom Chloressigsäure gebildet wird.

384. Unter den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther und das Aetherin gebildet werden, sind zwei von gleicher Zusammensetzung, $4C8H4Cl$ und $4C2Cl8H2Cl$, die aber in chemischer Hinsicht, denn die letztere wird vom Kali unbedeutend, vom Kalium gar nicht angegriffen, und in physikalischer von einander verschieden sind, welches offenbar von der verschiedenen Lage der Atome in beiden Verbindungen gegen einander herrührt. Beim Aetherin legen sich 2 Doppelatome Chlor neben 1 Atom Aetherin; beim Chlorwasserstoffäther, in welchem der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs so neben dem Aetherin liegt, wie im Salmiak neben dem Ammoniak, legen sich an eine andere Stelle, als da, wo der Chlorwasserstoff liegt, 2 Doppelatome Chlor, von denen sich 1 Doppelatom mit 1 Doppelatom Wasserstoff des Aetherins verbindet und ausscheidet, und das andere in die Stelle des Wasserstoffs tritt. In der Lehre von der chemischen Verwandtschaft werde ich weitläufig den Einfluss, welchen die Lage der Atome auf die Wirkung der chemischen Verwandtschaftskraft haben kann, auseinandersetzen.

Der Fuselalkohol.

Das
Fuselätherin,
Amilen.

385. Das Fuselätherin. Destillirt man den Fuselalkohol zu wiederholten Malen über wasserfreie Phosphorsäure; so erhält man eine farblose, ölarartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche leichter als Wasser ist und bei 160° kocht.

1 M. Fuselätheringas (spec. Gew. 4,904) = 5 M. Kstflg., 10 M. VVstflg.

366. Der Fuselalkohol. Bei der Destillation des Kartoffelbranntweins erhält man am Ende eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich ein ölartiger Körper aussondert. Man erhält ihn am besten, wenn man das, was bei der Rectification des Branntweins in der Blase und in dem Lutterkasten zurückbleibt (das Phlegma), rectificirt. Er schwimmt auf dem Wasser, welches zuletzt übergeht; er schwimmt gleichfalls auf dem Wasser, welches, wenn man von der Maische den Branntwein abdestillirt hat und die Destillation fortsetzt, übergeht. Man schüttelt ihn mehrere Male mit Wasser, und destillirt so lange davon ab, bis der Kochpunkt 132° beträgt; was vor dieser Temperatur übergeht, ist wasserhaltiger, etwas fuselalkoholhaltiger Alkohol. So lange die Temperatur 132° bleibt, geht Fuselalkohol über; steigt die Temperatur, so unterbricht man die Destillation. Die übergegangene Flüssigkeit unterwirft man noch einmal der Destillation; was bei 132° übergeht, ist reiner Fuselalkohol. Er ist farblos, dünnflüssig, schmeckt brennend und scharf, und hat den bekannten Fuselgeruch; sein spec. Gewicht ist 0,8184. Er ist wenig in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß löslich; er löst Natron und Kali, Schwefel, Phosphor und Jod ohne Veränderung auf; bei -20° wird er fest, bei 132° kocht er. Erhitzt brennt er mit bläulicher Flamme. An der Luft verändert er sich sehr wenig; nach Jahren reagirt er erst etwas sauer.

Der
Fuselalkohol.

1 M. Fuselalkohol. (sp. G. 3,07) = $2\frac{1}{2}$ M. Kstg., 6 M. VVstg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstg.

1 Atom Fuselalkohol, dessen Zusammensetzung aus der der Fuselätherschwefelsäure folgt, besteht aus $10C24H2O$.

387. Die Fuselätherschwefelsäure. Diese Säure erhält man, wenn man gleiche Theile Fuselalkohol und concentrirte Schwefelsäure mit einander mischt, wobei die Flüssigkeit sich braun färbt, und ganz so wie bei der Darstellung der Aetherschwefelsäure verfährt; die Lösung des braungefärbten Barytsalzes entfärbt man durch Kohle. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser; sehr

Die
Fuseläther-
schwefelsäure.

concentriert, zersetzt sie sich beim Kochen in Fuselalkohol und Schwefelsäure. Die Salze erhält man wie die ätherschwefelsauren; sie sind sämtlich in Wasser löslich und schmecken bitter. Man hat sie bisher noch nicht in bestimmbaren Krystallen erhalten, sondern nur in Schuppen und Blättchen. Das Kalisalz erhält man beim freiwilligen Verdampfen der Auflösung krystallinisch; im luftleeren Raume getrocknet, besteht es aus $\text{K}\ddot{\text{S}} + 10\text{C}22\text{H}10\ddot{\text{S}}$. Das Barytsalz zersetzt sich bei längerem Kochen, indem schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet und Schwefelsäure frei wird. Das Kalk- und Barytsalz enthält ein Atom Krystallisationswasser. Das Bleisalz zersetzt sich noch leichter als das Barytsalz.

Essigsaurer
Fuseläther.

388. Essigsaurer Fuseläther. Destillirt man 2 Theile essigsaueres Kali, 1 Theil Fuselalkohol und 1 Theil Schwefelsäure, und reinigt das Uebergewogene durch Waschen mit kalihaltigem Wasser, vermittelt Chlorcalcium und Destilliren über Bleioxyd, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei 125° kocht und, ohne sich zu zersetzen, überdestillirt; sie riecht entfernt wie Essigäther, ist leichter als Wasser und unlöslich darin, in Alkohol löslich; von einer wässerigen Kaliallösung wird sie langsam, von einer geistigen sehr rasch zersetzt, indem sich essigsaueres Kali und Fuselalkohol bilden. Ein Atom derselben besteht aus $10\text{C}22\text{H}10\ddot{\text{A}}$.

1 M. d. g. V. (sp. Gew. 4,471) = $3\frac{1}{2}$ M. Kstg., 7 M. VVstg., 1 M. Sauerstg.

Sie ist dem Essigäther also ganz analog zusammengesetzt.

Leitet man zu dieser Verbindung Chlor, so lange noch eine Einwirkung Statt findet, indem man zuletzt die Flüssigkeit bis 100° erwärmt, so erhält man, wenn man das Product zuerst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser wäscht, und darauf vermittelt Schwefelsäure entwässert, eine farblose Flüssigkeit, die angenehm riecht, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, bis 150° erhitzt gelb wird, und der Destillation un-

terworfen sich zersetzt; sie besteht aus $10C4Cl18H10\bar{A}$. Dem Chlor im Sonnenlichte ausgesetzt, wird sie noch weiter zersetzt.

389. Chlorwasserstofffuseläther. Durch Destillation von gleichen Theilen Phosphorchlorid und Fuselalkohol erhält man Chlorwasserstofffuseläther, welchen man durch Waschen mit kalihaltigem Wasser, vermittelt Chlorcalcium und Destillation, rein erhält; er ist flüssig, farblos, riecht aromatisch, ist in Wasser unlöslich, kocht bei 102° , und besteht aus $10C22H2Cl$. Läßt man im Sonnenlichte Chlor im Ueberschuß auf diese Verbindung einwirken, so bildet sich Chlorwasserstoff und eine nach Kampher riechende Flüssigkeit, welche aus $10C16Cl6H2Cl$ besteht.

Chlorwasserstofffuseläther.

390. Jodwasserstofffuseläther. Läßt man 8 Theile Jod, 15 Theile Fuselalkohol und 1 Theil Phosphor kalt auf einander einwirken, und destillirt darauf langsam, so erhält man, wenn man das Uebergegangene vermittelt Wasser, Chlorcalcium und Umdestilliren gereinigt hat, eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, wie Knoblauch riecht, und in den Sonnenstrahlen sich zersetzt, indem Jod sich ausscheidet. Bei 120° kocht sie.

Jodwasserstofffuseläther.

1 M. d. g. S. (spec. Gew. 6,79) = $2\frac{1}{2}$ M. Kstg., $5\frac{1}{2}$ M. VVstg., $\frac{1}{2}$ M. Jg.

Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird sie schnell zersetzt, indem Jodkalium sich bildet; ein Atom derselben besteht aus $10C22H2J$. Auf dieselbe Weise erhält man die Bromverbindung, $10C22H2Br$, welche der vorigen ähnlich ist, im Sonnenlichte sich jedoch nicht zersetzt.

391. Leitet man so lange Chlor zum Fuselalkohol, als noch eine Einwirkung Statt findet, wobei Chlorwasserstoff sich bildet und die Flüssigkeit braun wird, so erhält man zuletzt eine öartige Flüssigkeit, die man durch Waschen mit Wasser, worin etwas kohlen-saures Natron aufgelöst worden ist, vermittelt Chlorcalcium und Um-

Chlor und Fuselalkohol, $10C3Cl17H2O$.

destilliren, rein erhalten kann. Sie ist gelb, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sie besteht aus $10C3Cl17H2O$. Vielleicht würde man bei einer vollständigen Einwirkung des Chlors einen dem Chloral analog zusammengesetzten Körper erhalten.

Die
Valeriansäure,
Baldriansäure.

392. Die Valeriansäure. Erwärmt man Platinmohr etwas, und läßt Fuselalkohol darauf tröpfeln, so verbindet er sich mit dem Sauerstoff der Luft und Valeriansäure bildet sich. Da die Valeriansäure aus $10C20H4O$ besteht, so bildet sie sich auf dieselbe Weise aus dem Fuselalkohol, wie die Essigsäure aus dem Alkohol, indem $4O$ in die Stelle von $4H2O$ treten.

Darstellung
vermittelt
Fuselalkohol
und Kalikalk,

Schüttet man 1 Theil Fuselalkohol in einen Kolben, und bedeckt ihn mit 10 Theilen Kalikalk, so erwärmt sich die Masse und wird gelb; stellt man darauf den Kolben in ein Metallbad von 170° , so wird sie weiß, indem Wasserstoffgas sich entwickelt. Die Temperatur steigert man bis 200° , und erhält diese einen halben Tag hindurch. Fuselalkohol entwickelt sich dabei durchaus nicht, sondern nur Wasserstoffgas. Den Ballon verschließt man, und läßt ihn erkalten, weil die Masse sich sonst an der Luft entzündet; man zerreibt sie darauf mit Wasser, versetzt sie mit Schwefelsäure in geringem Ueberschufs, und destillirt so lange, bis die Valeriansäure übergegangen ist, welche auf dem übergegangenen Wasser schwimmt. Durch Sättigen mit kohlensaurem Natron und Destillation des valeriansauren Natrons mit Phosphorsäure erhält man die Säure ganz rein.

aus dem
Destillat der
Baldrianwur-
zel.

393. Diese Säure hat ihren Namen von der Baldrianwurzel (*Radix Valerianae*) erhalten; sie ist in dem Oel, welches man durch Destillation der Baldrianwurzel vermittelt Wasserdampf gewinnt, enthalten. Vom Oele trennt man sie, indem man sie mit Magnesia sättigt und das Oel abdestillirt; auch die wässerige Flüssigkeit, welche mit dem rohen Oele übergeht, enthält etwas Säure, die man an Natron binden kann. Die eingedampften valeriansauren Salz versetzt man mit Phosphorsäure, und destillirt die Vale-

riansäure ab, welche bei ungefähr 175° kocht; bei -15° ist sie noch flüssig. Vom Wasser, welches mit übergeht, kann man sie am besten durch Destillation trennen, indem man die Vorlage, wenn die Valeriansäure anfängt überzugehen, wechselt.

Sie ist farblos, öllartig, 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, eben so wenig von Brom und Jod, welche sich darin auflösen. Sie ist in 20 Theilen Wasser löslich, und hat ein spec. Gewicht von 0,937.

Eigenschaften
derselben.

1 M. gasf. Säure (spec. Gew. 3,55) = $2\frac{1}{2}$ M. Kstg., 5 M. VVstg., 1 M. Sstg.

Von den stärkeren Säuren, selbst von der Essigsäure, wird die Valeriansäure aus ihren Salzen ausgeschieden; die Kohlensäure dagegen wird von ihr ausgetrieben. 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. Man erhält es krystallinisch; es besteht aus $\text{Ag}10\text{C}18\text{H}3\text{O}$. Sowohl die Valeriansäure, als die zweite Chlorvaleriansäure, verbinden sich noch mit 2 Atomen Wasser zu öllartigen Körpern, welche schwerer als Wasser sind; analog den gewöhnlichen Salzen angesehen, bestehen sie aus $3\text{H}10\text{C}18\text{H}3\text{O}$ und $3\text{H}10\text{C}10\text{H}8\text{Cl}3\text{O}$. Bei der Oxalsäure kommt ein ähnliches Verhältniß des Sauerstoffs des Wassers zu dem der Säure vor.

394. Destillirt man valeriansauren Kalk mit Kalkerde, so geht ein farbloser, dünnflüssiger Körper über, den man durch Destillation über Kalkerde rein erhält, und welcher bei ungefähr 100° kocht, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, und aus $9\text{C}18\text{H}10$ besteht; in der Retorte bleibt Kohlensäure an Kalkerde gebunden zurück, $10\text{C}18\text{H}3\text{O} - 1\text{C}2\text{O} = 9\text{C}18\text{H}10$.

Valeron.

Erste Chlor-
valeriansäure.

395. Erste Chlorvaleriansäure. Leitet man trocknes Chlor durch Valeriansäure, so findet eine so heftige Einwirkung Statt, daß man sie zuerst abkühlen muß, nachher erwärmt man sie, damit sie hinreichend flüssig bleibt. Wird kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, so leitet man durch die gebildete Verbindung einen Strom von Kohlensäure, um Chlor und Chlorwasserstoff vollständig daraus zu entfernen. Sie ist durchsichtig, dickflüssig, geruchlos, und schmeckt scharf brennend; bis 120° erhitzt, zersetzt sie sich. Sie ist schwerer als Wasser. Mit Wasser verbindet sie sich; das Wasser kann man nicht wieder davon abscheiden. Sie besteht aus $10C6Cl14H4O$.

Zweite Chlor-
valeriansäure.

396. Zweite Chlorvaleriansäure. Findet die Einwirkung des Chlors auf die Valeriansäure im Sonnenlichte Statt, und verfährt man dabei auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung der ersten Verbindung, so erhält man eine ähnliche Säure, welche man bis 150° ohne Zersetzung erhitzen kann, die jenseits dieser Temperatur sich aber zerlegt. Gegen Wasser verhält sie sich ähnlich, wie die Valeriansäure; sie besteht aus $10C8Cl12H4O$. Die alkalischen Salze derselben sind leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz ist wenig löslich. Man erhält es krystallinisch; es besteht aus $Ag10C8Cl10H3O$.

Fuselaldehyd,
 $10C20H2O$.

397. Fuselaldehyd. Die Salpetersäure wirkt heftig auf den Fuselalkohol ein; destillirt man das Product, so erhält man ein neutrales Oel von Reinetengeruch. Diese Substanz scheint identisch mit dem Oel zu sein, welches, wenn man Fuselalkohol und Schwefelsäure mit einander mengt, und dazu saures chromsaures Kali setzt, sich sogleich ausscheidet; es bildet sich gleichfalls, wenn man Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auf den Fuselalkohol wirken läßt. Es ist leichter als Wasser, und besteht aus $10C20H2O$; nach der Zusammensetzung würde es das Aldehyd des Fuselalkohols sein. Läßt man es mit einer verdünnten Auflösung von saurem chromsauren Kali kochen, so verwandelt es sich in Valeriansäure.

Der Wallrathalkohol.

398. Wallrathätherin. Destillirt man Wallrathalkohol zu wiederholten Malen mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man einen öartigen Körper, welcher bei ungefähr 275° kocht und sich ohne Zersetzung überdestilliren läßt; er ist farb- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er brennt wie Talg.

Wallrath-
ätherin,
Ceten.

1 M. Wallrathäthering. (spec. Gew. 7,85) = 8 M. Kstg., 16 M. VVstg.

399. Wallrathalkohol. Zu 2 Theilen Wallrath, welche man bis zum Schmelzen erhitzt, setzt man allmählig 1 Theil Kalihydrat in kleinen Stücken hinzu. Es findet dabei eine Wärmeentwicklung und eine rasche Einwirkung Statt, wodurch öl- und margarinsaures Kali und Wallrathalkohol gebildet werden; durch Salzsäure, welche man etwas im Ueberschuß zusetzt, wird Chlorkalium gebildet, und Oel- und Margarinsäure, welche ausgeschieden werden, sammeln sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit dem Wallrathalkohol als eine öartige Schicht an. Man kann diese, um jede Spur von Wallrath vollständig zu verseifen, noch einmal mit Kali behandeln, und dies Product wieder mit Salzsäure zerlegen. Durch Kochen mit Kalkbrei verbindet sich die Oel- und Margarinsäure mit der Kalkerde zu in Wasser und Alkohol unlöslichen Seifen; den Wallrathalkohol kann man daher aus der eingetrockneten Masse mit Alkohol ausziehen. Wenn man den Alkohol hat verdampfen lassen, so kann man den Wallrathalkohol noch in Aether auflösen, um ihn vollständig zu reinigen.

Wallrath-
alkohol,
Aethyl,
32C68H2O.
Darstellung.

Der Wallrathalkohol schmilzt bei 48°; beim Erkalten erstarrt er zu einem krystallinischen, durchscheinenden, farblosen, fettartigen Körper; er ist geruch- und geschmacklos; bei 54° löst er sich in jedem Verhältniß in Alkohol von 0,812 auf, und wenn er sich aus der Auflösung langsam aussondert, so bildet er krystallinische Blättchen.

Eigenschaften
desselben.

In einer offenen Schale erhitzt, verflüchtigt er sich vollständig; von der Salpetersäure wird er zersetzt. Ein Atom desselben besteht aus $32C68H2O$.

Wallrath-
ätherschwefel-
säure.

400. Wallrathätherschwefelsäure. Erhitzt man Wallrathalkohol mit Schwefelsäure in einem Wasserbade unter fortdauerndem Umrühren, löst, nachdem die Einwirkung Statt gefunden hat, die Masse in Alkohol auf, und sättigt sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so scheidet sich schwefelsaures Kali aus, und in der Flüssigkeit bleibt Wallrathalkohol und ein Kalisalz zurück. Durch Abdampfen gewinnt man das Kalisalz krystallinisch; den beigemengten Wallrathalkohol zieht man mit Aether aus. Aus einer alkoholischen Auflösung krystallisirt es in perlmutterartigen Blättchen. Es besteht aus $K\ddot{S} + 32C66H10\ddot{S}$.

Chlorwasser-
stoffwallrath-
äther.

401. Chlorwasserstoffwallrathäther. Mengt man in einer Retorte eine gleiche Menge Phosphorchlorid und Wallrathalkohol mit einander, so findet bald eine starke Einwirkung Statt; sie schmelzen, Chlorwasserstoff entwickelt sich, und wenn man die Retorte erhitzt, so destillirt zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid und zuletzt Chlorwasserstoffwallrathäther; in der Retorte bleibt Phosphorsäure zurück. Den Aether wäscht man zu wiederholten Malen mit Wasser, und destillirt ihn zuletzt über etwas Kalk; er ist ölarzig und besteht aus $32C66H2Cl$.

Neutrale Aetherarten, welche eine Säure aus $32C66H10$ enthalten, hat man bisher noch nicht künstlich darstellen können; eine solche Verbindung ist jedoch das reine Wallrath, welches aus margarinsaurem und ölsaurem Wallrathäther besteht. Noch weniger ist es gelungen, einen Wallrathäther dem gewöhnlichen Aether entsprechend darzustellen.

Aethalsäure.
Darstellung.

402. Aethalsäure. Mengt man 1 Th. Wallrathalkohol mit 5 bis 6 Th. Kalikalk, und erhält das Gemenge eine Zeit lang bei einer Temperatur von 210° bis 220° in ei-

nem Metallbade, so entwickelt sich fortdauernd reines Wasserstoffgas, und im Rückstande ist eine neue Säure, Aethalsäure, enthalten. Versetzt man ihn zuerst mit Wasser, und übersättigt ihn darauf mit Salzsäure, so sondert sich die Säure, mit etwas Wallrathalkohol verunreinigt, ab; man wäscht sie gut mit Wasser aus, kocht sie mit Baryterdeaflösung, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, zieht den Wallrathalkohol mit Alkohol aus, und zerlegt das Barytsalz mit Salzsäure, wobei die Aethalsäure zurückbleibt. Man erhält an Säure mehr, als man an Wallrathalkohol angewandt hat, so vollständig ist die Einwirkung.

Die Aethalsäure ist fest, farb-, geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser; geschmolzen erstarrt sie bei 55° zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse; in Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die concentrirten heißen Auflösungen erstarren beim Erkalten; aus den verdünnten erhält man die Säure in Nadeln. Erhitzt kocht sie wie der Wallrathalkohol und läßt keinen Rückstand. Die alkalischen äthalsäuren Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, die übrigen darin unlöslich. Aethalsäures Kali erhält man, wenn man Aethalsäure mit kohlen-säurem Kali schmilzt, wobei Kohlensäure entweicht, und das gebildete Salz in kochendem Alkohol auflöst, beim Erkalten desselben perl-mutterartig; in einer geringen Menge Wasser löst es sich unverändert auf; durch viel Wasser wird es zersetzt. Das Natronsalz krystallisirt in breiten, perl-mutterartigen Blättchen. Das Kalisalz besteht aus $K\ 3C\ 62H\ 3O$, und ein Atom der krystallisirten Säure aus $3C\ 64H\ 4O$; sie bildet sich also aus dem Wallrathalkohol, indem $4O$ in die Stelle von $4H\ 2O$ treten, also auf dieselbe Weise, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

403. Da das Holzätherin aus $2C\ 4H$, das Aetherin aus $4C\ 8H$, und das Wallrathätherin aus $32C\ 64H$ besteht, so ist zwischen den beiden letzteren eine Lücke vorhanden. Nur einen Kohlenwasserstoff hat man bisher dargestellt,

Eigenschaften
derselben.

Kohlenwasser-
stoffarten des
Oelgases.

welcher dahin gehört; er ist in dem Leuchtgas enthalten welches man erhält, wenn man Oel bei der Rothglühhitze zersetzt, und dessen man sich eben so wie des Steinkohlengases zur Erleuchtung bedient. Dieses Gas presst man in starke Gefäße, um ein transportables Gaslicht sich zu verschaffen. Wenn man in ein Gefäß 30 Mal mehr, als es gewöhnlich an Gas faßt, hineinpresst, so scheidet sich der vierte Theil des angewandten Gases flüssig ab. Man kann, indem man das Gefäß umkehrt und den Hahn des Rohres, woraus sonst das Gas ausströmt, ein Wenig öffnet, die Flüssigkeit in eine Retorte, die bis zu einer sehr niedrigen Temperatur erkaltet worden ist, abfließen lassen. Diese Flüssigkeit besteht aus drei verschiedenen Substanzen, wovon man die eine fest erhalten kann, die beiden anderen nur tropfbar-flüssig. Die feste und die eine tropfbar-flüssige Substanz kann man, da sie bei $86\frac{1}{2}^{\circ}$ kochen, leicht von der anderen tropfbar-flüssigen, die noch unter dem Gefrierpunkte kocht, durch Destillation trennen; und die feste, die bei $57\frac{1}{2}^{\circ}$ 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 Maafs 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 Holzätherin. Das spezifische Gewicht des Gases ist doppelt so groß, als das des Aetherins. Es wird sich daraus vorher sagen lassen, wie die Verbindungen, welche dieser Körper eingeht, zusammengesetzt sind; sie werden bei derselben Gewichtsmenge an Kohlenwasserstoffgas nur halb so viel von den anderen damit verbundenen Substanzen enthalten, als die Aetherinverbindungen.

404. Die tropfbar-flüssige Verbindung, welche bei

86 $\frac{1}{2}$ ° kocht, ist nach einer Untersuchung so zusammengesetzt, daß in 1 Maafs 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 ohne Zweifel der Benzinschwefelsäure analog zusammengesetzt sind, und die eine nähere Untersuchung verdienen.

405. In welcher Beziehung zum Wallrathalkohol oder zu der Margarinsäure die Körper stehen, welche man durch Destillation von Margarinsäure und Stearinsäure mit Kalkerde erhält, läßt sich weder aus ihrer Bildung, noch aus ihrer Zusammensetzung mit Bestimmtheit nachweisen. Nimmt man auf vier Theile Säure einen Theil Kalkerde, so bleibt kohlen saure Kalkerde zurück, brennbare Gasarten entwickeln sich, und in der Vorlage erhält man eine talgähnliche Masse, welche aus einem festen und einem flüssigen Körper besteht. Durch Auflösen in Alkohol und durch Umkrystallisiren erhält man den festen Körper rein; er ist weiß, krystallinisch und von perlmutterartigem Aussehen; mit Margarinsäure bereitet, schmilzt er bei 77°, mit Talgsäure (Stearinsäure) bei 86°. Jenen hat man Margaron, diesen Stearon genannt; vielleicht sind beide nur durch eine Beimengung verschieden. Das Margaron besteht aus 32C64H10; es wird sehr leicht durch Schwefelsäure zersetzt. Destillirt man Margarinsäure mit einem Ueberschuß von Kalkerde, so erhält man einen flüssigen, ölartigen Körper, Saponin, dessen Kochpunkt bei der Destillation steigt; auf 1C enthält er 2H, und ist leichter als Alkohol. Treibt man die Dämpfe von verschiedenen Oelarten, z. B. von Hanföl oder von fettigen Säuren, durch ein glühendes Rohr, so erhält man verschiedene Kohlenwasserstoffarten, welche wie das Saponin zusammengesetzt sind; es scheint daher,

Margarone.

Eigenschaften
desselben.

Der Essigalkohol ist farblos, dünnflüssig, riecht und schmeckt eigenthümlich, kocht bei $55^{\circ},6$, hat ein spec. Gew. von $0,7921$, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether auf. An der Luft und durch die Auflösung der Alkalien wird er nicht verändert; ist er aber mit Alkalien in Berührung der Luft ausgesetzt, so wird rasch Sauerstoff absorbirt, wobei sich ein saurer Körper bildet.

Essigäther-
schwefelsäure
und
Essigäther-
doppeltschwefelsäure.

408. Essigalkohol und Schwefelsäure. Setzt man zu 4 Theilen Essigalkohol 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich Essigätherschwefelsäure, setzt man 8 Theile hinzu, Essigätherdoppeltschwefelsäure; die Flüssigkeiten verdünnt man mit Wasser, sättigt sie mit kohlenaurer Kalkerde oder Baryterde ab, und dampft die filtrirte Auflösung zur Krystallisation ab. Aus dem Kalk- oder Barytsalz stellt man die anderen Salze dar. Den essigätherschwefelsauren Kalk erhält man in Nadeln, $\text{Ca}6\text{C}10\text{H}10\ddot{\text{S}}+\ddot{\text{H}}$, dessen Krystallwasser man durch Erhitzen entfernen kann, den essigätherdoppeltschwefelsauren Kalk als eine körnige Masse, welche an der Luft zerfließt, $2\text{Ca}+6\text{C}10\text{H}10+2\ddot{\text{S}}+\ddot{\text{H}}$; auch aus dieser Verbindung läßt sich das Wasser durch Erhitzen austreiben. Das Barytsalz, $2\text{Ba}+6\text{C}10\text{H}10+2\ddot{\text{S}}$, krystallisirt in glänzenden Schuppen. Die Säuren kann man, indem man die Basen vorsichtig heraus fällt, in Wasser gelöst erhalten; versucht man die Auflösungen zu concentriren, so zersetzen sie sich und der Aether des Essigalkohols entweicht.

Chlorwasser-
stoffessigäther,
Mesityl-
chlorid.

409. Chlorwasserstoffessigäther. Leitet man Chlorwasserstoff in Essigalkohol, so wird er rasch absorbirt. Führt man mit dem Hineinleiten fort, so erhält man zuletzt eine ölartige, braune Flüssigkeit, von welcher man durch Waschen mit kaltem Wasser und gelinde Digestion mit Bleioxyd die überschüssige Säure entfernt; vermittelt Chlorcalcium erhält man sie wasserfrei. Rein erhält man diese Verbindung, wenn man zu 1 Theil Essigalkohol, welchen man durch Eis kalt erhält, 2 Theile Phos-

phorchlorid, PCl_3 , nach und nach hinzusetzt, und darauf von Zeit zu Zeit so viel Wasser, als zur Zersetzung des letzteren nöthig ist. Bei einem Zusatz von Wasser scheidet sich die Verbindung als eine gelbliche, ölarartige Flüssigkeit aus. Der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich; sie besteht aus $6\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}$. Mit Wasser zerlegt sie sich, bis das Wasser mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, indem sich Essigätherin und Chlorwasserstoff bilden. Eine entsprechende Jodverbindung erhält man, wenn man auf 1 Theil Jod 2 Theile Essigalkohol und dann Phosphor hinzusetzt; durch Wasser wird sie ausgeschieden; sie ist farblos und ölarartig.

410. Den Aether des Essigalkohols erhält man unrein durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Essigalkohol, aber sehr leicht rein, wenn man Chlorwasserstoffessigäther in Alkohol auflöst und zu der erwärmten Flüssigkeit eine Auflösung von Kali in Alkohol hinzusetzt, bis sie alkalisch reagirt. Durch einen Zusatz von Wasser scheidet man den Aether ab, er wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt; was bei 120° , dem Kochpunkt dieses Aethers, übergeht, ist rein. Er ist flüssig, farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; er besteht aus $6\text{C}_{10}\text{H}_{10}$.

Der Aether
des
Essigalkohols,
Mesityloxyd.

411. Verdünnte Salpetersäure wirkt gar nicht, concentrirte sehr heftig auf den Essigalkohol ein. Man erhält dadurch zwei Verbindungen, wovon die eine dünn-, die andere dickflüssig ist; jene enthält wahrscheinlich salpetriche Säure, versucht man sie zu destilliren, so explodirt sie; diese, welche bei einer längeren Einwirkung der Salpetersäure sich bildet, und die man rein erhält, wenn man Essigätherin mit Salpetersäure kocht, enthält keinen Stickstoff. Sie verhält sich wie eine Säure, und besteht aus $6\text{C}_8\text{H}_2\text{O}$; ihrer Zusammensetzung nach würde sie der Aldehyd des Essigalkohols sein.

Wirkung der
Salpetersäure,

412. Leitet man so lange Chlor in Essigalkohol, als es noch aufgenommen wird, so bleibt zuletzt, indem Chlor-

des Chlors auf
den

Essigalkohol. wasserstoff fortgeht, ein ölartiger Körper zurück, welcher bei $126^{\circ},5$ kocht, sich aber dabei zum Theil zersetzt, und aus $6C4Cl8H2O$ besteht; er hat sich also gebildet, indem $8Cl$ auf den Essigalkohol $6C12H2O$ einwirkten, und die Hälfte davon sich als Chlorwasserstoff ausschied. Löst man diesen Körper in einer warmen Kalilösung auf, so bilden sich Chlorkalium und eine Verbindung von Kali mit einer eigenthümlichen Säure, welche demnach aus $6C8H4O$ bestehen muß, und sich zum Essigalkohol wie die Essigsäure zum Alkohol verhält.

Gehört der Essigalkohol zu den Alkoholen?

413. Obgleich der Essigalkohol selbst und in vielen seiner Verbindungen eine große Uebereinstimmung mit den vier vorher abgehandelten Alkoholarten zeigt, so findet doch auch wiederum ein so großer Unterschied Statt, daß man ihn davon trennen kann; die Schwefelsäure sättigt, nachdem er sich damit verbunden hat, noch eben so viel an Basis, wie vorher. Indifferente Aetherarten mit sauerstoffhaltigen Säuren hat man mit ihm noch nicht darstellen können, und von den ätherähnlichen Verbindungen, die er liefert, zerlegt sich keine so mit Alkalien, daß wieder Essigalkohol gebildet würde.

Wie verhält er sich zur Alkohol- und Holzalkoholgruppe?

414. Eben so wenig läßt sich genügend angeben, wie er sich zur Alkohol- und Holzalkoholgruppe verhält. Die Zersetzung der Essigsäure in Essigalkohol und Kohlensäure wird schon bewirkt, wenn man concentrirte Essigsäure durch ein schwach glühendes Rohr leitet; er bildet sich, wenn man Zucker, Citronensäure und andere ihnen verwandte Substanzen der trocknen Destillation unterwirft, wenn man Citronensäure mit Schwefelsäure destillirt, und auf andere Weisen, welche zeigen, daß er durch die Lage und Verbindung der Atome der Alkoholgruppe nahe steht. Mit unterchlorichtsaurer Kalkerde giebt er Kohlensäure und Chloroform, und mit Kali und Jod Jodoform. Kali in Stücken soll den Essigalkohol so zersetzen, daß Xylitol und Xylitharz gebildet werden; welches von hohem Interesse sein würde, deswegen aber einer besonderen Bestätigung bedarf. Durch zwei-

fach-chromsaures Kali wird er zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Mit Kalikalk erhitzt, zersetzt er sich in Kohlensäure und Grubengas.

Das Alkarsin, welches man durch Destillation von essigsaurem Kali mit arsenichter Säure erhält, und die Verbindungen, welche es liefert, sind beim Arsenik (Bd. II. Abth. 2., s. 681.), und die Verbindung, welche man durch Einwirkung des Platinchlorids auf Essigalkohol erhält, beim Platin (Bd. II., Abth. 2., s. 459.) abgehandelt worden.

Das Glycerin.

415. Glycerin erhält man am leichtesten bei der Glycerin, Oel-süßs. Darstellung. Bereitung des gewöhnlichen Bleipflasters. Man erhitzt 2 Theile Baumöl, 1 Theil Bleioxyd (Bleiglätte) bis zu 125°, und erhält diese Temperatur, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser hinzugießt, bis nach ungefähr 2 Stunden die Verseifung vollständig erfolgt ist; dann setzt man Wasser zu der Masse, und knetet sie damit durch, wodurch das Glycerin aufgelöst wird, indem das Bleipflaster ungelöst zurückbleibt. Durch die wässerige Auflösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, um das darin aufgelöste Bleioxyd herauszufällen, und kocht sie mit thierischer Kohle, bis sie farblos ist. Man dampft sie darauf im Wasserbade ab, und läßt sie nachher so lange unter der Glocke der Luftpumpe stehen, bis sie nichts an Gewicht mehr verliert. Das Glycerin, welches zurückbleibt, ist dickflüssig, etwas gelblich gefärbt, hat ein specifisches Gewicht von 1,2, schmeckt intensiv süß, ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich. Eigenschaften desselben. Mit Wasser gekocht, verflüchtigt es sich etwas; mit den Wasserdämpfen erhitzt, wird es zersetzt. Von Salpetersäure wird es leicht zersetzt zu Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser. Mit Braunstein und Schwefelsäure giebt es Ameisensäure und Kohlensäure. Es ist nicht gährungsfähig, und besteht aus $3C_8H_{30}$.

416. Mischt man $\frac{1}{2}$ Theil Glycerin und 1 Theil Schwefelsäure, versetzt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie Glycerin-schwefelsäure.

mit Kalkerde und filtrirt sie, so erhält man bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit glycerinschwefelsauren Kalk in farblosen Nadeln krystallisirt, welche in Alkohol unlöslich, und in Wasser sehr leicht löslich sind. Bei 110° verlieren sie ihr Krystallisationswasser; sie bestehen alsdann aus $6C_{14}H_{5}O_{8} + CaS$. Wird die Auflösung dieses Salzes gekocht, so zersetzt es sich in schwefelsaure Kalkerde, Glycerin und Schwefelsäure; versetzt man sie so lange mit Oxalsäure, als noch oxalsaurer Kalk ausgeschieden wird, so erhält man eine Auflösung der Glycerinschwefelsäure in Wasser. Beim Verdampfen, selbst unter der Glocke der Luftpumpe, wird sie zersetzt; sie treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Salzen aus, und bildet mit den Basen in Wasser leichtlösliche Salze.

Wirkung von
Chlor und
Brom,

417. Glycerin löst Jod ohne Zersetzung auf; mit Chlor und Brom zersetzt es sich, Chlor- und Bromwasserstoff entweichen, und beim Zusatz von Wasser sondert sich, wenn man Brom hat einwirken lassen, ein ölar-tiger Körper, $6C_{3}Br_{11}H_{5}O$, aus, welcher in Alkohol und Aether löslich ist und ätherisch riecht; wenn man Chlor hat einwirken lassen, ein weißer, flockiger Körper von ätherischem Geruch und bitterm Geschmack, $6C_{3}Cl_{11}H_{5}O$.

von Kalikalk
auf Glycerin.

418. Wird Glycerin mit Kalikalk erhitzt, so ent-wickelt sich Wasserstoffgas und ameisen-saures und essig-saures Kali bilden sich. Dieselben Producte giebt ameisen-saurer Aether, $4C_{10}H_{10}O_{2}C_{2}H_{3}O$, der vom Glycerin, wie es an Schwefelsäure gebunden ist, nur durch ein Atom Wasser, welches das Glycerin mehr enthält, verschieden ist. Die Atome im Glycerin müssen demnach zu denen im ameisen-sauren Aether in einem gewissen Verhältniß, was ihre Lage an-betrifft, stehen; was die Zusammensetzung an-belangt, so verhält sich das Glycerin zum ameisen-sauren Aether, wie der Traubenzucker zur Aetherkohlen-säure.

Glycerin in
den Oel- und
Fettarten.

419. Aufser mit Schwefelsäure kann man Glycerin we-der zu einer sauren noch neutralen Verbindung mit ande-ren Säuren vereinigen; in den Pflanzen und Thieren kom-men dagegen neutrale Verbindungen, die das Glycerin ein-

geht, sehr verbreitet vor. Verseift man Margarine oder Elaine oder ein Gemenge beider, woraus das meiste thierische Fett besteht, so verbindet sich sowohl die Säure, als die mit der Säure verbundene Substanz, jede mit einem Atom Wasser, so dafs dabei dasselbe Statt findet, als wenn man eine Aetherart dieser Säure mit Kali zersetzt. Mit einem Atom Säure sind $3C_4H_{10}O$ verbunden, welche Verbindung demnach das Aethyloxyd dieser Gruppe ist, und in dem möglichst entwässerten Glycerin sind zwei Atome Wasser mehr enthalten, $3C_8H_{30}O$; die Schwefelsäure verbindet sich dagegen mit der doppelten Menge. Bei den Fettarten und fettigen Säuren werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Die Gruppe der Holzfaser, der Zuckerarten und der diesen verwandten Substanzen.

420. Die Holzfaser, die Stärke, das Gummi, das Dextrin, der Rohrzucker, der Milchzucker, der Fruchtzucker, Stärkezucker (Traubenzucker) und mehrere andere Substanzen gehören zu einer Gruppe; denn durch Aufnahme oder Ausscheidung von Wasser ändert sich die eine Substanz in die andere um, und da der Frucht- und Stärkezucker sich durch Gährung in Kohlensäure und Alkohol zerlegen, so wird diese Gruppe am zweckmäfsigsten nach den Alkoholen und vor dem Grubengase und mehreren andern Producten, welche durch Verwesung und Zersetzung der Substanzen dieser Gruppe gebildet werden, abgehandelt. Es gehören dazu auch der Mannit, die Milchsäure und mehrere andere Substanzen, welche, was ihre Bildung und Zusammensetzung anbetrifft, in naher Beziehung zu diesen Substanzen stehen. Die Holzfaser, die Stärke, das Gummi, der Rohrzucker und der Fruchtzucker gehören zu den Hauptbestandtheilen der Pflanzen, und bieten für die chemischen Processe in den Pflanzen und bei der Benutzung derselben so viele wichtige That-

sachen dar, daß das Studium derselben einen großen Theil der Pflanzenchemie ausmacht; der Milchzucker gehört dagegen der Thierchemie an. Hier muß von den Substanzen dieser Gruppe nur, was vom allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkte wichtig ist, erwähnt werden.

Um die Zersetzungen und Umänderungen der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen gut übersehen zu können, ist es zweckmäßig, zuerst anzugeben, wie die wichtigsten derselben, wenn sie nicht an Basen gebunden, zusammengesetzt sind, und zwar in krystallisirtem Zustande, oder, wenn sie nicht krystallisiren, so entwässert, als es ohne Zersetzung möglich ist.

Holzfaser = 12C 16H 8O.

Stärke = 12C 20H 10O.

Dextrin = 12C 20H 10O.

Gummi = 12C 20H 10O.

Rohrzucker = 12C 22H 11O.

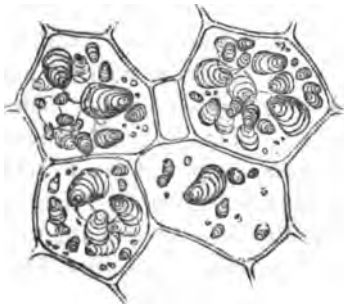
Fruchtzucker = 12C 24H 12O.

Milchzucker = 12C 24H 12O.

Stärkezucker = 12C 28H 14O.

Stärke,
Amylum.
Vorkommen,
Gestalt der
Stärke-
kugeln.

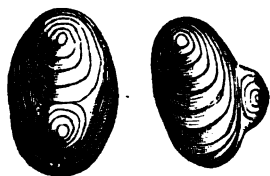
421. Die Stärke. Die Stärke besteht aus Kugeln von $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{600}$ Linie Durchmesser. Diese Kugeln, welche gewöhnlich eiförmig sind, haben inwendig einen Kern, der mit lockeren und dichten Schichten concentrisch umgeben ist, welches man leicht mittelst eines stark vergrößernden Mikroskops, wenn man



Bildung
derselben.

die Kugeln darunter rollen läßt, beobachten kann. Eine große Anzahl derselben liegt in einer geschlossenen Zelle; so kommt sie in den Knollen der Kartoffeln, in dem Saamen der Getreidearten und Hülsenfrüchte,

und in dem Stamm der Bäume vor. Die Kerne der Kügelchen bilden sich unstreitig in den Zellen der Pflanzen, indem sich aus der Flüssigkeit, womit die Zelle gefüllt ist, eine kleine Menge Stärke aussondert, welche den Kern bildet, um den sich schichtweise neue Mengen legen; manchmal liegen zwei, drei oder vier Kügelchen



dicht neben einander und um diese legen sich gemeinschaftliche Schichten. Die Form und Gröfse der Kügelchen sind etwas verschieden, je nachdem man die Stärke aus verschiedenen Pflanzen gewinnt. Man

stellt sie gewöhnlich aus Kartoffeln oder Waizen dar, indem man die Zellen zerreißt und sie durch Schlämmen reinigt. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1,53. Wegen ihrer rundlichen Form und ihres specifischen Gewichts, welches bedeutend gröfser als das des Wassers ist, setzt sich die Stärke leicht aus dem Wasser ab. Werden die Stärkekügelchen mit kaltem Wasser übergossen, so löst dieses nichts davon auf; in heifsem Wasser quellen sie auf, eine dichte Schicht nach der andern platzt, die Ränder derselben legen sich auseinander, und die ganze Masse

Verhalten der
Stärke zum
Wasser,

der Kleister.

saugt Wasser ein, wie ein Schwamm; es wird der sogenannte Kleister gebildet. Legt man ihn auf Flietspapier, so entzieht dieses ihm Wasser, er zieht sich aber nicht in das Papier hinein; er ist also keine Auflösung von Stärke in Wasser. Zerreibt man die Kügelchen, so dafs die dichteren Schichten zerrissen werden, und übergießt sie mit Wasser, so quellen sie gleichfalls damit auf. Kocht man die Stärke mit einer hinreichenden Menge Wasser, so löst sie sich nach und nach ganz darin auf; am längsten bleiben die dichtesten Schichten ungelöst. 50 Theile kochendes Wasser lösen 1 Theil Stärke auf; beim Erkalten sondert sich etwa die Hälfte davon als eine kleisterartige Masse aus,



etwa die Hälfte davon als eine kleisterartige Masse aus,

die in Alkohol unlöslich ist. Kocht man eine vollständig entwickelte Kartoffel eine Zeit lang mit Wasser, so bilden die in jeder Zelle enthaltenen Kügelchen Kleister, und die Zellen trennen sich von einander, die Zellwände werden aber erst nach längerem Kochen zersprengt. Die Stärke ist farb-, geruch- und geschmacklos, in Aether und Alkohol unlöslich.

Verhalten der
Stärke zu den
Basen,

422. Reibt man Stärke mit einer concentrirten Kaliauflösung zusammen, so erhält man eine gallertartige Verbindung, die in Wasser löslich ist; durch Säuren wird die Stärke daraus wieder abgeschieden, und durch einen Zusatz von einem Kalk- oder Barytsalz erhält man unlösliche Verbindungen der Stärke mit diesen Basen.

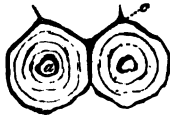
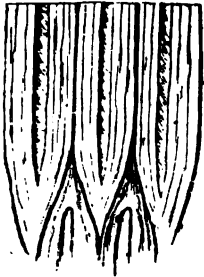
zur Salpeter-
säure,
Xyloidin.

423. Uebergießt man fein geriebene Stärke mit Salpetersäure von 1,5, so löst sie sich, ohne daß Gasentwicklung Statt findet; zu einer Gallerte darin auf, und versetzt man die Flüssigkeit sogleich mit Wasser, so scheidet sich eine weißse, grobkörnige Masse, Xyloidin, aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich, geruch- und geschmacklos ist, durch Jod gelb gefärbt wird, erwärmt schmilzt, und sich schon bei 180° zersetzt: sie ist wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Verbindungen, in denen Salpetersäure enthalten ist, von Alkalien wird sie nicht angegriffen, von Salzsäure aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder daraus gefällt. Läßt man die gallertartige Lösung eine Zeitlang stehen, so verschwindet das Xyloidin und an seiner Stelle findet man eine zerfließende Säure.

Holzfasern.

424. Holzfasern. Die Wände der Pflanzenzellen bestehen aus Holzfasern. Bei der Bildung der Zelle ist diese Wand sehr dünn; sie verdickt sich, indem aus dem flüssigen Inhalt der Zelle an die innere Seite der Wand sich neue Substanz ablagert. So wie bei den Stärkekügelchen, so kann man bei dieser Ablagerung dichtere und lockere Schichten unterscheiden, und zuweilen gelingt es auch, sie abzulösen. Bei den Langzellen des Eichenholzes sieht man die allmählichen Ablagerun-

Gestalt und
Bildung
derselben.



gen sowohl auf dem Quer- als Längenschnitt; *a* ist der innere Raum der Zelle, welcher nicht vollständig ausgefüllt ist, und *c* sind die Räume zwischen den einzelnen Zellen (Intercellular-Räume). Bei den Bastzellen von *Cactus grandiflorus*, zuweilen auch bei denen von der Leinpflanze,



kann man sehr gut verschiedene Ablagerungen von einander trennen. Bei einigen Zellen, z. B. den Langzellen des Holzes, findet die Ablagerung auf der ganzen Fläche Statt, und nur kleine Löcher bleiben unbedeckt, durch welche dem Innern der Zellen die in Wasser aufgelösten Substanzen, welche sich in Holzfaser umändern, zu-

geführt werden, indem die Auflösung durch die erste dünne Schicht wie durch ein Filtrum durchgeht. Bei einigen findet die Ablagerung an die erste Schicht spiralförmig (Spiralgefäße bilden sich) Statt, und oft geschieht diese so, daß die Ränder der Spirale sich an vielen Punkten berühren (Treppengänge werden gebildet). Zuweilen sondert sich aus der Flüssigkeit der Zelle nur reiner Faserstoff aus, gewöhnlich jedoch mit dem Faserstoff etwas Harz, und dieses ist dann den Schichten des Faserstoffs beigemengt, bei der Analyse wird man daher mehr Wasserstoff erhalten, als der Sauerstoff bedarf, um Wasser zu bilden und concentrirte Schwefelsäure, welche die reine Holzfaser, z. B. Papier, farblos auflöst, bewirkt eine intensiv braune Färbung. Auf dieselbe Weise können Salze und Kieselsäure, auch wohl Stärke, der Holzfaser beigemengt vorkommen, außerdem ist in den Zellen stets eine granulöse Substanz enthalten, die durch Jod braun gefärbt wird. Die Holz-Eigenschaften. faser ist in Wasser, in Alkohol, in Aether, in verdünnt-

ten Säuren und Alkalien unlöslich. Wenn man daher Baumwolle, oder die Bastgefäße des Flachses, am besten feines Papier, mit diesen Substanzen behandelt, so bleibt die Holzfaser rein zurück; sie ist farb-, geruch- und geschmacklos, und ihr spec. Gewicht liegt zwischen 1,45 und 1,53. Man kann sie bis 120° erhitzen, ohne daß sie zersetzt wird; stärker erhitzt, wird sie zerlegt.

Gummi. 425. Gummi. Das Gummi bildet sich höchst wahrscheinlich innerhalb der Pflanzenzellen und schwitzt durch die Wände derselben durch; es sammelt sich alsdann in den Zwischenräumen der Zellen (Intercellular-Räume, Intercellular-Gänge) an, und zuweilen in solcher Menge, daß, wenn die Rinde der Pflanze, z. B. von Acacien- oder Kirschbäumen, aufspringt, es ausfließt. Das Gummi ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Bei einer gewissen Concentration ist diese Auflösung schleimig und dickflüssig; verdampft das Wasser, so bleibt es als eine farb- und geruchlose, durchsichtige, klare Masse zurück. Es ist nicht krystallisirbar, in Alkohol und Aether unlöslich, und hat ein spec. Gewicht von 1,31 — 1,48. Versetzt man eine Gummiauflösung mit einer Auflösung von Kali im Ueberschufs, und dann mit Alkohol, so scheidet sich Gummikali aus; versetzt man eine Gummiauflösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so fällt Gummibleioxyd nieder, welches, getrocknet, weiß ist und aus $Pb + 12C 20H 10O$ besteht, das Gummi, bei 130° getrocknet, ist eben so zusammengesetzt. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt Gummi Schleimsäure und Oxalsäure.

Dextrin. 426. Dextrin. Stärke ändert sich durch Erhitzen bis 150°, durch Säuren und durch Malz in Dextrin um. Um die nöthige Temperatur beim Erhitzen nicht zu überschreiten, schüttet man sie in Trommeln, die sich um ihre Axe drehen, und deren nach unten gekehrter Theil durch ein heißes Oelbad erwärmt wird. Unter den Säuren wendet man Salpetersäure und Schwefelsäure an, die als Contactsubstanzen wirken. Man versetzt nasse Stärke, welche

Vorkommen,

**Eigenschaften
desselben.**

**Darstellung
durch Erhitzen**

**durch Salpe-
tersäure oder
Schwefel-
säure,**

auf 4 Theile Stärke $1\frac{1}{2}$ Theile Wasser enthalten muß, mit 2 p. C. sehr verdünnter Salpetersäure, trocknet die Masse zuerst an der Luft, und erhält sie darauf so lange bei 100° im Wasserbade, bis sie sich leicht und vollständig in Wasser auflöst, oder man läßt verdünnte Schwefelsäure bei 90° auf Stärke einwirken, und nimmt die Schwefelsäure mit kohlenaurer Baryterde fort; auf 100 Theile Stärke kann man 12 Th. Schwefelsäure und 139 Th. Wasser nehmen. Vermittelst Malz erhält man Dextrin, wenn man einen wässerigen Auszug von gekeimter Gerste (Malz) so lange bei 70° mit Stärke stehen läßt, bis diese sich aufgelöst hat, und dann die Temperatur rasch bis 100° steigert, wodurch die weitere Wirkung des Malzextracts vernichtet wird; den etwa gebildeten Zucker kann man durch die Gährung zersetzen. Auch erhält man Dextrin, wenn man Pflanzentheile, welche aus Holzfaser bestehen, z. B. die Bastfasern (Leinwand, Papier), oder Holz kalt in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Die Schwefelsäure nimmt man, nachdem man die Auflösung mit Wasser versetzt hat, mit kohlenaurer Baryterde weg, die filtrirten Auflösungen des Dextrins dampft man im Wasserbade ab. Man kann es eben so wenig, wie das Gummi, krystallisirt erhalten; es trocknet zu einer durchsichtigen Masse ein, welche glasig im Bruche, und in reinem Zustande farb- und geruchlos ist. In Wasser ist es leicht löslich; die Auflösung ist weniger schleimig, als die des Gummi's; in wasserfreiem Alkohol und Alkohol von 80 p. C. ist es unlöslich, in wässrigem Alkohol löslich; aus einer concentrirten kochenden alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als eine syrupsdicke Flüssigkeit aus. Es besteht aus $12C.20H.10O.$

Mit Salpetersäure erhitzt, giebt das Dextrin Oxalsäure und keine Schleimsäure, wie das Gummi, und durch basisch - essigsäures Bleioxyd wird es nicht gefällt; auch durch ein Kupferoxydsalz und Kali, wie gleich angeführt werden wird, kann man es leicht vom Gummi

durch Malz

Eigenschaften.

Wodurch es vom Gummi verschieden.

unterscheiden. Das Dextrin ist also durchaus vom Gummi verschieden.

Inulin.

427. Inulin. Kocht man die zerriebenen Wur-

Darstellung,

zeln von *Inula Helenium* (Alant) und *Leontodon Taraxacum* (Löwenzahn) mit Wasser aus und klärt die Flüssigkeit mit Eiweiß, so sondert sich beim Erkalten derselben ein weißes Pulver, Inulin, aus, welches leicht in heißem, aber nur wenig in kaltem Was-

Eigenschaften.

ser löslich ist, und ein spec. Gewicht von 1,356 hat. Es besteht aus $12C_{20}H_{100}$. Eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird es löslicher, und man muß die Auflösung abdampfen, bis sich eine Haut bildet, damit beim Erkalten eine Ausscheidung Statt findet; es bildet sich nämlich eine Verbindung von Inulin mit Wasser, $2(12C_{20}H_{100}) + H$, welche man auch direct aus den Knollen der Georginen, Erdäpfel u. a. Pflanzen erhält; längere Zeit mit Wasser gekocht, scheidet sich nichts mehr beim Erkalten der Lösung aus, und zuletzt ändert sich das Inulin in einen unkrystallisirbaren Zucker (Fruchtzucker) um; vielleicht ist das Inulin aus den süßschmeckenden Knollen der Georginen und Erdäpfel eine Verbindung von Inulin mit Zucker. Es löst sich leicht in Säuren auf; damit gekocht, ändert es sich noch leichter als Stärke in Zucker um. Mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure und keine Schleimsäure. Silber-, Blei- und Kupferoxydsalze werden leicht durch eine heiße Inulinlösung reducirt.

**Moosstärke,
aus Flechten,**

428. Moosstärke. Wenn mehrere Flechten, besonders das isländische Moos, mit Wasser gekocht werden, und man die filtrirte Auflösung erkalten läßt, so gelatinirt sie. Legt man die Gallerte auf Löschpapier, so giebt sie allmählig ihr Wasser daran ab, und es bleibt eine harte, auf dem Bruche glasige Masse, Moosstärke, zurück, welche in kaltem Wasser sehr wenig, und in Alkohol gar nicht löslich ist; wird sie aus ihrer Auflösung durch Alkohol gefällt, so erhält man sie nur etwas gelblich gefärbt. Mit Wasser gekocht, löst sie sich wieder auf. Setzt man das Kochen längere Zeit fort, so gelatinirt sie beim Erkalten nicht mehr und ist leicht in Was-

ser löslich, indem sie sich in einen gummiähnlichen Körper umändert. In Säuren löst sie sich leicht auf; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ändert sie sich in Zucker um; mit verdünnter Salpetersäure giebt sie Oxalsäure. Sie besteht aus $12C 20H 10O$.

Erwärmt man die mit Salpetersäure und Wasser versetzte Stärke (s. oben §. 426.) nicht so lange, bis sie sich vollständig in Dextrin umgeändert hat, so löst sie sich zwar völlig in kochendem Wasser auf, nimmt man aber nur wenig Wasser, z. B. nur 5 Theile, so gelatinirt die Lösung beim Erkalten und verhält sich der Moosstärke ähnlich.

aus Stärke
dargestellt.

429. Rohrzucker. Der Rohrzucker kommt fertig gebildet in der Wurzel und im Stamm verschiedener Pflanzen vor, wird im Großen aus den Wurzeln der Runkelrüben und dem Stamm des Zuckerrohrs und Zuckerahorns gewonnen, und kommt fast ganz rein im Handel als weißer Kandis in großen, farblosen Krystallen, oder als Raffinade, welche aus einer Anhäufung kleiner Krystalle besteht, vor. Er ist geruchlos und schmeckt, wie bekannt, intensiv süß; sein spec. Gewicht beträgt 1,60. Er ist in $\frac{1}{2}$ kaltem und in noch weniger warmem Wasser löslich. Aus der concentrirten heißen Auflösung erhält man ihn beim langsamen Erkalten derselben in großen, farblosen, durchsichtigen Krystallen. In 80 Theilen kochendem Alkohol ist er löslich; beim Erkalten der Auflösung sondert er sich krystallisirt daraus aus, denn in kaltem Alkohol ist er unlöslich. Je mehr der Alkohol Wasser enthält, um so leichter löst sich der Zucker darin auf; 4 Theile Alkohol von 0,83 spec. Gew. lösen 1 Theil Zucker auf.

Rohrzucker.
Vorkommen,

Eigenschaften.

Vom Rohrzucker kann man nicht sagen, dass er schmilzt, denn der Zucker, so wie er schmilzt, welches bei 160° Statt findet, ändert sich in eine andere Zuckerart um.

Lässt man eine wässrige syropsdicke Auflösung von 4 Theilen Rohrzucker und 1 Theil Chlornatrium an sehr trockner Luft stehen, so krystallisirt zuerst Rohrzucker und dann eine Verbindung desselben mit Chlornatrium in

Verbindungen
desselben mit
Chlornatrium,

kleinen Krystallen, $\text{Na Cl} + 24\text{C} 42\text{H} 21\text{O}$, die an der Luft zerfließen.

mit Basen.

Unter den Zuckerarten verbindet sich vorzugsweise dieser Zucker mit Basen, und einige dieser Verbindungen sind krystallinisch. Die mit Baryt erhält man, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von Baryterde zu einer heißen Zuckerlösung hinzusetzt; je nach der Concentration erhält man eine krystallinische Masse oder warzenförmig gruppirte Krystalle, $\text{Ba} + 12\text{C} 22\text{H} 11\text{O}$. Bis 200° erhitzt geben sie kein Wasser ab, durch Kohlensäure wird die Verbindung zersetzt. Mit Kalkerde erhält man zwei Verbindungen; versetzt man eine Rohrzuckerlösung mit Kalkmilch im Ueberschuß, so erhält man eine in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung, die sich aus der Auflösung, im Verhältniß wie sie erhitzt wird, ausscheidet, nicht krystallisirbar ist, und, bei 100° getrocknet, aus $3\text{Ca} + 24\text{C} 44\text{H} 22\text{O}$ besteht. Setzt man so lange zu Kalkmilch eine concentrirte Zuckerlösung hinzu, bis aller Kalk gelöst ist, und versetzt die Auflösung mit Alkohol von 85° , so besteht die erhaltene Verbindung aus $\text{Ca} + 12\text{C} 22\text{H} 11\text{O}$. Digerirt man mit überschüssigem Zucker Bleioxyd, so erhält man eine weiße unlösliche Verbindung und in der Flüssigkeit ist etwas Bleioxyd gelöst. Dieselbe unlösliche Verbindung erhält man krystallinisch, wenn man eine Auflösung von Zucker und essigsaurem Bleioxyd mit Ammoniak versetzt und an einen warmen Ort hinstellt; im luftleeren Raum getrocknet, besteht sie aus $2\text{Pb} + 12\text{C} 20\text{H} 10\text{O}$, bis 160° erhitzt, giebt sie noch 1 Atom Wasser ab.

Metaceton.

430. Destillirt man ein inniges Gemenge von 8 Th. Kalkerde und 1 Th. Zucker, Gummi oder Stärke in einer geräumigen Retorte, die man nur zur Hälfte damit füllt, so entsteht plötzlich, wenn man die Temperatur bis zu einem bestimmten Punkt gesteigert hat, eine Einwirkung, wobei ein starkes Aufblähen Statt findet; gasförmige Producte entwickeln sich, in der Vorlage sammelt sich eine ölartige Flüssigkeit an, und kohlenaurer Kalk

und Kalkhydrat bilden sich. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Wasser, so löst sich Essigalkohol (Aceton) darin auf, und durch Destillation des ungelösten Theils der Flüssigkeit erhält man zuerst noch etwas Essigalkohol, und dann einen ölartigen Körper, Metaceton, welchen man durch Schütteln mit Wasser, durch Destilliren und vermittelst Chlorcalcium rein erhält; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, kocht bei 84° , und besteht aus $6C10H1O$.

431. Zerfließlicher Zucker. Erhitzt man Rohr-^{Zerfließlicher Zucker,} zucker bis 160° , so schmilzt er und ändert sich dabei, ohne das man eine höhere Temperatur anzuwenden braucht, ^{Darstellung,} in eine andere Zuckerart um, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, in jedem Verhältniß im Wasser löslich ist, nicht krystallisirt erhalten werden kann, an der Luft zerfließt und die Ebene des polarisir-^{Eigenschaften.} ten Lichtes nicht dreht. Er ist in kochendem Alkohol löslich, aus einer gesättigten Lösung scheidet er sich beim Erkalten als syropsdicke Masse aus; er wird weder durch basisch essigsäures Bleioxyd, noch durch Barytwasser gefällt. Bei dieser Umänderung entweicht kein Wasser, so daß bloß durch die Hitze eine andere Art von Verbindung der Elemente des Rohrzuckers bewirkt wird. Wenn man bloßen Rohrzucker schmilzt, so färbt sich die Masse ein wenig, versetzt man aber den Zucker mit etwas Wasser und steigert die Temperatur in einem Chlorzinkbade rasch bis etwas über 160° , ehe alles zugesetzte Wasser vollständig fortgegangen ist, so erhält man den zerfließlichen Zucker fast ganz farblos. Sehr wahrscheinlich ist es dieselbe Zuckerart, welche entsteht, wenn man eine concentrirte Zuckerlösung lange Zeit bei 100° erhält.

432. Caramel. Erhitzt man den geschmolzenen ^{Caramel,} Zucker bis 210° und ein wenig darüber, so bläht er sich ^{Darstellung.} auf, Wasser entweicht, gemengt mit Spuren von Essigsäure und einer ölartigen Substanz, die wie gebrannter Zucker riecht. Wenn das Aufblähen aufgehört hat, so ist in der Retorte eine schwarze, glänzende Masse zu-

rückgeblieben, die vollständig in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich ist. Versetzt man die concentrirte Lösung derselben mit Alkohol, so löst sich in diesem der etwa beigemengte zerfließliche Zucker nebst einer bitterschmeckenden Substanz auf und der Caramel fällt zu Boden.

Eigenschaften. Er ist geschmacklos wie Gummi, bei 180° getrocknet, besteht er aus 12C 18H 9O; mit Barytwasser giebt er einen selbst in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag. Der Caramel wird im gewöhnlichen Leben zum Braunfärben von Flüssigkeiten häufig angewendet.

Fruchtzucker. 433. **Fruchtzucker.** Kocht man eine Auflösung von Rohrzucker eine Zeitlang mit starken Säuren, z. B.

Darstellung, mit Weinsteinsäure oder Oxalsäure, und zwar nur mit 0,001 vom Gewicht des Rohrzuckers, so ändert sich dieser, ohne dass die Säure dabei eine Verbindung eingeht, in Fruchtzucker um, eine Zuckerart, welche die Ebene

Eigenschaften. des polarisirten Lichts links dreht, und abgedampft, nicht krystallisirt; im Wasserbade lange Zeit erhitzt, besteht sie aus 12C 24H 12O; in absolutem Alkohol ist sie unlöslich, in Wasser in jedem Verhältniß löslich. Auch bei der gewöhnlichen Temperatur ändern die Säuren den Rohrzucker in diese Zuckerart um, Schwefelsäure z. B., und diese besonders sehr rasch, wenn man die Temperatur bis etwa 80° steigert. Essigsäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur diese Umänderung nicht, wenigstens nicht in kurzer Zeit, dagegen bei erhöhter, Kohlensäure weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter. Lässt man eine Zuckerlösung eine Zeitlang stehen, so wird sie sauer und nach mehreren Monaten enthält sie fast nur diese Zuckerart. Auch im rohen Rohrzucker ist diese Zuckerart mehr oder weniger enthalten, indem sie sich aus Rohrzucker gebildet hat. Dieses Verhalten ist für die Darstellung des Rohrzuckers von grosser Wichtigkeit. Um den Fruchtzucker ganz rein und farblos zu erhalten, entfernt man die angewandte Säure, z. B. die Schwefelsäure durch kohlen-saures Bleioxyd. Dieselbe Veränderung erleidet Rohrzucker, wenn man eine

Er
kommt im
Rohrzucker,

Auflösung desselben mit Hefe oder mit der von der Hefe abfiltrirten Flüssigkeit versetzt. Der Fruchtzucker ist gewöhnlich in den süß schmeckenden Früchten vorhanden; ob er in einigen, z. B. in den Weinbeeren, welche in nördlichen Gegenden cultivirt werden, die einzige Ursache ihres süßen Geschmacks sei, ist noch näher zu untersuchen. Er kommt in den Früchten stets mit starken Säuren vor, bei deren Gegenwart Rohrzucker nicht bestehen kann; auch findet er sich in dem flüssigen Theil des Honigs.

in
süßen Früchten
vor.

434. Stärkezucker (Traubenzucker). Kocht man 100 Th. Stärke mit 400 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure 36—40 oder mit 10 Th. Schwefelsäure 7—8 Stunden, indem man das verdampfende Wasser durch neues ersetzt, so ändert sich die Stärke vollständig in Stärkezucker um. Die Säure nimmt man mit kohlensaurer Kalkerde weg und dampft die filtrirte Flüssigkeit bis zu einem spec. Gew. von 1,32 ein, nach mehreren Tagen krystallisirt der Zucker in kleinen nicht bestimmbaren Krystallen heraus. Die Schwefelsäure ist bei dieser Umänderung stets in der Flüssigkeit unverbunden enthalten, die Stärke bildet zuerst Kleister, dann Dextrin und darauf Stärkezucker. Die Operation gelingt am besten, wenn man die Stärke mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und diesen in einem dünnen Strahl in das mit der Säure versetzte Wasser, welches fortwährend im Kochen erhalten wird, hineinfließen läßt. Rein erhält man diesen Zucker, wenn man Krystalle desselben in kochendem Alkohol auflöst, ein Theil des beigemengten Dextrins bleibt ungelöst zurück und aus der filtrirten heißen Auflösung scheidet sich der größte Theil des aufgelösten Zuckers mit einem andern Theil Dextrin als syrupsdicke Flüssigkeit aus. Läßt man den Alkohol sehr langsam verdampfen, so erhält man eine Kruste farbloser Krystalle, welche nach einer Richtung leicht spaltbar sind, deren krumme Flächen eine genaue Bestimmung jedoch nicht zulassen. Läßt man die alko-

Stärkezucker
(Traubenzucker).

Darstellung
aus Stärke.

holische Auflösung an der Luft rascher verdampfen, so erhält man kleinere Krystalle derselben Art. Diese sind in jedem Verhältniß in kochendem, sehr leicht in kaltem Wasser und in 60 Th. siedenden wasserfreien Alkohols löslich; der Stärkezucker krystallisirt aus einer wässerigen Auflösung, wenn diese 75 p. C. davon enthält, bei welchem Gehalt ihr spec. Gew. 1,32 beträgt, heraus. Die Krystalle bestehen aus $12C28H14O$, sie schmelzen bei ungefähr 100° ; geschieht das Schmelzen in einem verschlossenen Gefäß, so krystallisirt die Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder, an der Luft geschmolzen, verlieren sie 9 p. C., also 2 Atome Wasser, und hinterlassen eine klebrige Flüssigkeit, welche der Luft ausgesetzt, nach und nach wieder Wasser anzieht, und sich damit wieder zu der krystallisirten Verbindung verbindet, stärker erhitzt, geben sie mehr Wasser ab und erleiden zuletzt eine ähnliche Veränderung wie der Rohrzucker, so daß Caramel gebildet wird. Der käufliche Zucker, welcher Dextrin enthält, schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur.

Kommt im
Honig und in
Früchten vor,

Die körnige Masse, welche sich aus dem Honig absetzt und die weissen süßen Körner der getrockneten Weinbeeren (Rosinen), der weisse dicke Ueberzug der Feigen und mancher Pflaumen besteht aus dieser Zuckerart. Aus den Trauben erhält man sie, wenn man den ausgepressten Saft derselben mit Kreide sättigt, die filtrirte Flüssigkeit mit Eiweiß aufkocht, abschäumt, bis 1,4 spec. Gew. eindampft und hinstellt; nach einigen Wochen krystallisirt der Zucker heraus, der ungefähr $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Saftes beträgt.

bildet sich
aus
Fruchtzucker.

Dampft man die vermittelst Säuren bereitete Auflösung von Fruchtzucker bis zur Syrupsconsistenz ein und läßt sie längere Zeit hindurch stehen, so sondert sich aus derselben Stärkezucker aus; selbst aber nach einem Jahre ist die ganze Menge des Fruchtzuckers noch nicht in Stärkezucker umgeändert. Untersucht man das Drehungsvermögen der Flüssigkeit vor und nach dem Aussondern des Stärkezuckers, so hat sich dieses so ver-

ändert, als wenn ein Theil des Fruchtzuckers sich in Stärkezucker umgeändert hätte. Hieraus scheint zu folgen, daß durch die Kraft, vermöge welcher sich Krystalle von Traubenzucker bilden, der Fruchtzucker in diesen umgeändert werde. Durch längeres Kochen einer Fruchtzuckerlösung mit Säuren kann man den Fruchtzucker nicht in Traubenzucker umändern. Ob Fruchtzucker oder Stärkezucker in sauren gährungsfähigen Früchten und Pflanzensäften enthalten sei, oder ob der Fruchtzucker beim Eintrocknen der Früchte oder Eindampfen der Säfte sich erst in Traubenzucker umändere, muß durch weitere Versuche entschieden werden.

435. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure Stärke, Gummi, reine Holzfaser (Leinwand, Papier), Inulin oder Stärkezucker in kleinen Mengen nach und nach hinzu, so lösen sich diese Substanzen darin auf, ohne die Säure zu färben. Verdünnt man die schleimige Masse, welche man erhält, wenn man zu 3 Th. Schwefelsäure 2 Th. Leinwand hinzugesetzt hat, mit Wasser, und nimmt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt weg, so ist in der Flüssigkeit Dextrin, in welches sich die Holzfaser umgeändert hat, enthalten, und eine geringe Menge einer Verbindung von Schwefelsäure, welche nicht durch Baryterde gefällt wird. Kocht man die mit Wasser versetzte schleimige Masse einige Stunden, und nimmt darauf die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt weg, so enthält die filtrirte Flüssigkeit kein Dextrin, sondern nur Stärkezucker; sie krystallisirt nun, bis zur Syrupconsistenz abgedampft, nach einiger Zeit vollständig; das Gewicht des erhaltenen Zuckers beträgt mehr, als das der angewandten Leinwand.

Kocht man Milchzucker, Inulin und Gummi mit 4 Th. Wasser und 2 p. C. ihres Gewichts Schwefelsäure einige Stunden lang, so findet gleichfalls eine Bildung von Stärkezucker statt; Inulin ändert sich sehr schnell darin um; eine vollständige Umänderung der andern ist jedoch schwer zu bewirken.

Umänderung
der Holzfaser

in Dextrin

und darauf
in Stärke-
zucker,

von Milch-
zucker,
Inulin und
Gummi
in
Stärkezucker.

beigemengte große Menge Dextrin mag wohl die Ursache sein, weshalb man beim Ausziehen des Gemenges mit Alkohol so schwer krystallisierbaren Zucker erhält. — Die Umänderung des Amylons in Zucker vermittelt Diastase ist von großer Wichtigkeit, weil auf der Bildung desselben die Theorie für Darstellung des Biers, Branntweins und anderer spirituösen Getränke und Substanzen, welche Amylon enthalten, beruht.

Glucinsäure.

Darstellung.

439. Glucinsäure. Setzt man zu einer wässrigen Stärke-zuckerlösung gelöschten Kalk hinzu, so löst sich ungefähr $\frac{1}{2}$ vom Gewicht des Kalks auf; im Anfang reagirt die Flüssigkeit alkalisch, nachher neutral, und der Kalk wird durch Kohlensäure nicht mehr daraus ausgeschieden, indem sich der Zucker in eine Säure umgeändert hat, welche mit allen Basen lösliche Salze bildet, nur mit Bleioxyd eine unlösliche basische Verbindung, $2\text{Pb} + 8\text{C}10\text{H}5\text{O}$, aus der man durch Schwefel-

Eigenschaften.

wasserstoff die Säure rein erhält. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unter der Glocke der Luftpumpe abgedampft, giebt sie einen Rückstand, der wie Gerbsäure aussieht, über 100° erhitzt, zerlegt sie sich, an der Luft zieht sie kein Wasser an. Das Kalkerdesalz besteht aus $\text{Ca} + 2 \cdot (8\text{C}10\text{H}5\text{O}) + \text{H}$; durch Kohlensäure wird es in saure glucinsäure und kohlen-saure Kalkerde zerlegt. Dasselbe saure Salz bildet sich, wenn man die Säure durch kohlen-saure Kalkerde sättigt. Auch durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohr-zucker und Frucht-zucker bildet sich diese Säure.

Apoglu-cin-säure,

Darstellung,

440. Apoglu-cin-säure. Die wässrige Lösung der Glucinsäure färbt sich beim Sieden an der Luft braun, indem sich Apoglu-cin-säure bildet. Um diese von der Glucinsäure zu trennen, versetzt man beide mit kohlen-saurer Kalkerde, es bilden sich dann saure Salze, die man durch Alkohol trennt, worin der saure apoglu-cin-säure Kalk unlöslich, der glucinsäure aber löslich ist. Durch Fällen mit essig-saurem Bleioxyd und Zersetzung des apoglu-cin-säuren Bleioxyds vermittelt Schwefelwasser-

stoff erhält man die Apoglucinsäure rein. Sie zieht **Eigenschaften.** keine Feuchtigkeit aus der Luft an, ist schön braun, löst sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol auf; das Bleisalz, bei 138° getrocknet, besteht aus $Pb + 18C.18H.8O$, die Säure selbst, bei 120° getrocknet, aus $18C.22H.10O$.

Die Glucinsäure bildet sich, indem 2 Atome Zucker sich in 3 Atome Säure und 13 Atome Wasser umändern, die Apoglucinsäure auf eine verwickeltere Weise, indem der Sauerstoff der Luft zersetzend einwirkt. Beide Säuren gehören zu den zusammengesetzten und sind unstreitig mehrbasig.

441. Milchzucker. Bisher hat man den Milch- **Milchzucker.** zucker nur in der Milch, und zwar in der Milch von **Vorkommen** allen Säugethieren, gefunden. Man erhält ihn, wenn **und** man die Molken zur Syrupsdicke eindampft und hinstellt, **Darstellung.** in Krystallkrusten (in solchen Krusten kommt er im Handel vor). Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren erhält man ihn rein; er bildet alsdann harte, farblose Krystalle, welche geruchlos sind, **Eigenschaften.** schwach süß schmecken, und ein spec. Gew. von 1,543 haben. Er ist in 3 Theilen kochendem und 6 Theilen kaltem Wasser löslich; in Alkohol ist er unlöslich. Erhitzt, schmilzt er; zuerst giebt er Wasser ab, steigert man die Temperatur, so wird er bräunlich und ändert sich in einen Körper um, welcher nicht mehr süß schmeckt, leicht löslich in Wasser ist, und durch Weingeist aus seiner wässerigen Auflösung gefällt wird. Mit Salpetersäure erwärmt, giebt er Schleimsäure und Oxalsäure. Die Krystalle des Milchzuckers bestehen aus $12C.24H.12O$.

442. Milchsäure. Sie bildet sich aus den Zucker- **Milchsäure.** arten, indem die Bestandtheile derselben sich auf eine andere Weise verbinden, welches besonders durch den Käsestoff und ähnliche in den Pflanzensäften vorkommende Substanzen bewirkt wird. Sie findet sich daher in sehr **Vorkommen.** vielen thierischen Flüssigkeiten, meistens an Basen ge-

bunden, zuweilen frei, und bildet sich in allen Flüssigkeiten, die man aus Pflanzen erhält, welche entweder schon fertig gebildeten Zucker oder Substanzen, die sich in Zucker umändern, wie Stärke, und außerdem käsestoffähnliche Körper enthalten. Sie bildet sich daher, wenn man Reis oder Waizenmehl oder gekochte Bohnen mit Wasser gähren läßt, ferner ist sie in den sogenannten Gährungsmitteln (künstliche Hefen), im gegohrnen Runkelrübensaft, im Saft des Sauerkohls, in der sauren Lohbrühe und andern Flüssigkeiten dieser Art enthalten.

Darstellung
aus
Milchsucker.

Die Milchsäure erhält man am bequemsten, wenn man in 10 Theilen Milch 1 Theil Milchsucker auflöst, und diese Flüssigkeit so lange bei einer Temperatur von ungefähr 20° hinstellt, bis sie sauer geworden ist; man sättigt sie dann mit zweifach kohlenurem Natron ab, läßt sie darauf stehen, bis sie wieder stark sauer wird, was ungefähr nach einem Tage Statt findet, sättigt sie wieder mit kohlenurem Natron ab, und wiederholt diese Operation so lange, bis sich keine Milchsäure mehr bildet; um den Käsestoff vollständig zu coaguliren, kann man etwas Essigsäure zusetzen und die Flüssigkeit kochen, man vermengt sie darauf mit Kohlenpulver, filtrirt sie, dampft sie ein und versetzt die concentrirte Flüssigkeit mit Alkohol, worin sich das milchsaure Natron auflöst; diese Auflösung versetzt man mit Schwefelsäure, worauf sich schwefelsaures Natron, das in Alkohol unlöslich ist, ausscheidet. Die filtrirte Auflösung sättigt man mit Zinkoxyd, worauf milchsaures Zinkoxyd, welches in 70 Theilen kalten Wassers löslich ist, sich krystallinisch ausscheidet, durch Abdampfen der Auflösung kann man noch etwas von diesem Salz gewinnen. Aus der andern vorher angeführten Flüssigkeit erhält man milchsaures Zinkoxyd, wenn man sie bis zur Syrupsdicke eindampft und mit Alkohol auszieht, welcher die Milchsäure auflöst; die alkoholische Flüssigkeit dampft man ab, löst den Rückstand in Wasser auf und sättigt die Auflösung mit kohlenurem Zinkoxyd. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren

erhält man das milchsaure Zinkoxyd rein. Die Auflösung des reinen Salzes versetzt man mit einer Auflösung von Baryterde im Ueberschufs. Das ausgeschiedene Zinkoxydhydrat trennt man durch Filtration und die milchsaure Baryterde zersetzt man vorsichtig mit Schwefelsäure; nachdem man die schwefelsaure Baryterde durch Filtration getrennt hat, dampft man die wässerige Auflösung zuerst über freiem Feuer, und dann im Wasserbade ein und stellt sie zuletzt unter die Glocke der **Eigenschaften.** Luftpumpe; man erhält die Milchsäure alsdann als eine farblose syrupsdicke Flüssigkeit von 1,215 spec. Gew., die sich in jedem Verhältniß in Alkohol und Wasser auflöst; sie ist geruchlos und schmeckt intensiv sauer. ‘

Erhitzt, zersetzt sie sich, brennbare Gasarten entwickeln sich, Kohle bleibt zurück und eine feste Masse verdichtet sich in den kälteren Theilen des Apparats. Prefst man diese zwischen Löschpapier, löst sie in kochendem Alkohol auf und läßt die Auflösung erkalten, so sondern sich daraus beim Erkalten schöne und bestimmbare Krystalle aus, welche geruchlos sind und sauer schmecken. Erhitzt, schmelzen sie bei 107°, beim Erkalten krystallisirt die Flüssigkeit, bei 252° destillirt sie über, und zwar ohne Rückstand, wenn man vorsichtig verfährt. Diese Substanz löst sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser auf, aus der wässerigen Auflösung erhält man jedoch keine Krystalle wieder, sondern nur die gewöhnliche Milchsäure; verbindet man sie mit Basen, so erhält man die gewöhnlichen milchsauren Salze.

**Sublimirte
Milchsäure.**

Die vom Wasser so viel als möglich befreite Säure besteht aus $6C12H6O$, wenn sie an eine Basis gebunden wird und alles Wasser aus dem Salze entfernt worden ist, aus $6C10H5O$, und die sublimirte Säure aus $6C8H4O$. Die Umänderung des Milchzuckers, $12C24H12O$, in Milchsäure beruht also nur auf einer andern Verbindung derselben Elemente, welche durch den Käsestoff bewirkt wird. Ist der Käsestoff an Milchsäure gebunden, so ist er nicht mehr wirksam, es ist daher nothwendig

**Zusammensetzung beider
Milchsäuren.**

dafs ihm die Säure durch kohlenaures Natron entzogen wird; nicht allein der in der Milch enthaltene Milchsucker wird auf die angeführte Weise vollständig in Milchsäure umgeändert, sondern auch ausserdem eine bedeutend gröfsere Menge; diese Umänderung von Milchsucker findet unstreitig so lange Statt, bis der Käsestoff selbst zersetzt ist.

Salze der
Milchsäure.

Die Milchsäure hat mit der Aepfelsäure einige Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber leicht davon durch die Löslichkeit ihres Bleioxydsalzes; von der Essigsäure ist sie schon dadurch, dafs sie nicht flüchtig ist, durchaus verschieden. Die reine milchsäure Kalkerde, $\text{Ca}\bar{\text{L}} + 5\bar{\text{H}}$, welche in den Krähenaugen (*mox vomica*) enthalten ist, die milchsäure Magnesia, $\text{Mg}\bar{\text{L}} + 3\bar{\text{H}}$, das milchsäure Kupferoxyd, $\text{Cu}\bar{\text{L}} + \bar{\text{H}}$, Zinkoxyd, $\text{Zn}\bar{\text{L}} + 2\bar{\text{H}}$, Manganoxydul, $\text{Mn}\bar{\text{L}} + 4\bar{\text{H}}$, und Eisenoxydul kann man in Krystallen erhalten; die des Kupfersalzes sind bestimmbar. Das Barytsalz und Bleisalz erhält man beim Eintrocknen als eine gummiartige Masse, welche nicht zerfließt. Das Bleisalz ist in Alkohol löslich; das Kali- und Natronsalz zerfließen und sind in Alkohol löslich; das Ammoniaksalz ist zerfließlich. Das Zinksalz kann man bis 245° erhitzen, ohne dafs die Säure sich zersetzt. Keines der milchsäuren Salze giebt so viel Wasser ab, dafs man berechtigt wäre, darin die sublimirte Säure anzunehmen.

Mannit.
Vorkommen,

443. Mannit. Der Mannit ist in der Flüssigkeit, welche aus den Manna-Eschen und den Nadeln des Lerchenbaumes ausfließt, enthalten. An der Luft verdampft das Wasser derselben und der Rückstand wird unter dem Namen Manna in den Handel gebracht. Die Selleriewurzel enthält davon an 7 p. C.; zieht man den eingedampften Saft derselben mit Alkohol aus, so krystallisirt Mannit beim Erkalten der Auflösung in farblosen, durchsichtigen Nadeln. Aus dem Saft der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und Spargel kann man ihn nur erhalten, wenn man den Saft vorher gähren läßt, um den

darin enthaltenen Zucker zu zersetzen; vielleicht hindert dieser die Trennung des Mannits, doch kann sich auch letzterer bei der Gährung aus dem Zucker selbst gebildet haben, denn in dem Traubenzucker, welcher aus Stärke mittelst Schwefelsäure dargestellt wird, hat man, wenn auch nur sehr wenig, Mannit gefunden. Am leichtesten erhält man ihn rein aus der Manna (*Manna canelata*, welche davon 60 p. C. enthält), wenn man sie mit kochendem Alkohol auszieht; beim Erkalten der Auflösung sondert er sich, da er in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich ist, in Nadeln aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren reinigt. Er ist in 5 Theilen kaltem und sehr leicht in heissem Wasser löslich, aus der wässerigen Auflösung erhält man ihn in farblosen, durchsichtigen, bestimmbaren Krystallen. Etwas über 100° erhitzt, schmilzt er, beim Erkalten erstarrt er zu einer krystallinischen Masse, Wasser giebt er dabei nicht ab, stärker erhitzt, zersetzt er sich. Mit verdünnten Säuren behandelt giebt er keinen Traubenzucker, und mit Ferment versetzt, geht er nicht in Gährung über; mit Salpetersäure oxydirt giebt er Zucker- und Oxalsäure. Er besteht sehr nahe aus $6C_{14}H_{6}O$; seine wässerige Auflösung löst Bleioxyd auf, doch hat man noch keine Verbindung desselben mit einer Basis oder einem andern Körper darstellen können, woraus man die Zusammensetzung eines Atoms Mannit hätte bestimmen können. Bildet er sich in der That aus dem Rohrzucker, so muß dieser Wasserstoff aufnehmen oder Kohlenstoff und Sauerstoff abgeben.

444. Pectin. Kocht man den Saft verschiedener Pflanzen, besonders den Saft der Wurzeln von Mohrrüben, Steckrüben oder den von Früchten z. B. von Kirschen, Pflaumen, Aepfeln u. a. eine Zeit lang, bis alles Eiweiß coagulirt ist, und versetzt ihn darauf mit Alkohol, so scheidet sich ein gallertartiger Körper, Pectin, aus, welchen man durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen durch Alkohol von beigemengtem Zucker und Säuren rein erhält. Es ist

Darstellung,

Eigenschaften.

Pectin.

Vorkommen,

Darstellung,

Eigenschaften. weiß, nicht krystallisirbar, unlöslich in Alkohol, mit Wasser bildet es eine gelatinöse Flüssigkeit. Versetzt man eine Auflösung desselben mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd, so erhält man sogleich keinen Niederschlag, nach einigen Tagen fällt eine Bleiverbindung nieder. Kocht man die überstehende Flüssigkeit, so erhält man mit essigsaurem Bleioxyd sogleich einen Niederschlag, und läßt man diese Flüssigkeit einige Tage stehen und versetzt sie von Neuem mit einem Bleisalz, so erhält man wieder einen Niederschlag. Der erste Niederschlag enthält weniger Bleioxyd als der zweite und dieser weniger als der dritte, so dafs also das Pectin in Berührung mit Wasser sich in einen Körper umändert, welcher sich mit Basen verbindet und der, je länger die Berührung Statt findet, eine um so gröfsere Menge Basis sättigt, bis man zuletzt eine bestimmte Verbindung, $Pb + 24C 34H 22O$, erhält. Kocht man Pectin lange Zeit mit Wasser und fällt es mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag, der noch mehr Bleioxyd enthält, $2Pb + 24C 34H 22O$. Diese Verbindungen enthalten keinen Kalk, während das Pectin selbst beim Verbrennen eine kalkhaltige Asche zurückläßt, vielleicht von beigemengtem pectinsaurem Kalk herrührend.

Kocht man Pectin mit kohlen-saurem Kalk oder Baryt, so erhält man lösliche Pectinsalze, aus welchen man, wenn man die Basis mit einer Säure fällt, das Pectin unverändert erhalten kann.

Pectinsäure. 445. Behandelt man dagegen eine Pectinlösung mit Kalkwasser im Ueberschufs, so scheidet sich die Verbindung einer neuen Säure mit Kalkerde, die in Wasser unlöslich ist, aus. Aufser dieser Säure bildet sich kein Nebenprodukt. Verbindet man diese Säure mit Silberoxyd, so findet man sie aus $24C 34H 22O$ zusammengesetzt; dieselbe Zusammensetzung hat sie, an Bleioxyd gebunden. Stellt man dieselben Versuche über das Verhalten dieser Säure gegen essigsaures Bleioxyd, wie mit dem Pectin, an, so findet man, dafs die Sättigungscapacität derselben sich

auf dieselbe Weise vermehren läßt. Die Säure erhält man am leichtesten, wenn man die Substanzen, worin sie enthalten ist, ausprefst, mit Wasser abwäscht und dann mit Wasser und so viel verdünnter Kalilösung, als zur Sättigung der Säure nothwendig ist, kocht und die Auflösung mit Salzsäure fällt. Aus den Steckrüben erhält man sie am reinsten. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in kochendem etwas löslich. Die Auflösung gelatinirt nicht beim Erkalten, welches aber durch einen Zusatz von 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. Sie ist eine schwache Säure, treibt jedoch die Kohlensäure aus. Das pectinsaure Kali erhält man durch Abdampfen der Auflösung als eine gummiähnliche Masse; in Wasser löst es sich wieder auf. Wird eine Auflösung desselben mit löslichen Salzen versetzt, so scheidet es sich gallertartig aus. Ebenso verhält sich das Ammoniaksalz. Die Salze der Erdarten und meisten andern Metalloxyde bringen gelatinöse Niederschläge in der Auflösung des Kalisalzes hervor.

446. Versetzt man Pectinsäure mit einem schwachen Ueberschuß von Kali und kocht die verdünnte Auflösung eine Zeitlang, so scheidet sich beim Zusatz einer Säure, z. B. von Essigsäure, keine Pectinsäure mehr aus; es hat sich eine neue sehr starke Säure gebildet, welche man, wenn man die neutralisirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, an Bleioxyd gebunden, womit sie niederfällt, erhalten kann. Das metapectinsaure Bleioxyd besteht aus $5\text{Pb} + 24\text{C} 34\text{H} 22\text{O}$. Durch Schwefelwasserstoff kann man sie vom Bleioxyd trennen: sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, diluquesirend, löslich in Alkohol, nicht flüchtig, schmeckt stark sauer und hat große Verwandtschaft zu Basen; mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde verbindet sie sich zu löslichen Salzen. Kocht man Pectinsäure so lange mit verdünnter Schwefelsäure,

Eigenschaften.

Metapectin-
säure.

Darstellung,

Eigenschaften.

bis sie sich aufgelöst hat, so ändert sie sich gleichfalls in diese Säure um.

Das Pectin, indem es sich in Metapectinsäure umändert, bietet also dieselbe Erscheinung dar, wie der Milchzucker, der sich in Milchsäure verwandelt.

Da weder Pectin noch Pectinsäure krystallisirte Verbindungen geben und die Quantität Basis, welche sie sättigen, nach Umständen verschieden, es also sehr schwierig ist, sie rein zu erhalten, so ist es nicht auffallend, wenn verschiedene Chemiker verschiedene Resultate erhalten haben. Nach einer Reihe anderer gründlicher Untersuchungen besteht die Pectinsäure aus $12C\ 16H\ 10O$.

Pflanzen-
schleim.
Darstellung,
Eigenschaften,
Vorkommen,

447. Pflanzenschleim. Uebergießt man Quittenkerne oder Leinsaamen mit kaltem Wasser, so platzen die Zellen der Oberfläche, und der Inhalt derselben quillt mit dem Wasser zu einer schleimigen Masse auf, welche im Wasserbade zu einer weissen, durchscheinenden Substanz, Pflanzenschleim, die geruch- und geschmacklos ist, eintrocknet, und mit Wasser übergossen, wieder damit aufquillt. Der Pflanzenschleim kommt nicht selten in den Pflanzen vor; in den Knollen von mehreren Orchisarten (Salep) ist Pflanzenschleim in großer Menge enthalten, und Gummi Traganth besteht hauptsächlich daraus. Auch die Wurzeln von Symphytum und Althaea enthalten viel Schleim und die gallertartige Masse, die man durch Auskochen von Fucus crispus erhält, Carrageen, ist Pflanzenschleim. Der Quitten-, Carrageen- und Althäaschleim besteht aus $12C\ 16H\ 10O$ und die Eigenschaften des Schleims sind so mit denen des Pectins übereinstimmend, dafs er unstreitig identisch damit ist. Die Verschiedenheiten, welche er von dem Pectin zeigt, rühren unstreitig nur von beigemengten Salzen und einer kleinen Quantität Kalkerde her, die mit Pectinsäure verbunden ist. Man erhält also Pectinsäure oder pectinsaures Salz, wenn man ein Decoct der Wurzeln von Symphytum oder Althaea mit Kali kocht und mit einer Säure oder einem Salze versetzt.

er
ist identisch
mit
Pectin.

Die Pflanzenschleime nebst dem Pectin sind von den zur Gruppe des Zuckers gehörenden Substanzen nur durch den Wasserstoff verschieden, denn wenn man 4H von 1 At. Stärke oder Gummi abzieht, so erhält man die Zusammensetzung eines Atoms jener Substanz. Die große Verbreitung derselben und die Art, wie sie mit jenen Substanzen vorkommen, macht es wahrscheinlich, daß sie in einem nahen Zusammenhang mit ihnen stehen, wahrscheinlich aus ihnen entstanden sind. Durch Kochen mit Schwefelsäure können sie natürlich nicht in Zucker umgeändert werden, da sie Wasserstoff und Sauerstoff nicht im Verhältniß, um Wasser zu bilden, enthalten. Mit Salpetersäure geben sie, wie das Gummi, Schleimsäure und Oxalsäure.

Die Pflanzenschleime wendet man viel in der Arzneikunde an und das Gelatiniren des Pectins benutzt man zur Bereitung des Gelées, indem man den ausgepressten, eingekochten Saft unserer wohlschmeckenden Früchte mit Zucker versetzt und dadurch eine Gallerte erhält.

Einwirkung der Säuren auf die Substanzen dieser Gruppe.

448. Dieselben Erscheinungen, welche der Frucht- oder Stärkezucker darbieten, wenn sie durch Säuren, die keinen Sauerstoff abgeben, verändert werden, beobachtet man bei den andern Substanzen dieser Gruppe, da sie, ehe weitere Producte sich bilden, stets erst in diese Zuckerarten umgeändert werden.

Beide Zuckerarten erleiden ähnliche Veränderungen, der Traubenzucker jedoch muß länger und bei erhöhterer Temperatur der Einwirkung der Säuren, ausgesetzt werden, als der Fruchtzucker, mithin auch als der Rohrzucker. Am gründlichsten ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rohrzucker studirt worden.

449. Erhitzt man Zucker und verdünnte Schwefelsäure, etwa 100 Th. Zucker in 300 Th. Wasser gelöst und mit

Ulmin
und

Ulminsäure. 30 Th. Schwefelsäure versetzt, indem man die Retorte und Vorlage luftleer macht, so färbt sich, wenn ein großer Theil des Wassers abgedampft ist, die Flüssigkeit rothbraun, aber sie bleibt hell und durchsichtig und es scheidet sich nichts aus ihr aus. Die Flüssigkeit enthält Fruchtzucker, Glucinsäure, deren Menge um so größer ist, je länger die Schwefelsäure auf den Zucker gewirkt hat, und einen braunfärbenden Körper in geringer Menge, Apoglucinsäure. Füllt man die Destillationsgefäße mit einer Gasart, Wasserstoff- oder Kohlensäuregas, damit freier Sauerstoff keine Einwirkung ausüben kann, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erhitzen braun und noch vor der Siedehitze setzen sich bräunliche Flocken ab, die aus einem Gemenge von zwei Substanzen, Ulmin und Ulminsäure, bestehen, welche sich mittelst Kali, mit dem die Ulminsäure ein in Wasser lösliches Salz bildet, von einander trennen lassen. Die blutrothe Lösung des ulminsauren Kali's zerlegt man durch eine Säure; die Ulminsäure scheidet sich dann als eine bräunliche Gallerte aus, die in saurem Wasser unlöslich, in reinem aber löslich ist. Das ulminsaure Ammoniak erhält man, wenn man die Auflösung des Ulmins in Ammoniak so lange abdampft, bis sie neutral ist. Fällt man damit salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, so erhält man unlösliche braune Doppelsalze. Das Silberdoppelsalz, bei 140° getrocknet, besteht aus $(\text{NH}^3 \text{H} + 40\text{C} 28\text{H} 12\text{O}) + (\text{Ag} + 40\text{C} 28\text{H} 12\text{O})$. Das Ulmin, bei 140° getrocknet, besteht aus 40C 32H 14O, die Ulminsäure, bei 195° getrocknet, aus 40C 28H 12O. Ulminsäure, längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, ändert sich in Ulmin um.

Trennung
beider von
einander.

Eigenschaften
der
Ulminsäure.

Bei der Bildung dieser braunen Substanzen entsteht zugleich Ameisensäure, welche mit dem Wasser in die Vorlage übergeht und zugleich dieselbe eigenthümlich riechende Substanz, welche sich beim starken Erhitzen des Zuckers bildet. Ein Theil des Zuckers hat dem andern Sauerstoff entzogen, um Ameisensäure zu bilden, und deshwegen enthalten die braunen Verbindungen, 4H

mehr, als nöthig ist, damit Wasserstoff und Sauerstoff derselben Wasser bilden.

Bei der höheren Temperatur, wobei die Flüssigkeit unter dem Luftdruck kocht, bilden sich demnach die braunen Substanzen, während bei der niedrigeren Temperatur, wobei die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume kocht, sich Glucinsäure bildet.

450. Kocht man die säurehaltige Zuckerlösung längere Zeit beim Zutritt der Luft, so wird Sauerstoff aufgenommen und die braunen Substanzen ändern sich in schwarze um. Dasselbe findet auch Statt, wenn die braunen Substanzen für sich mit Schwefelsäure stark gekocht werden. Sehr schwer ist es aber, diese Umänderung vollständig zu bewirken; am besten gelingt es mit stärkeren Säuren. Durch Alkalien trennt man diese in einen indifferenten Körper, Humin, und in eine Säure, Huminsäure. Diese besteht aus $40C24H12O$ und das Humin aus $40C30H15O$.

Humin
und
Huminsäure.
Darstellung,

Zusammen-
setzung,
Eigenschaften
derselben.

Uebergießt man Humin und Huminsäure mit concentrirter Kalilösung, so erhält man eine Auflösung von blutrother Farbe; erhitzt man dieselbe bis nahe zum Rothglühen, löst das Product in Wasser auf und fällt es durch Schwefelsäure, so erhält man eine schwarze Substanz, welche, bei 145° getrocknet, aus $34C26H9O$ besteht. Diese Verbindung erhält man auch durch lange Einwirkung kochender concentrirter Salzsäure auf die braunen Substanzen, wobei zugleich Ameisensäure sich bildet. Steigert man die Temperatur bis zur Rothgluth, so ändert sich die ganze Substanz in einen in Alkali unlöslichen schwarzen Körper um, welcher aus $34C20H6O$ besteht, und wenn man das Erhitzen noch weiter fortsetzt, so besteht der schwarze Körper aus $34C14H3O$, wobei Wasserstoff sich entwickelt und Kohlensäure, die mit dem Kali sich verbindet, sich bildet. Vielleicht würde bei fortgesetzter Einwirkung des Kali's blofs Kohlensäure mit Kali verbunden zurückbleiben, indem Wasserstoff entweicht.

Aehnliche Producte, wie mit den Säuren, erhält man unstreitig, wenn man die verschiedenen Substanzen die-

ser Gruppe der Einwirkung des Kali's bei steigender Temperatur aussetzt; durch Erhitzen der Holzfaser mit Kali hat man ganz ähnliche Producte dargestellt, indem man dabei analoge Erscheinungen beobachtete. Die Glucinsäure ist schon früher erwähnt; eine Säure, die sich bildet, wenn man concentrirte kochende Lösung von Barythydrat mit schmelzendem Traubenzucker mengt, gehört auch hierher. Aus der Auflösung des Barytsalzes scheidet sich durch Zusatz von Salzsäure die Säure als flockiger schwarzer Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist; sie besteht aus $24C24H10O$.

Aus den bisherigen Untersuchungen über Zersetzung vegetabilischer Substanzen beim Ausschluss der Luft im Boden geht hervor, daß dieselben braunen Substanzen sich bilden, welche, wenn der Boden der Luft ausgesetzt wird, sich in die schwarzen umändern. Da die Bildung dieser Substanzen mit der Verwesung und Ernährung der Pflanzen im nahen Zusammenhange steht, so können diese Prozesse erst in demjenigen Theile erwähnt werden, worin die chemischen Prozesse des vegetabilischen Organismus abgehandelt werden.

Zuckersäure.

Darstellung,

451. Zuckersäure. Läßt man Salpetersäure haltend auf die Substanzen dieser Gruppe einwirken, so bildet sich Oxalsäure; wendet man sie verdünnt an und verhütet ein zu starkes Erwärmen, so bildet sich vor der Oxalsäure zuerst eine andere Säure, Zuckersäure. Mit Zucker kann man diese am leichtesten erhalten, wenn man 1 Th. Rohrzucker mit 2 Th. sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt. Wenn keine Einwirkung mehr Statt findet, neutralisirt man die Flüssigkeit mit kohlen-saurer Kalkerde und fällt die durch Filtration vom oxalsauren Kalk getrennte Auflösung mit essigsauerm Bleioxyd. Das niedergefallene, ausgewaschene zuckersaure Bleioxyd zerlegt man mit Schwefelwasserstoff und theilt die filtrirte Lösung in zwei gleiche Theile; den einen sättigt man mit kohlen-sauerm Kali, setzt ihn zum andern hinzu und erhält nach dem Abdampfen zur Krystallisation beim Er-

kalten saures zuckersaures Kali in Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Die Auflösung dieser Krystalle wird mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, das Bleisalz zerlegt man mit Schwefelwasserstoff und erhält so eine Auflösung der reinen Säure. Kalk-, Baryt- und Silberoxydsalze werden nicht durch sie gefällt. Versetzt man mit der Säure Silbersalze, fügt dann Ammoniak hinzu und erwärmt sie, so überzieht sich die Fläche des Gefäßes mit metallisch glänzendem Silber. Mit einem Alkali im Ueberschufs versetzt und erwärmt, bräunt sich die Auflösung der Säure; mit Salpetersäure giebt sie Oxalsäure und Kohlensäure. Das saure Kali- und Ammoniak-salz sind in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem ziemlich leicht löslich, letzteres in 4 Theilen. Das neutrale Natron- und Ammoniaksalz hat man nicht krystallisirt erhalten, das Zinksalz scheidet sich beim Auflösen des Zinks in der Säure, wobei Wasserstoff sich entwickelt, krystallinisch aus, wenn die Säure anfängt, sich zu sättigen. Mit Bleioxyd liefert sie mehrere Verbindungen; sie scheint eine zweibasige Säure zu sein und dann besteht das saure Kalisalz aus $(K + H) + 12C 16H 14O$, das saure Ammoniaksalz aus $(NH^3 H + H) + 12C 16H 14O$, das Zinksalz aus $2Zn + 12C 16H 14O$.

452. Schleimsäure. Digerirt man Milchzucker mit 6 Th. Salpetersäure und läßt, wenn die Einwirkung der Salpetersäure aufgehört hat, die Flüssigkeit erkalten, so sondert sich Schleimsäure als ein weißes Pulver aus, welches man mit kaltem Wasser auswäscht. Auf dieselbe Weise, aber verunreinigt mit Kalk, erhält man sie aus verschiedenen Gummisorten. Die Schleimsäure ist mit 66 Th. kochendem Wasser löslich und in kaltem Wasser fast unlöslich; sie röthet Lackmuspapier und schmeckt schwach sauer. Wird eine heiße Auflösung der Schleimsäure rasch eingekocht, so ändert sie sich in eine zähe Masse um, die in Alkohol löslich ist, während es die gewöhnliche nicht ist; beim Verdunsten des Alkohols

Eigenschaften.

Schleimsäure.
Darstellung,

Eigenschaften.

sondert sie sich in Tafeln aus, die in 17 Th. kochenden Wassers löslich sind. Die Salze dieser Modification sind leichter in Wasser löslich, als die der gewöhnlichen Säure, ändern sich aber, in Wasser gelöst, bald in diese um. Auch wenn eine heifse Auflösung dieser Modification erkaltet, ändert sie sich in die gewöhnliche um. Die Schleimsäure besteht aus $6C10H8O$, ihr Silber-salz aus $Ag + 6C8H7O$.

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. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz, welche man krystallinisch erhält, enthalten 1 At. Wasser.

Brenzschleimsäure.
Darstellung,

453. Brenzschleimsäure. Erwärmt, verliert die Schleimsäure kein Wasser; bei einer etwas erhöhten Temperatur wird sie zerlegt, Kohle bleibt zurück, und aufser den gewöhnlichen Produkten, welche bei der Destillation vegetabilischer Substanzen sich bilden, geht eine eigenthümliche Säure über, die Brenzschleimsäure, die sich zum Theil sublimirt. Man löst das Sublimat in der übergegangen braunen Flüssigkeit auf, dampft diese zur Krystallisation ab und durch nochmaliges Sublimiren und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle reinigt man sie.

Eigenschaften.

Sie ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 130° und verflüchtigt sich jenseits dieser Temperatur. In 26 Th. kaltem Wasser und in 4 Th. kochendem ist sie löslich; beim Erkalten der heifsen Auflösung krystallisirt sie daraus auf ähnliche Weise wie die Benzoësäure. Von Salpetersäure wird sie nicht zersetzt. Die alkalischen Salze sind leicht in Wasser löslich, das Kalisalz in feuchter Luft zerfließlich und in Alkohol leicht löslich, das Baryt-, Strontian- und Kalksalz krystallinisch und schwerlöslich, das Silber- und Bleisalz löslich, letzteres sondert sich beim Abdampfen der Lösung in öartigen Tropfen aus, die nach einiger Zeit zu einer harten weifsen, undurchsichtigen

sichtigen Masse erstarren. Das Silbersalz besteht aus $\text{Ag} + 10\text{C}6\text{H}5\text{O}$, die sublimirte Säure aus $10\text{C}8\text{H}6\text{O}$.

454. Es ist sehr schwer, aus den vorhandenen Thatsachen mit Bestimmtheit die Zusammensetzung eines Atoms auch nur bei einer einzigen dieser Substanzen anzugeben. Beim Rohrzucker macht es die krystallisirte Barytverbindung wahrscheinlich, dafs in 1 Atom desselben $12\text{C}22\text{H}11\text{O}$ enthalten sind. Ob das 1 At. Wasser, welches aus der basischen Bleiverbindung austritt und die 2 At., die noch vor 160° aus derselben austreten, als Wasserstoff und Sauerstoff zum Atom selbst gehören oder als Basis zu betrachten sind, ist schwer zu entscheiden; das erstere ist jedoch nicht unwahrscheinlich, da bei der Weinsteinssäure und andern Verbindungen dasselbe Statt findet; so wie überhaupt, wenn sehr zusammengesetzte Atome sich mit mehreren Atomen Basis verbinden, ein Ausscheiden von Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser häufig vorkommt. Verbindungen von 2 At. mit 3 At. kommen zu häufig vor, als dafs man wegen der einen Kalkverbindung gezwungen wäre, die Anzahl der Atome in 1 Atom Rohrzucker zu verdoppeln.

Die Verbindung des Stärkezuckers mit Kochsalz kann eben so wenig beweisen, dafs 1 At. dieses Zuckers aus $24\text{C}48\text{H}24\text{O}$ bestehe, da wir viele Salze haben, die aus 2 At. Salz und 1 At. Wasser bestehen.

Sehr wahrscheinlich ist es, dafs die Substanzen dieser Gruppe 12C enthalten. Es läfst sich dann am leichtesten erklären, wie die eine durch Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff und Sauerstoff so leicht in die andere sich umändern kann, obgleich auch häufig Beispiele vorkommen, dafs mehrere Atome einer Verbindung sich zersetzen, um 1 Atom eines zusammengesetzteren Körpers zu bilden; so geben z. B. 1 At. Salpetersäure, 4 At. Wasser, 8 At. Zink und 9 At. Schwefelsäure: 1 At. schwefelsaures Ammoniak und 8 At.

Bestimmung
des Atomge-
wichts der
Substanzen
dieser
Gruppe.

schwefelsaures Zinkoxyd (N^2O^2 , $8H4O$, $8Zn$ und $9SO^2$ $\equiv NH^2H^2S$ und $8ZnS$). Bei der Bildung der Milchsäure würde jedoch unstreitig 1 At. Milchzucker in 2 At. Milchsäure zerfallen. An Wasserstoff und Sauerstoff gehören wahrscheinlich so viel zur Constitution des Atoms, als darin zurückbleibt, wenn man die Substanz für sich bis zu dem Punkte erhitzt, wo sie anfängt, sich zu zersetzen. Dieser tritt beim Rohrzucker erst bei 160° , beim zerfließenden Zucker erst jenseits 200° ein und es läßt sich nicht annehmen, daß eine so schwache Säure wie der Zucker ist, Wasser als Basis mit der Kraft zurückhalten sollte, welche nöthig ist, um die Tension der Dämpfe zu überwinden.

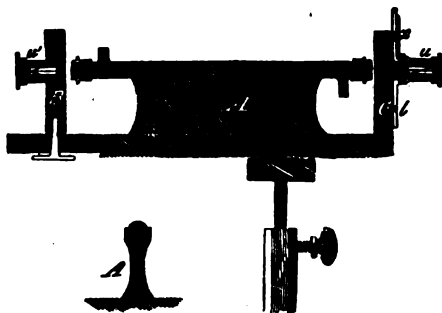
Verhalten der
Substanzen
dieser Gruppe
gegen das po-
larisirte Licht.

455. Da man häufig nur kleinere Mengen dieser Substanzen zur Untersuchung verwenden kann und ihre Auflösung oft nicht vollkommen durchsichtig ist, so eignet sich der außerordentliche Strahl des Kalkpaths am besten zur Untersuchung. Um ihn isolirt zu erhalten, zerschneidet man ein Kalkspathrhomboëder PP nach der Richtung $aa'aa'$ und verbindet



die beiden Hälften nachher wiederum mit Canadabalsam. Wenn parallel mit den Seitenflächen durch dieses Prisma Licht hindurchgeht, so wird die Richtung des außerordentlichen Strahls vom ordentlichen so weit entfernt, daß man nur den außerordentlichen Strahl sieht; die kleine Diagonale des Prismas beträgt ungefähr $\frac{2}{3}$ Zoll. Man bedarf zu den Versuchen zweier solcher Prismata, die man in messingenen Röhren uu' mittelst Körken einschließt. Das beste und intensivste Licht erhält man von einer Oellampe mit doppeltem Luftzuge, deren Glascylinder in der Gegend der Flamme etwas zusammengezogen ist (sog.

Benkler'sche Lampe) und die man gleich hinter das Prisma Der
Polarisations-
apparat.



u' stellt. Das Rohr u' des Prismas steckt man in eine Holzplatte B , die man mit einer großen Pappscheibe versieht, um alles fremde Licht wegzunehmen. Aus demselben Grunde steckt man auf das messingene Rohr u' eine kleine Kappe, in deren Mitte eine runde Oeffnung von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser befindlich ist. Die Holzplatte B kann man entweder auf einem gewöhnlichen zum Auf- und Niederschieben eingerichteten Gestell befestigen oder, was für die gewöhnlichen Versuche am bequemsten ist, an das Gestell, auf welchem das Rohr liegt, worin die Flüssigkeit sich befindet und an welches das andere Prisma befestigt ist. Das Prisma des Rohres u ist mit einem Zeiger x verbunden; es läßt sich über ein anderes, welches in der Mitte an der kreisförmigen Platte T befestigt ist, herumdrehen; ein Strich oben am Zeiger giebt die Anzahl Grade an, um welche man gedreht hat. Da man sich



auf die Theilung kleiner Kreise häufig nicht verlassen kann, so wendet man bei wissen-

schaftlichen Untersuchungen zwei einander gegenüberstehende Zeiger *gg* an und verbindet mit diesen für die bequeme Einstellung einen Arm *h*. Die Flüssigkeit füllt man in das Rohr *T* durch die Oeffnung *b*; die zweite Oeffnung *a* dient zum Hineintreten von Luft beim Ausgießen der Flüssigkeit. Durch die Glasplatten *r*, welche in der messingenen Fassung *c* eingekittet sind, wird das Rohr wasserdicht verschlossen. Diesem giebt man eine Länge von 200 Millim., was man durch Abschleifen der Enden, an welche die Glasplatten durch Anschrauben festgepresst werden, erreichen kann. Das Rohr selbst kann aus Messing bestehen. Nach jedem Versuch schraubt man die Glasplatten ab, reinigt das Rohr mit destillirtem Wasser und trocknet es aus. Hat man saure Flüssigkeiten oder Salze, auf die das Messing einwirkt oder in denen Kupferoxyd sich auflöst, zu untersuchen, so wendet man ein Glasrohr von bestimmter Länge an, woran man die zwei Röhren *a* und *b* anschmilzt, stellt das mattgeschliffene Ende desselben auf eine kleine runde Spiegelplatte von etwas größerem Durchmesser als das Rohr und befestigt beide mit einem Kitt aus 2 Th. Colophonium und 1 Th. Wachs an einander. Will man die Flüssigkeit bei einer niedrigen oder hohen Temperatur untersuchen, so löthet man das Rohr gleich hinter seinen beiden Enden mit dem Ringe *oo* in einen vierkantigen Blechkasten ein, den man mit Wasser füllt und mit einer Spirituslampe erwärmt. Das Rohr *b* macht man so lang, daß es aus dem Wasser herausragt, so daß man die Temperatur der Flüssigkeit im Rohr und die des Wassers bestimmen kann. Für diesen letztern Versuch stellt man die beiden Prismata auf isolirte, recht feste Gestelle.

Anwendung
des
Polarisations-
apparats.

456. Bekanntlich verschwindet, wenn man den außerordentlichen Strahl des ersten Prismas durch das zweite betrachtet, derselbe vollständig, wenn die eine Diagonale der Rhomboëderfläche des einen Prismas mit derselben Diagonale des andern einen rechten Winkel macht, weil

alsdann der außerordentliche Strahl in den ordentlichen umgeändert worden ist, welcher nicht gesehen werden kann. Um dies für diese Beobachtungen zu erreichen, stellt man den Zeiger des Prismas u auf 0 und dreht das andere Prisma so lange, bis es vollkommen schwarz erscheint. Stellt man das leere oder mit Wasser oder vielen andern Flüssigkeiten gefüllte Rohr zwischen beide Prismata, etwa in die hölzerne Rinne der Holzplatte A , so erscheint das Prisma so schwarz wie vorher; füllt man es dagegen mit einer Rohrzuckerlösung, so sieht man das weiße Licht der Flamme und wenn man das Prisma nach rechts dreht, so beobachtet man, wenn man bis zu einem gewissen Punkte rechts gedreht hat, beim fortgesetzten Drehen eine Reihe von Farben, nämlich blau, violett, carminroth, purpurroth, orange. Wendet man einfarbiges Licht an, z. B. rothes, indem man eine rothe Glasplatte vor das Prisma des Rohres u' stellt, so erscheint bei einer gewissen Drehung das Prisma schwarz, wenn man ein wenig dreht, wieder roth.

457. Um den Winkel angeben zu können, bei welchem eine bestimmte Farbe erscheint, wenn man mit verschiedenen Substanzen das Rohr gefüllt hat, muß man sich entweder eines gefärbten Glases bedienen, wozu das rothe sich am besten eignet, oder eine bestimmte Farbe in der Reihe wählen, die am schärfsten begrenzt und deutlich zu erkennen ist, man vergleicht z. B. mit der violetten Farbe der Reihenfolge die eines violettgefärbten Glases, welches man in allen Abstufungen erhalten kann, wenn man auf das gewöhnliche violette Glas ein blaues Glas von verschiedener Dicke legt, oder die rothe des indigsäuren Eisenoxyds mit der entsprechenden rothen der Reihe. Das Glas befestigt man an der Oeffnung der Holzplatte C so, daß ein kleiner Theil der Oeffnung, vor welcher das Rohr u sich befindet, bedeckt wird. Wenn man zur Seite des Rohrs ein Licht stellt, so kann man schief durch das Prisma das Licht

Bestimmung
des
Drehungs-
winkels.

durch das gefärbte Glas sehen und die Farbe des letztern mit der andern genau vergleichen.

**Bestimmung
des Drehungs-
vermögens ei-
ner Substanz.**

458. Von der zu untersuchenden Substanz wägt man eine bestimmte Quantität ab, z. B. 15 Grm. Rohrzucker, löst diese in etwa 20 Grm. Wasser auf und gießt die Auflösung in ein Glas, dessen Inhalt 50 C. C. beträgt, in welches also 50 Grm. Wasser hineingehen. Die Gläser, die man zur Bestimmung des spec. Gew. anwendet, kann man auch hierzu gebrauchen; man gießt noch so viel Wasser hinzu, daß das Gefäß vollständig gefüllt ist. Sollte die Lösung trübe gewesen sein, so filtrirt man sie so gleich in das 50 C. C.-Gefäß hinein und das Filtrum wäscht man mit dem zuzusetzenden Wasser aus. Durch wiederholtes Umwenden erhält man eine homogene Flüssigkeit.

Bei diesem Versuch kann man zugleich das spec. Gew. der Flüssigkeit bestimmen, wenn man das Glas mit derselben wägt. Die Flüssigkeit gießt man ins Rohr und bestimmt den Winkel der Drehung. So findet man, daß für das violette Licht bei einem Rohr von 200 M. M. Länge der Drehungswinkel der erwähnten Zuckerflüssigkeit 42° beträgt. Dadurch, daß man Röhren von verschiedener Länge anwendet und die Zuckerauflösung mit bestimmten Maßen Wasser vermischt, überzeugt man sich leicht, daß sich der Drehungswinkel wie die Länge der Röhren und wie der Zuckergehalt der Lösung verhält, so daß also von jeder Zuckerauflösung, die das 50 C. C.-Fläschchen füllte, wenn sie mit einem gleichen Maßen Wasser gemischt wird, der Drehungswinkel nur halb so viel beträgt, und wenn 30 Grm. Zucker in der im Fläschchen enthaltenen Flüssigkeit gelöst werden, so beträgt der Drehungswinkel 84° , also wenn 50 Grm. darin gelöst wären, 140° , für 1 M. M. würde dann der Winkel $\frac{140}{200} = 0,7$ betragen. Man kann also auf sehr einfache Weise das Drehungsvermögen von 1 Grm. einer Substanz, die in 1 C. C. Raum enthalten ist, für 1 M. M. Länge

angeben. Bei einigen Substanzen ist die Temperatur von keinem Einfluss, z. B. beim Rohrzucker, Stärkezucker und Dextrin, beim Fruchtzucker dagegen so sehr, dass eine Lösung desselben bei ungefähr 80° C. indifferent wie Wasser sich verhält. Bei vielen andern Körpern steht der Winkel auch nicht im Verhältniß zu der in den Flüssigkeiten enthaltenen Quantität der Substanz. Gewöhnlich pflegt man, wenn man den Drehungswinkel einer Substanz angiebt, sich des Ausdrucks zu bedienen, sie drehe die Ebene des polarisirten Lichtes um den angegebenen Winkel und man setzt, wenn man nach rechts drehen muß, das Zeichen + vor dem Winkel, und wenn nach links, das Zeichen —.*)

Bei der Vergleichung des Drehungsvermögens ver-

- *) Diese Bestimmungsmethode ist für den Zuckerfabrikanten von großer Wichtigkeit. Hat er Proben festen Zuckers zu untersuchen, so löst er z. B. 15 Grm. davon in Wasser auf und macht mittelst des 50 C. C.-Glases und mittelst des 200 M. M.-Rohres die Bestimmung, wie oben angegeben ist. Da nun die Drehungswinkel sich verhalten wie der Gehalt an Zucker, so verhält sich 42° zu dem ermittelten Drehungswinkel der Probe wie 15 Grm. zu dem Gehalt der angewandten Probe an reinem Zucker, in Grammen, oder wie 100 zu dem Zuckergehalt der Probe in Procenten ausgedrückt. Beträgt der Drehungswinkel z. B. 36°, so hat man $42^\circ : 36 :: 15 : 12,86 :: 100 : 85,7$, in der Probe waren also 85,7 p. C. reiner Zucker enthalten. Hat man eine Zuckerauflösung zu untersuchen, so füllt man damit das 50 C. C.-Fläschchen und bestimmt das Gewicht der hineingehenden Flüssigkeit und untersucht dann die Drehung. Da in einem Rohr von 200 M. M. Länge eine Flüssigkeit, von der 50 C. C. 50 Grm. Zucker enthalten, eine Drehung von 140° bewirkt, so verhält sich die Zuckermenge in der zu untersuchenden Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt zu 50 wie der Drehungswinkel derselben zu 140°. Der Drehungswinkel habe z. B. 42° betragen, so sind in 50 C. C. Flüssigkeit 15 Grm. Zucker enthalten ($140 : 42 = 50 : 15$). Das Gewicht der Flüssigkeit, welche in das Fläschchen hineingeht, beträgt 55,62 Grm., folglich ist in derselben 26,9 p. C. Zucker enthalten, denn $55,62 : 15 :: 100 : 26,9$.

schiedener Substanzen kann man entweder die Gewichtsmengen derselben gleich setzen und den Winkel angeben, um welchen eine Flüssigkeit, wovon 1 C. C. 1 Grm. der Substanz gelöst enthält, bei einer Länge von 1 M. M. die Polarisationssebene dreht; für die wichtigsten Substanzen der Gruppe findet man alsdann folgendes Verhältniß:

Rohrzucker	+ 0°,7.
Stärkezucker	+ 0°,4775.
Dextrin	+ 1,5325.
Fruchtzucker	— 0,2215.
Milchzucker	+ 0,5225.

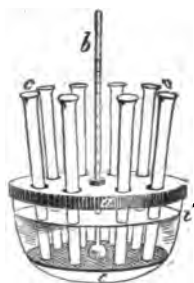
oder, was noch wichtiger ist, man giebt das Verhältniß an, wenn bei diesen Substanzen in demselben Raum gleiche Atome der Substanzen also auch gleiche Atome Kohlenstoff enthalten sind, da sie 12C enthalten. Wenn das Drehungsvermögen des Rohrzuckers +42° ist, so ist, bei gleicher Atomenanzahl in demselben Raum, das des Traubenzuckers +33°, das des Milchzuckers gleichfalls +33°, das des Dextrins +86° und das des Fruchtzuckers —14°. Diese Bestimmungen sind mit reinen, durchsichtigen und farblosen Krystallen von Rohrzucker, Stärkezucker und Milchzucker gemacht, mit Dextrin, durch Salpetersäure, und mit Fruchtzucker, aus Rohrzucker bereitet. Die Bestimmung für den Fruchtzucker gilt nur für eine Temperatur von 20°, bei 80° übt er gar keine Drehung aus und jenseits dieser Temperatur eine Drehung nach rechts. Die Stärke verhält sich indifferent wie einige Gummisorten, andere zeigen eine Drehung nach links.

Auffindung
und Unterscheidung
der Substanzen
dieser Gruppe.

459. Die Unterscheidung der Hauptsubstanzen dieser Gruppe und die Auffindung kleiner Mengen derselben ist ganz besonders für die chemischen Prozesse in den Pflanzen, so wie auch im Thiere, von Wichtigkeit, so dafs hier eine Methode, dieses zu erreichen, anzuführen passend ist.

Setzt man zu einer Kalilösung schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich Kupferoxydhydrat aus, welches beim gelinden Erwärmen dunkelbraun wird, indem es sich in Kupferoxyd umändert. Ist in der Kalilösung Rohrzucker, Dextrin, Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker oder zerfließlicher Zucker vorhanden, so erhält man eine dunkelblaue Auflösung, indem wahrscheinlich eine lösliche Doppelverbindung von schwefelsaurem Kali mit einer dieser Substanzen und Kupferoxyd sich bildet; ist Gummi, Inulin oder Stärke darin enthalten, so erhält man einen bläulichen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird, ein Beweis, daß es eine Verbindung dieser Substanzen mit Kupferoxyd ist, worüber man sich auch durch Erhitzen und auf andere Weise überzeugen kann; Schwefelsäure enthält diese Verbindung nicht. Bei einigen Sorten Gummi ist der Niederschlag in reinem Wasser löslich, in alkalischem nicht; Stärke- und Inulin-niederschlag und der von einigen Gummisorten sind in Wasser unlöslich. Die auflöselichen Verbindungen zersetzen sich mehr oder weniger leicht, indem das Kupferoxyd Sauerstoff an die damit verbundene Substanz abgibt und sich in Kupferoxydul, welches sich ausscheidet, umändert. Ist $\frac{1}{100000}$ der Substanz in der Flüssigkeit enthalten, so erhält man noch einen sichtbaren Niederschlag, und bei $\frac{1}{1000000}$ sieht man, wenn man das Licht darauf fallen läßt, noch eine rothe Färbung. Fruchtzucker, Traubenzucker, Milchzucker und zerfließlicher Zucker bewirken diese Reduction schon innerhalb kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch, wenn die Auflösung erwärmt wird; Dextrin bewirkt sie erst bei einer Temperatur von 85° und reiner Rohrzucker erst bei der Kochhitze, und zwar allmählig, bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach einigen Tagen. Für diese und ähnliche Versuche wendet man am bequemsten eine Porzellanschale mit einem kupfernen Deckel an, der mit verschiedenen Löchern zum Einstellen

Ihr
Verhalten
zu
schwefelsau-
rem
Kupferoxyd
und
Kali.



von Röhren *c* und in der Mitte mit einer Oeffnung zum Einbringen des Thermometers *b* versehen ist. Auf den Boden der Schale legt man ein Metallnetz *e*, damit die Röhren nicht in unmittelbare Berührung mit dem Boden kommen, die Schale füllt man bis *i* mit Wasser und erhitzt sie.

Die Holzfaser findet man, indem man die zu untersuchende Substanz in Schwefelsäure auflöst, wodurch sie in Dextrin umgeändert wird, und dann auf Dextrin prüft; auch Gummi und Stärke kann man durch Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker umändern und dadurch prüfen. Man findet auf diese Weise, dafs in dem Saamen der Getreidearten kein Dextrin und Zucker enthalten ist, sondern dafs sich diese erst beim Keimungsprocefs oder durch Operationen, die man mit ihnen vornimmt, aus Stärke bilden, dafs die Stärke im Magen und Darmkanal sich in Dextrin oder Zucker umändert, und dafs diese sich in den Venen des Darmkanals und in dem Blut von da, bis es in die Lungen tritt, nachweisen lassen, aber nicht in dem Blut, was von der Lunge kommt und nicht im *ductus thoracicus*, ferner dafs die Zellen der Hefe und der meisten andern Pilze nicht aus Holzfaser bestehen. Die Stärke erkennt man, wie schon angeführt ist, mittelst Jod.

Die Gährung.

Die Zuckerarten 460. Frucht- und Stärkezucker (Traubenzucker) werden mittelst Hefe, die den Procefs, welchen wir Gährung nennen, hervorbringt, in Kohlensäure und Alkohol zerlegt. Bringt man eine gewogene Menge Zucker über Quecksilber mit Hefe und Wasser in einem Rohr zusammen, so ist nach einigen Tagen keine Spur Zucker mehr vorhanden und die Quantität Kohlensäure kann man leicht dem Maafse nach bestimmen und wenn man eine gröfsere gewogene Menge Zucker mit Hefe und etwa

werden
bei der
Gährung

4 Th. Wasser in einer Entbindungsflasche stehen läßt, bis aller Zucker verschwunden ist, so kann man durch Destillation der Flüssigkeit, indem man sich eines ähnlichen Apparats wie bei der Aetherrectification (s. oben p. 241. §. 278) bedient und das spec. Gew. der übergegangenen Flüssigkeit bestimmt, die Menge des gebildeten Alkohols ermitteln. Die Kohlensäure und der Alkohol betragen fast genau so viel, wie das Gewicht des angewandten Frucht- oder Stärkezuckers im entwässerten Zustande; denn nur eine unbedeutende Quantität von unwesentlichen Nebenproducten, die noch nicht gehörig untersucht sind, bilden sich. Ein Atom dieser Zuckerarten zerlegt sich in 4 At. Kohlensäure, und 2 Atome Alkohol: $12C\ 24H\ 12O = 4(C2O)$ und $2(4C\ 12H\ 2O)$, oder 100 Th. Zucker in 48,88 Kohlensäure und 51,12 Alkohol. Mit dem polarisirten Licht kann man sich leicht überzeugen, dafs während der Gährung dieser Zuckerarten der Drehungswinkel in dem Verhältnifs abnimmt, wie der Zucker zerlegt wird. Versetzt man Rohrzuckerlösung mit Hefe oder auch nur mit der von der Hefe abfiltrirten Flüssigkeit, so ändert er sich schnell in Fruchtzucker um, so dafs er selbst also nicht gährungsfähig ist. Der zerfließliche Zucker gährt sehr langsam, vielleicht ändert er sich durch Hefe, wie durch Schwefelsäure, in Fruchtzucker um, der aber sogleich durch die Hefe wieder zerstört wird; denn mit dem polarisirten Licht kann man in der Lösung des zerfließlichen Zuckers keinen Fruchtzucker erkennen. Mit Bestimmtheit kann man also nur vom Frucht- und Stärkezucker beweisen, dafs sie gährungsfähig sind.

in
Kohlensäure

und
Alkohol

zerlegt.

Nicht alle
Zuckerarten
sind
gährungsfähig.

Die Zersetzung dieser beiden Zuckerarten mittelst der Hefe geschieht nur da, wo sie in unmittelbare Berührung mit derselben kommen, was man durch einen einfachen Versuch beweisen kann. Verschließt man nämlich ein Glasrohr *a* unten mit einer Papierscheibe, bringt etwas Hefe in dasselbe und stellt es in eine Zuckerlösung, so fin-



det während mehrerer Tage in dem Glasrohr eine heftige Gährung Statt, wenn die gehörige Temperatur vorhanden ist. Die Zuckerlösung tritt durch das Papier hinein, wird von der Hefe, die nicht durch das Papier hindurch geht, zersetzt, der Alkohol tritt aus dem Glasrohr heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, welche sich mit Kohlensäure sättigt, gasförmige Kohlensäure entweicht nur aus dem Rohr und zwar in großer Menge.

Hefe.

461. Die Hefe, welche diese Zerlegung bewirkt, ist eine Pflanze, die man entweder von selbst sich erzeugen lässt, oder die man sich durch künstliche Vermehrung verschafft. Sie erzeugt sich, wenn man Auflösungen von Zucker und gewissen stickstoffhaltigen Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur hinstellt; man kann dazu den ausgepressten und filtrirten Saft vieler zuckerhaltigen Früchte oder die Maische anwenden. Eben so gut gelingt aber die Bildung der Hefe, wenn man Zucker zu wässerigen Auszügen des Saamens der Getreidearten, der ölhaltigen Saamen und sehr vieler, vielleicht der meisten Pflanzentheile, und vieler thierischer Substanzen, oder zu Decocten derselben, z. B. zur Fleischbrühe, hinzusetzt, also zu solchen Flüssigkeiten, in welchen, wenn sie für sich hingestellt werden, sich bald Vibrionen bilden, indem die sogenannte faulige Gährung entsteht. In der klaren Flüssigkeit bemerkt man nach kurzer Zeit eine Trübung und unter dem Mikroskop alsdann Kügelchen von ovaler Form und verschiedener Größe, von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis höchstens zu einem Durchmesser von 0,01 M. M. Von Tag zu Tag nehmen die kleinen Kügelchen an Größe zu, bis die längere Axe derselben 0,01 M. M. erreicht hat und viele neue werden sichtbar, und im Verhältniß der Bildung der Kügelchen findet der Gährungsprocess Statt; an den Kügelchen unterscheidet man leicht eine festere Hülle und einen Inhalt, sie sind also einfache Pflanzenzellen. Die Kügelchen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, etwas Schwefel und Phosphor, eine

Bildung,

Gestalt,

chemische
Zusammen-

frische Hefe von Weisbier bestand in 100 Th., aus 47 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 10 Stickstoff, 0,6 Schwefel, etwas Phosphor, eine Spur fixer Basen und das Uebrige war Sauerstoff. Diese Bestandtheile müssen also in den Substanzen, aus denen Hefe sich bildet und die zu ihrer Vergrößerung (Wachsen) beitragen, enthalten sein; sie könnte sich also aus Pflanzeneiweiß und Kleber bilden. Damit die Bildung beginnen kann, ist eine geringe Menge Sauerstoff nöthig, denn wenn man Weinbeeren unter Quecksilber so ausdrückt, daß ihr Saft in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäß in die Höhe steigt, so bildet sich in diesem keine Hefe, was aber sehr bald Statt findet, wenn man einige Blasen Luft oder Sauerstoff hinzutreten läßt. Wie der Sauerstoff wirkt, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt; höchst unwahrscheinlich ist es jedoch, daß er den Saamen zur Hefebildung der Flüssigkeit zuführe. Die Hefe, welche sich von selbst bildet, besteht aus einzelnen Kügelchen, selten bildet sich an dem einen Ende eines solchen ein zweites aus und dieses erreicht dann nie die Größe des ersten. Man kann zwei Hefearten mit Bestimmtheit von einander unterscheiden, Ober- und Unterhefe. Diese vermehrt sich bei einer Temperatur, welche $+7^{\circ}$ nicht übersteigen, aber nicht bis 0° sinken darf; sie ist das Gährungsmitel beim bairischen Bier. Jene findet sich am schönsten ausgebildet beim Weisbier, sie vermehrt sich bei ohngefähr $+25^{\circ}$ und etwas darunter. Diese Vermehrung kann man auf sehr schöne Weise und besser wie bei irgend einer andern Pflanze unter dem Mikroskop studiren. In einem Malzauszug vertheilt man ein wenig Hefe, bringt einen Tropfen davon auf eine Glasplatte und bedeckt ihn mit einer kleineren dünnen Glasplatte. Wenn man die überschüssige Flüssigkeit weggenommen hat, kittet man die obere Glasplatte auf die untere vermittelst eines schmelzenden Gemenges von 2 Th. Colophonium und 1 Th. Wachs, welches man mit einer Stricknadel in die Fuge einträgt; durch die erhitze Strickna-

setzung derselben.

Sie bedarf Sauerstoff zu ihrer Entstehung.

Zwei Hefearten: Ober- u. Unterhefe.

Vermehrung der Oberhefe.

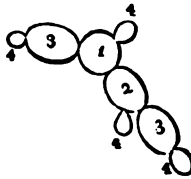
del vertheilt man den Kitt und bewirkt so einen vollkommen luftdichten Verschluss. Man legt alsdann die Glasplatte so, dass ein gut ausgebildetes Kugelchen im Fadenkreuz des Mikroskops sichtbar ist. Während die Temperatur am Tage $+19^{\circ}$ war und in der Nacht nur etwas geringer, wurde folgende Vermehrung beobachtet:



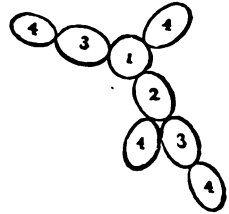
d. 26/5 11 U. Ab.



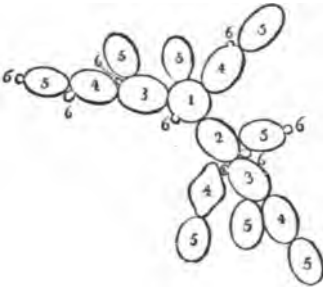
d. 27/5 8 U. Mg.



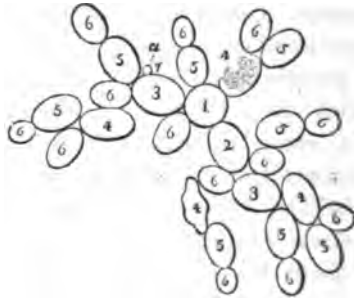
d. 27/5 3¼ Uhr Ab.



d. 27/5 8 Uhr Abends.



d. 28/5 11 Uhr Morgens.



d. 29/5 8 Uhr Abends.

Die Oberhefe

Die Kugelchen und Zellen vermehren sich, bis sie eine bestimmte Gröfse erreicht haben, dann vergeht eine kurze Zeit, zuweilen 2 Stunden, ohne dass man irgend etwas beobachtet, darauf findet eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand Statt, die erst wie ein Pünktchen erscheint, nach und nach gröfser wird, bis zuletzt eine Zelle von der Gröfse der Mutterzelle entsteht. Innerhalb 6 Stunden war eine Zelle so fertig ausgebildet, dass sich an ihr eine neue ausbilden konnte, also ein selbstständiges Individuum vollständig entwickelt. Nach der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit findet

wächst

eine Verschiedenheit in der Schnelligkeit des WachSENS wie
 Statt, in 3 Tagen waren aus einer Zelle 30 entstanden; alle
 am vierten nur noch eine mehr und die nächstfolgenden Pflanzenzellen
 Tage fand keine Vermehrung mehr Statt, unstreitig weil
 Alles aus der Flüssigkeit, was zur Vermehrung dienen
 konnte, aufgenommen war. Es hatten sich 6 Genera-
 tionen gebildet und nur an der Mutterzelle hatte sich
 eine Zelle der siebenten Generation entwickelt. Die durch
 Die Entwicklung der folgenden Generation erfolgte an den
 Zellen der frühern nicht genau zur gleichen Zeit. *) Die
 Zellen bestehen aus einer Haut, zunächst dieser ist eine
 gelatinöse Masse, in welcher hin und wieder dichtere
 Punkte zu beobachten sind. Die Mitte ist mit einer
 klaren Flüssigkeit angefüllt; man sieht nicht, dafs einer
 Zelle Inhalt mit dem der andern in Verbindung steht und Ausdehnung
 beobachtet nicht, dafs ein solch dichter Punkt aus der
 einer Zelle in die andere überginge, auch geht die Bil- Zellwand,
 dung einer neuen Zelle nicht von einem solchen dichtern durch
 Punkte aus. Die Vergrößerung geht wie bei allen Pflan- Knospenbil-
 zenzellen von Innen aus, so dafs die Wand sich aus- dung.
 dehnt. Zuweilen ist die Lage einer sich entwickelnden
 Zelle so, dafs sie eine andere abtrennt; die abgetrennte
 erleidet dabei oft keine Verletzung, zuweilen zerreißt
 ihre Wand und ein gelatinöser granulöser Inhalt fließt
 aus. Beobachtet man die Hefe, wenn sie die gehörige
 Gröfse erreicht hat, noch länger, so findet man, dafs
 sich der Inhalt der Zellen zu Kügelchen ausbildet. Häu-
 fig sieht man ein solches Kügelchen im Innern der Zelle
 sich rasch bewegen, ein Beweis, dafs darin eine Flüssig-
 keit enthalten ist. Nach längerer Zeit ändert sich der
 ganze Inhalt der Zelle in Kügelchen um, die sich manch-
 mal zusammenlegen, so dafs die Wand der Zelle als eine
 ganz dünne Hülle, getrennt vom Inhalt, erscheint.

Die Unterhefe besteht aus einzelnen Kügelchen von Die
 den verschiedensten Dimensionen, man bemerkt fast nie, Unterhefe

*) Die gleichen Generationen sind in der Zeichnung mit gleichen
 Zahlen bezeichnet.

vermehrt sich das an irgend einer Stelle eines gröfsern sich ein kleineres bildete, die kleinen sind stets in der Flüssigkeit vertheilt; sehr wahrscheinlich platzen die gröfsern, der granulöse Inhalt tritt heraus und aus jedem Körnchen desselben bildet sich eine neue Zelle. Die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen, die Oberhefe durch Knospen fortpflanzen. Bei einer Temperatur von $+19^{\circ}$ vermehrt sich die Unterhefe wie die Oberhefe.

Wirkung von Sublimat,
Brechweinstein,
Jod auf Hefe.

462. Substanzen, die giftig auf Pilze wirken, heben auch die Wirkung der Hefe auf, z. B. Sublimat u. a. Substanzen dieser Art. Flüssigkeiten dagegen, die heftig auf den thierischen Organismus wirken, z. B. Brechweinsteinlösung, in welcher sich, wenn sie eine Zeitlang steht, Pilze bilden, stören den Gährungsprocefs nicht. Von diesen giftigen Substanzen reicht, wie überhaupt beim Tödteten von Thieren und Pflanzen, eine sehr geringe Menge im Verhältnifs zur Hefe hin. Setzt man Jodlösung zur Hefe hinzu, so färbt sich der Inhalt der Zellen braun und zieht sich zusammen, die Wandung wird aber nicht gefärbt. Zerdrückt man zwischen zwei Glasplatten mittelst eines Compressoriums die Hefekügelchen, so wird die Wand gewöhnlich an einer Stelle zersprengt und der Inhalt tritt heraus, was man bei Anwendung von Jod am besten beobachten kann.

463. Während der Vermehrung der Hefe findet, wenn nur wenig Zucker in der Flüssigkeit war, keine Entwicklung von Kohlensäure Statt; wenn sich keine neue Zellen mehr bilden, beginnt sie. Ob die Hefe sich in einer Zuckerlösung bei der Gährung vermehrt, kann man unter dem Mikroskop wegen der Entwicklung von gasförmiger Kohlensäure an der Oberfläche der Zellen nicht ermitteln; eine Hefemenge, welche an 100 Th. Zucker zerlegt hatte, hatte höchstens $\frac{1}{4}$ an Gewicht zugenommen. Der Kohlenstoffgehalt (47,6 p. C.), war ungefähr derselbe geblieben, der Wasserstoffgehalt (7,2 p. C.), hatte sich etwas vermehrt und der Stickstoffgehalt,

gehalt (5 p. C.) um die Hälfte vermindert und der Inhalt der Zellen war ganz granulös geworden.

Man könnte, um sich die Wirkung der Hefe zu erklären, davon ausgehen, daß vermöge der Lebenskraft, welche die Entwicklung derselben bewirkt und vermöge welcher sie sich das ihr dazu nöthige Material aneignet, eine schwache chemische Verwandtschaftskraft überwunden werden kann. Dieses ist jedoch nur dann möglich anzunehmen, wenn eins der Zersetzungsproducte eben dies Material ist; es ist ein solches aber weder Kohlensäure noch Alkohol. Uebrigens haben wir für diese Annahme keine weitere Analogie, denn wenn beim Verdauungsproceß Substanzen eine Zersetzung erleiden, so ist es nicht die Lebenskraft, welche dieselbe bewirkt, sondern es ist eine Substanz, die vom Magen ausgesondert wird und die auch außerhalb des Organismus auf dieselbe Weise thätig ist. Demnach ist es nach den bisherigen Resultaten am wahrscheinlichsten, daß die Hefe, ähnlich wie das Kupferoxyd das chloresäure Kali in Sauerstoff und Chlorkalium, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerlege. Bei der Gährung steigt die Temperatur der Flüssigkeit um mehrere Grade, berechnet auf die Quantität des zersetzten Zuckers, und eine große Menge Wärme wird verwandt, damit die Kohlensäure luftförmig werden kann, so daß also bei dieser Zersetzung eine sehr starke Wärmeentwicklung Statt findet, woraus hervorgeht, daß in der Kohlensäure und im Alkohol die Elemente des Zuckers viel inniger, also durch größere Verwandtschaft verbunden sind, als im Zucker. Die Hefe bewirkt, daß diese Verwandtschaftskraft thätig werden kann.

Läßt man verdünnten Alkohol und Oberhefe an der Luft stehen, — am leichtesten bewirkt man dies, wenn man Leinwand auf einen Rahmen spannt und auf einer mit Wasser stark verdünnten alkoholischen Flüssigkeit schwimmen läßt und auf der Leinwand Hefe ausbreitet, — so findet sehr bald eine Essigsäurebildung Statt, wobei aber zugleich ein Pilz von anderer Form sich bildet, so

dafs es ungewifs ist, ob die Hefe oder dieser Pilz die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Alkohol bewirkt. Aehnliche chemische Prozesse werden durch viele organische Wesen bewirkt, dahin gehört die Zersetzung des Holzes durch den Holzschwamm, nicht unwahrscheinlich ist es, dafs auf ähnliche Weise die Wurzeln der Pflanzen die Ueberreste der organischen Wesen des Bodens zerlegen. Bei der Hefe ist dieser Zersetzungsprocess aber am klarsten.

Gruppe der Campher, des Phenols und der diesen verwandten Substanzen.

464. Eine Gruppe von Substanzen, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren Verbindungen sich den Alkoholen ähnlich verhalten, kann man aus den beiden Campherarten, dem Phenol, Helenen, Menthen und Cedren bilden. Sie enthalten 2 Atome Sauerstoff, die darin wie in den Alkoholen sehr wahrscheinlich mit Wasserstoff verbunden sind, und in diesem Fall bestehen sie aus 2 Atomen Wasser und einem Kohlenwasserstoff. Aus allen, mit Ausnahme des Phenols, hat man diesen Kohlenwasserstoff darstellen können. Der grösste Theil der Körper dieser Gruppe ist erst in neuester Zeit entdeckt und untersucht worden, so dafs man sie noch viel weniger kennt als die der Alkohole. Das Phenol liefert die zahlreichsten Verbindungen; auch die früher abgehandelte Spiräasäure mit ihren Verbindungen und Producten (s. p. 185. §. 205.) gehört dahin. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Kohlenwasserstoff des Phenols auch in der Pikrinsalpetersäure und im Anilin, einer ausgezeichneten organischen Basis, enthalten ist. Welche characterisirenden Verbindungen eine Substanz bilden mufs, um zu dieser Gruppe gezählt zu werden, müssen spätere Untersuchungen ergeben. Das Cumin, welches eigentlich nach dem Benzin abzuhandeln war, ist hier wegen seines Vorkommens mit dem Cuminol im Römisch-Küm-

melöl aufgeführt, das Cumarin, weil es mit dem Kali Spiroylsäure giebt, nach dem Phenol. Das Anisöl und seine Oxydationsproducte gehören wahrscheinlich auch dieser Gruppe an.

465. Cymen. Das Römisch-Kümmelöl, Cuminol, Das Römisch-Kümmelöl ist ein Gemenge von Cymen und Cuminol. kommt im Saamen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) fertig gebildet vor und scheint im Pericarpium enthalten zu sein. Durch Destillation des Saamens mit Wasser erhält man es daraus. Es ist gewöhnlich gelblich gefärbt von etwas beigemengtem Harz, bei 170° fängt es an zu kochen, die Temperatur steigt rasch bis 230°. Setzt man die Destillation nur bis 200° fort, so ist, was zurückbleibt, nur Cuminol und in die Vorlage geht Cymen mit Cuminol über.

Destillirt man das Uebergegangene über schmelzendes Kali, so wird von diesem Cymen. das beigemengte Cuminol zurückgehalten und das Cymen geht rein über. Eigenschaften. Es riecht nach Citronenöl, ist farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, kocht bei 165°, sein spec. Gew. ist im flüssigen 0,861, im gasförmigen Zustande 4,69 (gefunden 4,7), es besteht aus 20C28H und 1 Maafs Cymengas demnach aus 5 M. Kohlen gas und 7 M. Wasserstoffgas. An der Luft verändert es sich nicht, durch Salpetersäure wird es zersetzt, indem eine in Wasser ziemlich lösliche, schwer krystallisirbare Säure sich bildet, die aber nicht Cumin säure ist. Auch durch Chlor und Brom wird es zerlegt, indem Chlor und Bromwasserstoff entweichen.

466. Cymenschwefelsäure. Versetzt man Cymenschwefelsäure. rauchende Schwefelsäure unter Verhütung von Temperaturerhöhung mit Cymen, so erhält man eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz man nach gewöhnlicher Weise, indem man die Flüssigkeit gelinde erwärmt, darstellt. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in perlmutterglänzenden Schuppen aus und besteht, bei 100° getrocknet, aus $Ba\dot{S} + 20C26HS2O$.

Erwärmt man die saure Flüssigkeit bei der Sättigung mit kohlensaurer Baryterde nicht, so erhält man ein Barytsalz, welches aus $Ba\ddot{S} + 40C54HS2O$ besteht; beide Salze, in Wasser gelöst, kann man ohne Zersetzung kochen; es ist also nur die an Wasser gebundene Säure, welche die Hälfte Cymen abgiebt. Die cymenschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz der schwefelsauren Verbindung dieses Körpers, bei 120° getrocknet, besteht aus $Pb\ddot{S} + 20C26HS2O$; es enthält, so wie das Barytsalz, aus der wässerigen Auflösung krystallisirt, 2 Atome Wasser.

Campher zerlegt in Cymen und Wasser. 467. Destillirt man Campher mit wasserfreier Phosphorsäure und rectificirt das Destillat zu wiederholten Malen über wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man Cymen und Wasser ($20C32H2O = 20C28H$ und $4H2O$). Es verhält sich also der Campher zum Cymen wie Alkohol zum Aetherin oder wie Wallrathalkohöl (Aethal) zum Wallrathätherin (Ceten).

Vorkommen des Camphers, 468. Campher. Im Campherbaum (*Laurus Camphora*) ist häufig im Holze der Campher in größeren Massen abge-
sondert, gewöhnlich kommt er jedoch in der ganzen Masse

Darstellung, des Holzes vertheilt vor. Das Holz wird in Stücke zersägt, und in einem eisernen Kessel mit einem irdenen Helm, in welchem sich Reiser und Stroh befinden, mit Wasser destillirt; an diese setzt sich der Campher an. Dieser rohe Campher wird mit etwas Kalk oder Kreide und Kohle in flachen gläsernen Kolben sublimirt und bildet

Eigenschaften, dann eine in kleinere Stücke leicht zu zerbröckelnde, farblose, halbdurchsichtige Masse, welche nur etwas leichter als Wasser ist. In diesem ist er nur sehr unbedeutend löslich, von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst, bei gewöhnlicher Temperatur ist er nur wenig flüchtig, sein Geruch aber so intensiv, daß er dessenungeachtet stark auf die Geruchsorgane wirkt; in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, sublimirt er sich an die kälteren Theile derselben in bestimmbarern Krystallen.

Er schmilzt bei 175° und kocht bei 204° . Ein Atom Campher besteht aus $20C32H20$ und 1 M. Campher- gas aus 5 M. Kohlengas, 8 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauer- stoffgas oder aus 1 M. Cymengas und 1 M. Wassergas. Zusammen-
setzung.

Setzt man Campher zu Brom, so bildet sich ein Campher und krystallisirter Körper $20C32H204Br$; an der Luft Brom.
entweicht das Brom sogleich.

469. Campholsäure. Leitet man mehrere Male über Camphol- Kalikalk bei einer Temperatur von 300° — 400° Campher- dampf (man kann dazu ein verschlossenes Rohr nehmen), zieht die Masse nachher mit kochendem Wasser aus und setzt zu der filtrirten Auflösung Säure im Ueberschuß hinzu, so scheidet sich eine weißse krystallinische Substanz, Cam- pholsäure, aus, die man durch Auswaschen und Auflö- sen in einem Gemenge von Alkohol und Aether aus dieser Flüssigkeit krystallisirt erhalten kann. Sie schmilzt bei 80° , kocht bei 250° , ist unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sättigt die Basen vollkommen. Campholsaures Silberoxyd, welches man in weißen Flocken, und campholsaure Kalkerde, die man krystallinisch durch Fällung mit campholsaurem Ammoniak erhält, bestehen, bei 100° getrocknet, jenes aus $Ag+20C34H30$, diese aus $Ca+20C34H30$, die Krystalle enthalten 1 Atom Wasser. Die krystallisirte Säure besteht aus $20C36H40$, ihr spec. Gew. in Gas- form beträgt 5,94 (gefunden 6,06). Sie ist demnach ent- standen, indem 1 Atom Campher 2 Atome Wasser auf- nahm, oder 1 M. Camphergas mit 1 M. Wassergas zu 1 M. Campholsäure sich verband. Camphol-
säure.
Darstellung,
Eigenschaften,
Salsc,
Zusammen-
setzung
derselben.

470. Campholen. Destillirt man die Campholsäure über wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man eine Flüs- sigkeit, die bei 135° kocht und im gasförmigen Zustand ein spec. Gew. von 4,34 (gefunden 4,35) hat; sie besteht aus $18C32H$ (Campholen) und hat sich wahrscheinlich gebildet, indem Wasser und Kohlenoxydgas sich entwickelten. Campholen.

471. Campholon. Unterwirft man den camphol- Campholon

sauren Kalk der Destillation, so erhält man ein Oel, welches aus $19C34H10$ (Campholon) besteht.

Camphron. 472. Camphron. Campher, über schwach rothglühenden Kalk geleitet, wird zerlegt in Wasser und Camphron, $30C44H10 : (1\frac{1}{2} \cdot (20C32H20) - 4H2O = 30C44H10$.

Eigenschaften. Dieses ist farblos, dünnflüssig, leicht in Alkohol und Aether löslich und kocht bei 75° . Glüht der Kalk sehr stark, so erhält man außer gasförmigen Kohlenwasserstoffarten und Kohlenoxyd eine große Menge Naphtalin.

Camphersäure. 473. Camphersäure. Ein Theil rauchende Salpetersäure löst 6 Th. Campher zu einer ölartigen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Wasser der Campher unverändert abgeschieden wird. Destillirt man 1 Th. Campher mit 8 Th. concentrirter Salpetersäure und giesst die übergegangene Säure so oft zurück, als sich noch Stickstoffoxyd entwickelt, so krystallisirt die Camphersäure aus der erkalteten sauren Flüssigkeit heraus. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in kochendem und Erkalten des letztern erhält man sie in Krystallen.

Eigenschaften. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in 8 Th. kochendem, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. Bei 63° schmilzt sie, und zerfällt, der Destillation unterworfen, in Wasser und wasserfreie Camphersäure. Die wasserhaltige besteht aus $10C14H3O + H$, die wasserfreie aus $10C14H3O$. Diese schmilzt bei 217° und kocht bei 270° , ist schwerer in Alkohol löslich als die wasserhaltige, aus einer heißen Lösung sondert sie sich in langen Krystallnadeln aus; sie löst sich auch nur sehr schwer in Wasser, mit letzterem einige Zeit gekocht, ändert sie sich in wasserhaltige Säure um, wie die sublimirte Milchsäure. Das spec. Gew. der wasserfreien Säure ist 1,194. Beide Säuren zeigen in ihrem Verhalten zu den Basen einige Verschiedenheit. Sättigt man eine kochende Auflösung der gewöhnlichen Säure mit kohlensaurem Ammoniak, so erhält man ein in weissen Prismen krystallisirendes Salz, welches leicht in Wasser löslich ist, sauer reagirt und bei 100° getrocknet aus $2(NH^3H) + H +$

3(10C14H3O) besteht. Das bei 100° fortgegangene Wasser beträgt 9 Atome. Salpetersaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd werden von diesem Salz gefällt. Stellt man auf dieselbe Weise das Salz der wasserfreien Säure dar, so erhält man eine neutrale Verbindung, $\text{NH}^3 \text{H} + 10\text{C}14\text{H}3\text{O}$, welche Silberoxyd-, Kupferoxyd- und Bleioxydsalze nicht fällt.

474. Campherschwefelsäure. Setzt man in kleinen Mengen zu Nordhäuser rauchender Schwefelsäure Camphersäure, so löst sich diese auf und kann durch Zusatz von Wasser wieder daraus abgeschieden werden. Erhitzt man aber die Auflösung im Wasserbade, so findet Entwicklung von Kohlenoxyd|Statt, und wenn die Einwirkung gehörig vollendet ist, so löst sich die Flüssigkeit vollkommen in Wasser auf. Mit kohlen-saurem Baryt erhält man auf gewöhnliche Weise eine Auflösung von campherschwefelsaurer Baryterde, welche man nicht krystallisirt erhalten kann; das unter der Luftpumpe getrocknete Salz besteht aus $\text{Ba} + 9\text{C}14\text{H}3\text{O} + \text{S}2\text{O}$. Das Bleisalz, auf dieselbe Weise dargestellt, das Kalisalz, welches man krystallinisch erhält, und das Kalksalz haben eine analoge Zusammensetzung; die beiden letztern wurden durch Sättigung der Säure mit der Basis dargestellt. Die Säure erhält man, wenn man das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt; unter der Luftpumpe abgedampft krystallisirt sie mit 3 Atomen Wasser verbunden; stets aber zerlegt sich ein Theil derselben, indem Schwefelsäure frei wird. Die Bildung dieser Säure verdient noch eine nähere Untersuchung.

Campherschwefelsäure,
Darstellung,

Salze,

Eigenschaften.

475. Borneen. Das frische Baldrianöl, welches man durch Destillation der Baldrianwurzel (*Radix Valerianae*) mit Wasser erhält, besteht wesentlich aus zwei Substanzen, Valerol und Borneen. Unterwirft man dieses Oel der Destillation und destillirt die ersten übergegangenen Mengen mit schmelzendem Kali, so oxydirt sich das Valerol unter Entwicklung von Wasserstoff

Borneen.
Darstellung,

zu Baldriansäure, welche vom Kali zurückgehalten wird, und ein farbloses Oel geht über. Durch wiederholte Rectification kann man dasselbe von einem darin aufgelösten campherartigen Körper, indem man nur die zuerst übergegangenen Mengen sammelt, rein erhalten. Es

Eigenschaften. ist leichter als Wasser, riecht wie Terpenthinöl, nur angenehmer, kocht constant bei 160° , absorbiert Chlorwasserstoff und verbindet sich damit zu einem krystalinischen Körper. Salpetersäure wirkt auf dasselbe stark zersetzend ein, der gewöhnliche Campher bildet sich dabei nicht. Mit Sauerstoff kann man es lange stehen lassen, ohne dass es sich damit verbindet; auf 8H enthält es 5C, das spec. Gew. des Borneengases beträgt 4,66 (gefunden 4,60), 1 Maafs desselben enthält demnach 5 M. Kohlengas und 8 M. Wasserstoffgas.

Dieselbe Substanz fließt aus den Einschnitten junger Bäume von *Dryobalanops Camphora* aus und ist unter dem Namen flüssiger Borneocampher bekannt.

Borneol.

476. Borneol. In dem Baldrianöl ist eine campherartige Substanz aufgelöst, in welche sich das Borneen sehr leicht umändert, wenn man es eine Zeitlang mit einer Kalilösung stehen läßt. Durch Alkohol, worin Kali und Oel sich zusammen auflösen, wird die Bildung dieses Körpers noch mehr begünstigt, durch Wasser fällt man ihn aus der Flüssigkeit.

**Borneo-
(Sumatra-)
Campher.**

Derselbe Körper kommt in den Höhlungen der Stämme alter Bäume von *Dryobalanops Camphora* vor und ist unter dem Namen Borneo- oder Sumatracampher bekannt. Man erhält ihn im Handel in kleinen Stücken, die aus weissen, durchsichtigen, zerreibbaren Krystallen be-

Eigenschaften, stehen, er riecht wie der gewöhnliche Campher, schwimmt auf Wasser, ist wenig darin löslich, sehr löslich in Alkohol und Aether, man erhält ihn in bestimmbarern Krystallen, er schmilzt bei 198° , kocht bei 212° . 1 Maafs

Zusammensetzung.

seines Gases besteht aus 5 M. Kohlengas, 9 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, also aus 1 M. Borneolgas und 1 M. Wassergas, und 1 Atom aus $20C36H2O$.

Unterwirft man ihn mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, so geht Borneen über und Wasser bleibt, mit der Phosphorsäure verbunden, zurück.

477. Läßt man Borneol (Borneocampher) mit Salpetersäure von mittlerer Stärke kochen, so entwickeln sich röthliche Dämpfe und eine Flüssigkeit von ölartigem Ansehn schwimmt auf der Säure; aus dieser fällt Wasser weiße Flocken aus, welche gewöhnlicher Campher sind. Man erhält ihn gleichfalls, wenn man Baldrianöl, welches Borneol enthält, mit rauchender Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit mit kohlen saurem Natron sättigt. Auch durch Behandlung des Oels von *Salvia offic.*, welches aus $24C40H2O$ besteht, mit Salpetersäure, erhält man Campher.

Bildung von
Campher
durch
Oxydation
von Borneol.

478. Cumin. Destillirt man 6 Theile krystallisirte Cuminsäure mit 24 Th. Baryhydrat, so erhält man kohlen saure Baryterde und Cumin und Wasser gehen über. Das Cumin, auf ähnliche Weise wie Benzin gereinigt, ist farblos, riecht dem Benzin ähnlich. Im Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, es kocht constant bei 144° und destillirt unzersetzt über. Ein Atom Cumin besteht aus $18C24H$. Das spec. Gew. in Dampf form beträgt 4,12 (gefunden: 3,96); in 1 M. Cumingas ist demnach $4\frac{1}{2}$ M. Kohlengas und 6 M. Wasserstoffgas enthalten.

Cumin.
Darstellung,
Eigenschaften,
Zusammensetzung,

479. Mit Salpetersäure giebt es eine vielleicht dem Nitrobenzid analoge Verbindung, die schwerer als Wasser ist, und mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, eine eigenthümliche krystallinische Säure giebt.

Verhalten
zu
Salpetersäure.

480. Cuminschwefelsäure. Ein Theil Cumin löst sich, wenn man es eine Zeitlang mit 2 Th. rauchender Schwefelsäure stehen läßt, auf, mit Wasser versetzt, giebt die dunkelbraune Lösung eine farblose Flüssigkeit, welche, mit kohlen saurem Baryt in Ueberschuß versetzt, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft, glänzende Krystalle von cumin-

Cuminschwefelsäure.

schwefelsaurem Baryt giebt, ein anderes Nebenproduct bildet sich dabei nicht. Das Barytsalz ist leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, andere Salze werden dadurch nicht gefällt; bei 100° getrocknet besteht es aus $BaS + 18C_{22}H_{2}O$.

Cuminol.

481. Cuminol. Setzt man, nachdem die Temperatur des Römisch-Kümmelöls bis 200° gestiegen war, die Destillation fort, so besteht das Uebergegangene nur aus Cuminol; destillirt man es bei Ausschluß der Luft, so geht es unverändert über; es ist farblos, besitzt den eigenthümlichen Geruch des Oels, schmeckt scharf brennend, kocht bei 220°. Ein Atom desselben besteht aus $20C_{24}H_{2}O$ und ein Maass Cuminolgas aus 5 M. Kohlendgas, 6 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, oder aus 1 M. Cumingas und 1 M. Wassergas, spec. Gew. desselben 5,094 (gefunden 5,24).

Cuminsäure.

Bildung,

482. Cuminsäure. Bei der gewöhnlichen Temperatur absorbirt das Cuminol den Sauerstoff der Luft, rascher, wenn eine Basis gegenwärtig ist, indem es sich in Cuminsäure umändert; auch durch rauchende Salpetersäure bei Vermeidung von Hitze und durch feuchtes Chlor erhält man Krystalle von Cuminsäure. Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn man auf schmelzendes Kali tropfenweis das Römisch-Kümmelöl fallen läßt; jeder Tropfen wird bei der Berührung mit Kali zuerst roth dann weiß, Wasserstoff entwickelt sich und das Cymen entweicht unzersetzt. Das Kalisalz löst man in Wasser auf und zur Flüssigkeit setzt man Salpetersäure in geringem Ueberschufs, wodurch die Säure sich in gelblichen Flocken ausscheidet, welche ausgewaschen und mit Wasser erwärmt wie ein Oel sich auf der Oberfläche desselben ansammelt; von etwa beigemengtem Harz kann man sie durch Destillation und Umkrystallisiren aus

Darstellung,

Eigenschaften.

Alkohol reinigen. Sie ist fast gar nicht in kaltem Wasser, nur wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether; beim Verdampfen einer solchen Auflösung bleibt sie in weissen, farblosen Tafeln zurück, sie

schmeckt sauer und riecht wanzenähnlich, schmilzt bei 92°, kocht jenseits 250°, löst sich in langen Nadeln sublimiren. Ihr Silbersalz besteht aus $\text{Ag} + 20\text{C}22\text{H}3\text{O}$, ihr Barytsalz, bei 100° getrocknet, aus $\text{Ba} + 20\text{C}22\text{H}3\text{O}$ und die krystallisirte Säure aus $20\text{C}24\text{H}4\text{O}$; sie ist demnach der Benzoësäure ganz analog zusammengesetzt. Sie hat ungefähr dieselbe Verwandtschaft zu den Basen wie die Benzoësäure, ihre Salze kann man durch directe Verbindung mit den Basen und die schwerlöslichen auch durch doppelte Zersetzung darstellen, das Barytsalz in krystallinischen Blättern, das Silbersalz als käsigen Niederschlag und das Ammoniak Salz als eine krystallinische Masse, welche an der Luft matt wird, das Kalisalz ist zerfließlich. Den Cuminsäureäther erhält man auf ähnliche Weise wie den Benzoësäureäther, er ist eine farblose Flüssigkeit, riecht nach Aepfeln, kocht bei 240°, und verhält sich überhaupt dem Benzoëäther sehr ähnlich; er besteht aus $4\text{C}10\text{H}1\text{O} + 20\text{C}22\text{H}3\text{O}$, das spec. Gew. seines Dampfes beträgt 6,583 (gefunden: 6,65), 1 Maass desselben enthält demnach 6 M. Kohlendgas, 8 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas. Mit rauchender Salpetersäure giebt Cuminsäure eine der Benzoësalpetersäure ähnliche Verbindung.

Zusammensetzung.

Salze.

Cuminsäureäther.

483. Chlorcuminol. Leitet man Chlor zu Cuminol, so entweicht Chlorwasserstoff, und fährt man damit so lange fort als noch etwas Chlor aufgenommen wird, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die, der Destillation unterworfen, sich zersetzt, mit feuchter Luft in Berührung, noch schneller mit Wasser in Chlorwasserstoff und Cuminsäure zerfällt; sie besteht demnach aus $20\text{C}22\text{H}2\text{Cl}2\text{O}$, ist also dem Chlorbenzoyl (s. oben p. 165 §. 186.) analog zusammengesetzt. Mit wasserfreiem Alkohol giebt sie keinen Aether, auch mit Ammoniak keine Amidverbindung.

Chlorcuminol.

484. Dem Chlor ähnlich verhält sich das Brom. Mit dem Bromcuminol. Ammoniak und mit rauchender Schwefelsäure scheint es ähnliche Verbindungen zu geben wie das Bittermandelöl.

Aus diesen Thatsachen folgt, daß sich das Cuminol und die Cuminsäure zum Cumin verhalten, wie die Benzoësäure und das Bittermandelöl zum Benzin. Das Cuminol besteht also aus 1 At. Cumin + 1 At. Ameisensäure weniger 1 At. Wasser ($20C\ 24H\ 2O = 18C\ 24H + 2C\ 2H\ 3O - 2H\ 1O$) und die an Basen gebundene Cuminsäure aus 1 At. Cumin und 2 At. Kohlensäure, weniger 1 At. Wasser ($20C\ 22H\ 3O = 18C\ 24H + 2C\ 4O - 2H\ 1O$).

Festes Pfeffermünzöl.

485. Das feste Pfeffermünzöl setzt sich beim Erkalten in gut bestimmbaren Krystallen aus dem flüssigen Oele ab, welches man durch Destillation der *Mentha piperita* mit Wasser erhält. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 34° und kocht bei $213^{\circ},5$. Durch Destillation kann man es reinigen; es besteht aus $20C\ 40H\ 2O$ und hat im gasförmigen Zustande ein spec. Gew. von 5,455 (gefunden 5,62), ein Maafs besteht demnach aus 5 Kohlengas, 10 Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Sauerstoffgas oder aus 3 M. Menthengas und 1 M. Wassergas.

Zusammensetzung.

Menthen.

Darstellung,

Eigenschaften,

486. Menthen. Setzt man in einer tubulirten Retorte zu dem festen Oel wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Mengen, so bilden sich zwei Schichten, durch Destillation scheidet man die obere ab. Destillirt man diese noch einige Male mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man das Menthen klar und durchsichtig und dünnflüssig. Kalium verändert es nicht; in Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich; es kocht bei 163° , und hat ein spec. Gew. von 0,851; es besteht aus $20C\ 36H$. Das spec. Gew. im luftförmigen Zustande ist 4,835 (gefunden 4,95 und 4,935); 1 M. Menthengas besteht also aus 5 M. Kohlengas und 9 M. Wasserstoffgas.

Verhalten zu Schwefelsäure.

Reibt man 1 Th. des festen Pfeffermünzöls mit 2 Th. Schwefelsäure zusammen, so findet keine Einwirkung Statt; erhitzt man aber das Gemenge in einem Wasserbade, so treunt es sich in zwei Schichten, in eine dünn-

flüssige und eine dickflüssige. Behandelt man erstere zu wiederholten Malen mit Schwefelsäure, so besteht sie nur aus reinem Menthen, eine Menthenschwefelsäure bildet sich nicht dabei.

487. Setzt man zum schmelzenden Oel Phosphorchlorid in kleinen Stücken, so lange noch Chlorwasserstoff sich entwickelt, unterwirft die Masse der Destillation und setzt zum Destillat Wasser hinzu, so sondert sich ein ölartiger gelber Körper aus, auf den man wiederholt, wie auf das feste Oel, Phosphorchlorid einwirken läßt. Von allem Wasser befreit, besteht er aus $20C34H2Cl$. Durch weitere Einwirkung des Chlors auf das Oel erhält man verschiedene nicht krystallisirbare Producte, je nachdem man dasselbe im Sonnenlichte oder im Dunkeln einwirken läßt.

Chlor-
menthen.

488. Erwärmt man Salpetersäure mit Menthen, so findet eine heftige Einwirkung Statt; nach langer Einwirkung erhält man eine ölartige, in Wasser und Alkohol lösliche Säure, die noch mehr untersucht zu werden verdient.

Menthen
und
Salpetersäure,

489. Chlor wirkt gleichfalls stark auf Menthen ein, indem Chlorwasserstoff entweicht. Zuletzt erhält man einen ölartigen Körper, welcher aus $20C25H11Cl2O$.

und
Chlor.

490. Unterwirft man das rohe Cedernöl, welches aus dem virginischen Cedernholz dargestellt wird, der Destillation, so geht bei 282° das Meiste über. Das Destillat besteht aus einer festen und flüssigen Masse; durch Pressen zwischen Leinwand trennt man die flüssige und durch wiederholtes Auflösen der festen in Alkohol, worin die flüssige leichter löslich ist, erhält man die feste rein. Sie ist sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln, die bei 74° schmelzen, bei 282° kocht sie. Sie besteht aus $32C52H2O$, das spec. Gew. derselben im gasförmigen Zustande beträgt 8,1 (gefunden 8,4), 1 M. des Dampfs besteht demnach aus 8 M. Kohlenstoffgas, 13 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, oder aus 1 M. Cedrengas und 1 M. Wassergas.

Cedernöl.

Zusammen-
setzung.

Cedren.

491. Cedren. Destillirt man das feste Oel wiederholt mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 0,984 spec. Gew., die bei 248° kocht; sie besteht aus 32C48H, ihr spec. Gew. im gasförmigen Zustande beträgt 7,5 (gefunden 7,9), 1 M. enthält demnach 8M. Kohlenstoffgas, 12M. Wasserstoffgas. Gegen Schwefelsäure und Phosphorchlorid verhält es sich wie das feste Pfeffermünzöl.

Sucht man das flüssige Cedernöl durch wiederholte Destillation, indem man immer die zuerst übergehenden Mengen verwendet, rein zu erhalten, so gewinnt man zuletzt eine Flüssigkeit, die zwischen 264° und 268° kocht, welche die Zusammensetzung des Cedrens hat und demselben in seinen Eigenschaften ähnlich ist.

Helenen.

492. Helenen. Destillirt man Helenin, 15C20H2O, mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser. Vermittelt rauchender Schwefelsäure und Wasser, durch Entwässern mit Chlorcalcium und wiederholtes Destilliren erhält man eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, Helenen, die bei 200° kocht, von rauchender Schwefelsäure und rauchender kalter Salpetersäure nicht angegriffen wird; sie besteht aus 15C16H.

Helenin.

493. Das Helenin kommt in der Wurzel von Inula Helenium vor und zwar kann man schon mit bloßen Augen Krystalle desselben in den Höhlungen der getrockneten Wurzel entdecken. Mit Alkohol kann man es am bequemsten aus der Wurzel ausziehen, und wenn man einen Ueberschufs des Alkohols durch Destillation entfernt hat, so setzen sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle von Helenin ab, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Sie sind bestimmbar, farblos, leichter als Wasser, unlöslich in letzterem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; bei 72° schmelzen sie

und zwischen 275°—280° kochen sie, wobei sie sich theilweis zersetzen. Kaustische Alkalien sind ohne Wirkung darauf, kalte Salpetersäure und Essigsäure lösen sie unverändert auf; sie bestehen aus $15C20H2O$.

494. Versetzt man Helenin mit rauchender Schwefelsäure, so erhält man eine schwarze Masse ohne Entwicklung von schweflichter Säure. Nach der gewöhnlichen Methode kann man mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz erhalten, welches sich aber schon beim Abdampfen zersetzt, indem schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet. Helenin-
schwefelsäure.

495. Lässt man in der Wärme Salpetersäure auf Helenin wirken, so entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe und ein harzähnlicher rother Körper bildet sich, welcher in Ammoniak leicht sich löst. Vielleicht ist er dem Nitrobenzid analog zusammengesetzt. Helenin und
Salpetersäure.

496. Kalt, selbst bei Unterstützung des Sonnenlichtes, wirkt das Chlor nicht auf Helenin; im Wasserbade erhitzt, bildet sich, indem Chlorwasserstoff entweicht, eine klebrige Masse. Wenn dies nicht mehr Statt findet und man den Rückstand mit Alkohol kocht, so erhält man beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit gelbe Flocken, welche aus $15C20H2O4Cl$ bestehen. Erhitzt man diese Chlorverbindung mit Kalkerde, so erhält man aufser Chlorwasserstoff eine große Quantität Naphtalin in krystallinischen Blättchen $15C20H2O4Cl-4H4Cl-4H2O = 15C12H \left(\frac{3 \cdot (20C16H)}{4} \right)$. Helenin und
Chlor.

497. Phenol. Destillirt man ein Gemenge von Spiroylsäure (Salicylsäure) mit Kalkerde oder auch mit Glaspulver, so zerlegt sich erstere in Kohlensäure und ein fast farbloses Oel, Phenol, welches, wenn die angewandten Substanzen vollkommen trocken waren und die Temperatur niedrig ist, fest wird. Auch wenn man spiroylsaures Phenol.
Darstellung
aus
spiroylsaurem
Kalk,

Ammoniak der Destillation unterwirft, bildet sich kohlen-saures Ammoniak und Phenol.

aus dem
Steinkohlenöl.

In größerer Menge kann man das Phenol sich verschaffen, wenn man das rectificirte Oel aus den Destillationsproducten der Steinkohlen, welches zwischen 150° bis 200° kocht, mit einer gesättigten Kalilösung versetzt und noch etwas gepulvertes Kali hinzufügt; das Oel erstarrt zu einer weichen, teigartigen, krystallinischen Masse. Setzt man zu dieser Wasser hinzu, so erhält man eine öllartige und wässerige Flüssigkeit. Trennt man diese von ersterer, sättigt sie mit Salzsäure, so scheidet sich ein öllartiger Körper aus und wenn man von diesem denjenigen Theil nimmt, welcher zwischen 187° — 188° kocht, und ihn einer niedrigen Temperatur aussetzt, so wird er fest. Erkaltet man ihn ganz langsam, so erhält man isolirte Krystalle, Phenol, von denen man die Flüssigkeit abtröpfeln lassen kann; sie sind farblos, nadel-förmig, schmelzen bei $+35^{\circ}$, kochen zwischen 187° — 188°, ihr spec. Gew. ist 1,065, der Luft ausgesetzt zerfließen sie sogleich, die kleinste Quantität Feuchtigkeit scheint hinreichend sie aufzulösen. Das Phenol löst sich wenig in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß, einige Tropfen dieser Flüssigkeiten verhindern die Krystallisation desselben; es löst Schwefel und Jod auf, coagulirt das Eiweiß und wird von Essigsäure sehr leicht aufgelöst. Es besteht aus $12C12H2O$ und hat sich also aus der Spiroylsäure, $14C12H6O$, gebildet, indem 2 At. Kohlensäure ausgeschieden wurden ($12C12H2O = 14C12H6H - 2C4O$). Mit Kali, Natron, Baryterde und Bleioxyd kann man es verbinden, nicht mit dem Ammoniak, mit Kali zu einem weissen, in Wasser und in Alkohol löslichen, in Nadeln krystallisirenden Salze, welches sich auch unter Wasserstoffentwicklung bildet, wenn man Kalium auf das Phenol wirken läßt, unstreitig indem, wie beim Alkohol, ein Atom Wasser des-selben zersetzt wird.

Eigenschaften,

Zusammen-
setzung,

Salze.

498. Phenolschwefelsäure. Gießt man Schwefel-Phenolschwefelsäure auf Phenol, so lösen sich ohne Färbung diese Körper in jedem Verhältniß auf. Beim Ueberschuß von Schwefelsäure scheidet aus dieser Flüssigkeit Wasser kein Phenol mehr aus, dieses hat sich also vollständig mit der Schwefelsäure verbunden. Nach der gewöhnlichen Methode stellt man das Barytsalz dar, welches durch Abdampfen seiner Auflösung als krystallinische Masse erhalten und durch Auflösen in Alkohol gereinigt wird. Aus dem Barytsalz erhält man die Säure und zwar durch Verdampfen im luftleeren Raum als syrupsdicke Flüssigkeit. Das Barytsalz, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, besteht aus $Ba + 12C12H2O2S6O$, das krystallisirte enthält 3 At. Wasser, wird das Salzstärker erhitzt, so erhält man Phenol.

499. Chlorphenolsäure (Chlorphenissäure). Chlorphenol-
säure.
Darstellung,
Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das Phenol erhält man drei neue Säuren, wovon man die beiden Chlorverbindungen am besten aus dem Steinkohlenöl selbst darstellt, indem man durch das Oel, welches zwischen 170°—190° kocht, Chlor leitet, bis die Masse fest wird; diese unterwirft man darauf der Destillation. Von dem übergegangenen Oel verwirft man die ersten und letzten Mengen und leitet in das Uebrige so lange Chlor hinein, bis man eine krystallinische teigige Masse erhält, die durch Pressen zwischen Fließpapier vom anhängenden Oel gereinigt wird. Man kocht sie darauf mit verdünntem Ammoniak und aus der filtrirten Auflösung krystallisirt das wenig lösliche Ammoniaksalz heraus; dieses löst man wieder in Wasser und zerlegt es mit Salzsäure; die ausgeschiedene Chlorphenolsäure erhält man durch Destillation rein und weiß in seidenglänzenden Nadeln. Sie ist kaum in Wasser, in jedem Ver-
Eigenschaften,
hältniß in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 44°, kocht bei 250° und destillirt unverändert über, sie hat einen sehr durchdringenden charakteristischen Geruch. Das Kalksalz ist gallertartig und weiß, das Barytsalz
Salze.
krystallinisch, wenn es sich in einer heißen Lösung

bildet; bei 100° getrocknet, besteht es aus $\text{Ba} + 12\text{C} 4\text{H}6\text{ClO}$ und die krystallisirte Chlorphenolsäure aus $12\text{C}6\text{H}6\text{Cl}2\text{O}$.

Das Oel, welches in der krystallinisch teigigen Masse eingemengt ist, enthält die andere Chlorverbindung (Chlorphenessäure), die von der Chlorphenolsäure durch in Wasser gelöstes kohlen-saures Natron getrennt wird, welches sie nicht zerlegt, während das chlorphenolsaure Natron sich in Wasser auflöst. Mit Ammoniak verbindet sie sich, sie besteht wahrscheinlich aus $12\text{C}8\text{H}4\text{Cl}2\text{O}$. Leitet man Chlor zu diesem Körper, so ändert er sich in die vorhergehende Verbindung um.

Bei der Einwirkung des Chlors auf den Indigo bildet sich gleichfalls Chlorphenolsäure und noch eine andere ähnliche Säure, welche im krystallisirten Zustande aus $12\text{C}2\text{H}10\text{Cl}2\text{O}$ und deren Silbersalz aus $\text{Ag} + 12\text{C}10\text{Cl}1\text{O}$ besteht, die also durch weitere Einwirkung des Chlors auf die Chlorphenolsäure sich gebildet hat. Da man diese Säuren auf diesem Wege zuerst dargestellt hat, so wird jene auch Chlorindoptensäure, diese gechlorte Chlorindoptensäure genannt.

Bromphenol-
säure.

500. Bromphenolsäure (Bromphenissäure). Setzt man Brom zum Phenol hinzu, so entwickelt sich Bromwasserstoff in großer Menge; zuletzt unterstützt man die Einwirkung durch Wärme; beim Erkalten erhält man eine braune Masse, die man mit verdünntem Ammoniak kocht, die filtrirte Auflösung des Ammoniaksalzes fällt man mit Salzsäure und die ausgeschiedene Bromphenolsäure reinigt man durch Abwaschen und Destillation. Sie ist farblos und krystallisirt in Nadeln; sie ist etwas weniger in Alkohol und Aether löslich als die Chlorverbindung und destillirt unverändert über. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln; es fällt die Lösungen verschiedener Metallsalze; aus einer concentrirten Lösung erhält man das Kalk- und Barytsalz in Nadeln krystallisirt. Die krystallisirte Bromphenolsäure besteht aus $12\text{C}6\text{H}6\text{Br}2\text{O}$.

Phenolsalpe-
tersäure.

Darstellung,

501. Phenolsalpetersäure (Nitrophenessäure). Auf 10 Th. Steinkohlenöl, welches zwischen 160°—190° kocht, gießt man allmählig 12 Theile Salpetersäure. Man muß eine

sehr große Schale nehmen, denn es findet eine heftige Einwirkung Statt. Wenn diese aufgehört hat, entfernt man durch Wasser die freie Salpetersäure, kocht den Rückstand mit verdünntem Ammoniak und filtrirt rasch; aus der Flüssigkeit sondert sich eine braune feste Masse ab, die man mit kaltem Wasser abwäscht. Von 10 Th. Oel kann man bis gegen 4 Th. dieses Salzes erhalten. Das Ammoniaksalz löst man in kochendem Wasser, versetzt die Auflösung mit Salpetersäure und die beim Erkalten derselben sich ausscheidende krystallinische Säure reinigt man durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren. Die Krystalle sind bestimmbar, von gelblicher Farbe, geruchlos, schmelzen bei 104° , kleine Mengen kann man destilliren, größere werden zersetzt mit schwacher Detonation. Sie ist fast unlöslich in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Gewöhnliche Schwefelsäure löst sie unverändert auf, Nordhäuser zersetzt sie. Chlor wirkt nicht darauf ein, Brom bildet mit ihr eine noch zu untersuchende Verbindung. Die Säure besteht aus $12C_8H_4N_{10}O$ ($=12C_{12}H_{20} + 4N_{10}O - 4H_2O$). Das bei 100° getrocknete Kalisalz besteht aus $K + 12C_6H_4N_9O$; analog zusammengesetzt wurde auch das Barytsalz gefunden. Die Salze erhält man durch directe Verbindung der Basis mit der Säure; sie sind fast alle löslich in Wasser und krystallisirbar, gelb oder orangefarben, ihre Auflösungen färben die Gewebe intensiv gelb, stark erhitzt detoniren sie schwach. Das Baryt- und Kalisalz kann man in bestimmbarern Krystallen erhalten, die anderen in krystallinischen Nadeln, das Kalisalz enthält 1 At., das Barytsalz, dessen Krystalle ausgezeichnet schön sind, 5 At. Wasser. Das Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser sehr wenig löslich.

Eigenschaften,

Zusammensetzung,

Salze derselben.

502. Kocht man die Phenolsalpetersäure mit Salpetersäure, so ändert sie sich in Pikrinsalpetersäure um (s. I. Bd. 2. Abthlg. p. 195. §. 251), die man auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Phenolsalpe-

Pikrinsalpetersäure entsteht durch Verbindung der Salpeter

säure mit der
Phenolsalpe-
tersäure.

säure erhalten kann, wenn man die Mutterlauge von der Krystallisation des phenolsalpetersauren Ammoniaks mit Salpetersäure zersetzt und den Niederschlag mit Salpetersäure kocht; bei der weitem Reinigung verfährt man wie bei der Phenolsalpetersäure.

Ueber das
Phenol und
dessen
Kohlenwasser-
stoff im All-
gemeinen.

503. In seinen Verbindungen mit Basen, Schwefelsäure und in seinem Verhalten gegen Chlor und Brom ist das Phenol dem Alkohol ähnlich. Die salpetersaure Verbindung dagegen besteht aus $12C_6H_4O_2N + H_2N$; diese ist demnach dadurch entstanden, daß der Kohlenwasserstoff des Phenols, $12C_6H_6$, sich mit der Salpetersäure zu einer der benzinschwefelsauren analogen Verbindung vereinigt hat, und die Pikrinsalpetersäure bildet sich, indem an diese Atomengruppe sich noch 1 Atom Salpetersäure anlegt und 1 At. Wasser austritt. Die Pikrinsalpetersäure gehört also offenbar zur Gruppe dieses Kohlenwasserstoffs, und wo diese Säure sich bildet, muß man versuchen, ob sich der Kohlenwasserstoff in den Substanzen, woraus sie entsteht, nachweisen lasse. So ist es von Wichtigkeit, ihn bei den Substanzen, die durch Zersetzung des Indigos und des Salicins entstehen, aufzusuchen, besonders da zwischen der Spiroylsäure und diesen Substanzen noch manche verbindende Körper stehen. So verwandelt sich die Spiroylsäure, mit rauchender Salpetersäure übergossen, in eine gelbe harzartige Masse, wäscht man diese zuerst mit kaltem Wasser aus und löst sie nachher in kochendem, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung dünne gelbe Nadeln ab, welche Indigsäure sind, die durch Verbindung von 1 At. Spiroylsäure mit 1 At. Salpetersäure entstanden sind: $14C_{10}H_{2N}10O$ (Indigsäure) = $14C_{12}H_6O$ (Spiroylsäure) + $2N_5O - 2H_{10}$. Dieselbe Säure wie die Pikrinsalpetersäure erhält man durch Behandeln des Indigs mit Salpetersäure. Auch in einer starken Basis, dem Anilin, die durch Destillation von Indigo mit Kali erhalten wird, ist man durch die Zusammensetzung veranlaßt, den Kohlenwasserstoff des Phenols anzunehmen. Sie besteht aus $12C_{14}H_2N$, also aus 1 At. des Kohlenwasser-

stoffs und 1 At. Ammoniak. Dieselbe Basis kommt mit dem Phenol im rectificirten Steinkohlenöl vor.

Betrachtet man die Spiroylsäure als aus Kohlen- säure und Phenol bestehend, worauf die früher ange- gebene Zerlegung der beiden Substanzen führt (s. p. 389. §. 497), so besteht die Spiräasäure aus 1 At. Phenol und 1 At. Ameisensäure weniger 1 At. Wasser, $14C12H4O$ (Spiräasäure) = $12C12H2O + 2C2H3O - 2H1O$. (S. oben p. 185. §. 205.)

504. Cumarin. In den *Tonkabohnen* kommt das Cumarin. Cumarin in kleinen Krystallen vor und in sehr geringer Vorkommen, Menge in den Blumen von *Melilotus officinalis*. Das Cu- marin zieht man aus den Tonkabohnen, welche man in kleine Scheiben zerschneidet, mit Alkohol von 0,85 aus. Die Flüssigkeit verdampft man bis zur Syrupconsistenz und beim Erkalten sondert sich das Cumarin in kleinen gelben Prismen aus, die man durch Umkrystallisiren rei- nigt. Es ist farblos, von aromatischem Geruch und bren- Eigenschaften. nendem Geschmack, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich in kochendem, bei 15° schmilzt es, bei 270° kocht es. Es löst sich ohne Veränderung in verdün- nten Säuren auf, durch concentrirte Schwefelsäure wird es verkohlt, von einer Kalilösung wird es unzersetzt auf- genommen, indem es sich mit dem Kali zu verbinden scheint, es besteht aus $18C14H4O$. Chlor und Brom wirken darauf ein, indem sie weisse krystallinische Ver- bindungen bilden; Jod, in Alkohol gelöst, ändert es in eine grüne krystallisirte Substanz um.

505. Cumarsäure. Kocht man Cumarin mit einer Cumarsäure. concentrirten Kalilösung, so entwickelt sich Wasserstoff, Darstellung, löst man das Product in Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit mit einer Säure, so sondert sich die Cumar- säure in durchsichtigen Blättchen aus, sie löst sich in Eigenschaften. kochendem Wasser auf und krystallisirt daraus beim Erkalten. Die Krystalle bestehen aus $18C16H6O$ und das Silbersalz aus $Ag + 18C14H5O$. Das Cumarin hat folglich 1 At. Sauerstoff aufgenommen.

Spiroylsäure. 506. **Spiroylsäure.** Trägt man nach und nach Cumarin in schmelzendes Kalihydrat, so entwickelt sich zuerst reines Wasserstoffgas und nachher ein brennbares Gas von aromatischem Geruch. Wenn die Masse sich entfärbt hat und erkaltet ist, löst man sie in Wasser auf und versetzt sie mit Salzsäure; man erhält dann kleine krystallinische Nadeln, welche aus $14C 12H 6O$ bestehen und Spiroylsäure (Salicylsäure) sind (s. oben p. 186. §. 207).

Nitrocumarid. 507. **Nitrocumarid.** Trägt man Cumarin in der Kälte in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich ohne Gasentwicklung gleich darin auf. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich eine flockige weiße Masse aus, welche in kochendem Alkohol löslich ist und beim Erkalten in kleinen weißen Nadeln herauskrystallisirt, sie besteht aus $18C 12H 8O 2N (= 18C 14H 4O + 2N 5O - 2HO)$.

Kocht man das Cumarin so lange mit Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, so setzt die gehörig abgedampfte Flüssigkeit, nachdem man sie mit Wasser vermischt hat, gelblich krystallinische Blätter ab, welche Pikrinsalpetersäure sind.

Cumarin und Antimon-superchlorid. 508. Erhitzt man Cumarin mit einer Auflösung von Antimonsuperchlorid in Chlorwasserstoffsäure, so sondert sich eine krystallinische gelbliche Substanz aus, welche vielleicht eine Verbindung von Antimonsuperchlorid mit Chlorcumarin ist.

Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl. 509. Das Anisöl, Fenchelöl und Sternanisöl enthalten neben einem flüssigen Körper eine feste Substanz, welche bei einer niedrigen Temperatur krystallinisch sich ausscheidet und in diesen drei Oelen dieselbe ist. Das Anisöl enthält mehr als $\frac{1}{4}$ davon; durch Auspressen zwischen Löschpapier, wiederholtes Auflösen in Alkohol und Herauskrystallisiren erhält man sie rein, farblos und in großen dünnen Blättern krystallisirt. Sie ist fast so schwer als Wasser, riecht schwächer wie Anisöl, schmilzt bei $+ 18^\circ$ und kocht constant bei 222° , wobei sie eine geringe Veränderung erleidet, sie besteht aus $20C 24H 2O$. Der Luft längere Zeit im festen Zustande ausgesetzt er-

leidet sie keine Veränderung, im flüssigen verharzt sie erst nach langer Zeit.

510. Anisoïn. Setzt man 3 Theile Schwefelsäure zu 2 Theilen festen Oels, so ändert es sich in einen harzähnlichen Körper um, aus welchem man durch Waschen mit Wasser und Destillation das Anisoïn in geringer Menge rein erhält. Es schmilzt bei 100° , ist schwerer als Wasser, unlöslich in diesem, schwer löslich in Alkohol, löslicher in Aether. Aus letzterer Auflösung setzt es sich in kleinen krystallinischen Nadeln ab. Auch Phosphorsäure, Zinnchlorid und Antimonchlorür bewirken die Bildung dieser Verbindung; sie besteht aus $20C24H2O$, ist also mit dem festen Anisöl gleich zusammengesetzt.

Anisoïn.

511. Bromanisöl. Setzt man allmählig Brom zum festen Oel, so findet eine starke Erwärmung Statt und Bromwasserstoff entwickelt sich; löst man den Rückstand in kochendem Aether auf, so erhält man beim Erkalten der Lösung Krystalle, die man durch Auspressen zwischen Löschpapier von beigemengtem Oel trennt und von Neuem mittelst Aether krystallisiren läßt. Sie bestehen aus $20C18H2O6Br$. Bis etwas über 100° erhitzt, fangen sie an sich zu zersetzen.

Bromanisöl.

512. Chlor wirkt auf das Oel noch stärker ein, indem Chlorwasserstoff entweicht, und je länger die Einwirkung des Chlors dauert, um so reicher wird der Rückstand an Chlor. Doch ist es bisher noch nicht gelungen, aus den Producten, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation rein zu erhalten sind, bestimmte Verbindungen darzustellen. Chlorwasserstoff wird vom Anisöl absorbirt, die Verbindung besteht aus $20C24H2O + 2H2Cl$.

Verhalten des Anisöls zu Chlor

und Chlorwasserstoff.

513. Anissäure. Läßt man Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf Anisöl einwirken, zuletzt mit Unterstützung von Wärme, so erhält man eine gelbe harzartige Substanz und aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Anissäure in schönen Nadeln aus, durch Abwaschen und

Anissäure. Darstellung.

- Eigenschaften,** Sublimation erhält man sie farblos und rein. Sie ist wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, erhitzt, verflüchtigt sie sich, ohne sich zu zersetzen, mit Alkalien und Erden bildet sie in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze, mit
- Salze,** Bleioxyd, Silberoxyd und mehreren anderen Metalloxyden schwerlösliche, krystallinische, welche aus einer heissen Auflösung beim Erhalten in Schuppen sich aussondern. Das Ammoniak Salz giebt im luftleeren Raum bei 100° wie das benzoësaure sein Ammoniak ab. Das Silbersalz, bei 120° getrocknet, besteht aus $\text{Ag} + 16\text{C}12\text{H}5\text{O}$, das Bleisalz hält bei dieser Temperatur 1 At. Wasser zurück und besteht aus $\text{Pb} + 16\text{C}14\text{H}6\text{O}$.
- Zusammensetzung.** Die krystallisirte Säure besteht aus $16\text{C}14\text{H}6\text{O}$ und der Aether, den man auf ähnliche Weise wie den Benzoëäther erhält, aus $4\text{C}10\text{H}10 + 16\text{C}12\text{H}5\text{O}$.
- Anissalpetersäure.** 514. Anissalpetersäure. Versetzt man das feste Anisöl mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., so findet eine heftige Einwirkung Statt, zuletzt unterstützt man diese durch Wärme, bis alles aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit versetzt man mit Wasser, wodurch die Anissalpetersäure ausgeschieden wird, die man mit Wasser auswäscht, mit Ammoniak verbindet, und aus der Auflösung des krystallisirten Ammoniaksalzes scheidet man
- Eigenschaften,** sie durch Zusatz einer Säure aus. Sie ist sehr schwer in Wasser löslich, in Alkohol und Aether löslicher, aus der alkoholischen Auflösung sondert sie sich beim Erkalten krystallinisch aus. Erhitzt, schmilzt sie bei 185° , stärker erhitzt, zersetzt sie sich, und wenn man das Rohr, worin man sie zersetzt, kurz über der Stelle, wo sie liegt, bis zum Rothglühen erhitzt, unter Verpuffen. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser leicht lösliche, mit den alkalischen Erden schwer lösliche, mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. Das Silbersalz, bei 120° getrocknet, besteht aus $\text{Ag} + 16\text{C}10\text{H}2\text{N}9\text{O}$ und die krystallisirte Säure aus $16\text{C}12\text{H}2\text{N}10\text{O}$, sie ist also der Benzoësalpetersäure analog zu-
- Salze.**

sammengesetzt. Anissalpetersäureäther ist ein fester krystallisirter Körper, den man auf ähnliche Weise erhält, wie den Benzoësalpetersäureäther.

515. Kocht man diese Säure noch eine Zeitlang mit Salpetersäure, so erhält man beim Erkalten der Auflösung eine neue Säure in kleinen Prismen, welche man durch Waschen mit Wasser und Auflösen in Alkohol, woraus sie beim Erkalten in feinen weissen Nadeln krystallisirt, reinigt. In Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Aether und Alkohol leichter löslich; sie schmilzt bei 172° — 180° , kleine Mengen davon lassen sich unzersetzt sublimiren. Chlor und Brom üfsern keine Wirkung darauf. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Säure aus $16C\ 10H\ 4N\ 14O$ besteht, also dadurch entstanden ist, dafs 2 At. Salpetersäure sich mit 1 At. Anissäure verbunden haben und 2 At. Wasser ausgetreten sind. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, die zu Kugeln zusammengruppirt sind, die Auflösung desselben giebt mit denen der alkalischen Erden krystallinische Niederschläge.

Einwirkung
der Salpeter-
säure auf Anis-
salpetersäure.

516. Chloranissäure. Leitet man über Anissäure Chlor, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und man erhält eine neue Säure, die man durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren daraus rein erhält, sie ist farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 180° und sublimirt in bestimmbar nadel-förmigen Krystallen. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind krystallinisch. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Säure aus $16C\ 12H\ 2Cl\ 6O$ besteht.

Chloranis-
säure.

217. Bromanissäure. Brom verhält sich ganz ähnlich wie Chlor gegen die Anissäure; auch hat die Bromanissäure und ihre Salze dieselben Eigenschaften wie Chloranissäure und ihre Salze. Sie schmilzt bei 205° . Wenn man auf dieselbe Weise Brom und Chlor auf Anissalpetersäure wirken läfst, so erhält man zwei neue Säuren, welche in ihren Eigenschaften einander so wie den vorhergehenden ähnlich sind. Die Bromanissalpetersäure schmilzt bei 175° — 180° , die Chloranissalpetersäure bei 170° ; beide sind sublimir-

Bromanis-
säure.

Chlor- und
Bromanissal-
petersäure.

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 ebenso 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 größerer Menge erhält man es jedoch, wenn man Steinkohlentheer der Destillation unterwirft und das Product derselben oder das käufliche Steinkohlenöl destillirt und bei 200° die Destillation abbricht; der Rückstand erstarrt zu einer festen krystallinischen Masse, die man zerstößt, mit kaltem Alkohol abwäscht und dann in kochendem Alkohol auflöst; aus der erkalteten Auflösung erhält man das Naphtalin rein in farblosen Krystallen.

Darstellung
desselben.

Naphtalin
bildet sich
auch bei
Zersetzung
der
Benzoësäure.

Naphtalin bildet sich außerdem noch, wenn ein entwässertes benzoësaures Salz, zum Beispiel benzoësaure Kalkerde, $\text{Ca} + 14\text{C} 10\text{H} 3\text{O}$, einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird. Die Verwandtschaft der Kalkerde zur Kohlensäure bewirkt, daß der Sauerstoff der Säure sich mit einem Theil Kohlenstoffgas derselben verbindet, und der übrige Kohlenstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Naphthalin welches übergeht: $14\text{C} 10\text{H} 3\text{O} = 1\frac{1}{2}\text{C}$

3O und $12\frac{1}{2}$ C 10H ($12\frac{1}{2}$ C : 10H :: 5C : 4H) bei der Destillation der benzoësauren Kalkerde erhält man es zugleich mit Carbobenzid (s. ob. p. 154). Diese Darstellung ist ein klarer Beweis, daß Naphtalin durch Zersetzung bei einer erhöhten Temperatur gebildet werden kann.

Das Naphtalin schmilzt bei 79° , kocht bei 212° , Eigenschaften, zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus, welcher dem des Flieders am ähnlichsten ist; im Wasser ist es unlöslich, in heissem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen nur sehr wenig.

Aus dem Verhältniß, wie es sich mit Chlor und Salpetersäure verbindet, folgt, daß 1 At. Naphtalin aus $20\text{C}16\text{H}$ bestehe, das spec. Gew. des Naphtalingases beträgt 4,427; in 1 M. Maafs desselben ist demnach 5 M. Kohlengas und 4 M. Wasserstoffgas enthalten; so daß also wie beim Benzin, Alkohol und vielen andern Körpern dieser Art, in einem Maafs nur $\frac{1}{2}$ so viel Atome enthalten sind als in 1 Maafs Sauerstoff. Zusammensetzung des Naphtalins.

524. 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 darstellen, 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 sind 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, Chlor und Naphtalin.

wenn ein Theil des Chlors mit Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure sich daraus ausgeschieden hat.

Naphtalinchlorür. 525. Naphtalinchlorür, $20C16H4Cl$. 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, das Naphtalinchlorür, 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.

Naphtalidchlorür. 526. Naphtalidchlorür, $20C14H2Cl(=20C16H4Cl - 2H2Cl)$. 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.

Naphtalinchlorid. 527. Naphtalinchlorid, $20C16H8Cl$. 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. Es ist weiß und pulverförmig, sehr wenig in Alkohol löslich, schmilzt bei 160° .

Naphtalidchlorid. 528. Naphtalidchlorid, $20C12H4Cl(=20C16H8Cl - 4H4Cl)$. Destillirt man Naphtalinchlorid, so ent-

wickelt 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 bestimmbaren 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 $18-20^{\circ}$ eintritt.

529. Naphtalidsequichlorid, $20C 10H 6Cl (= 20C \text{ Naphtalidsequichlorid. } 16H 12Cl - 6H 6Cl)$. Läßt man auf Naphtalinchlorür bei einer Temperatur von ungefähr 140° concentrirte Schwefelsäure einwirken, so sondert sich auf der Oberfläche der braunen Flüssigkeit, die eine eigenthümliche Säure aufgelöst enthält, ein klarer, öartiger Körper aus, der beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Er ist unlöslich im Wasser, leicht löslich in Weingeist, aus welchem er in biegsamen Nadeln, die geschmack- und geruchlos sind, herauskrystallisirt; sie schmelzen bei 74° , die Flüssigkeit kocht bei 200° und destillirt unverändert über; von einer alkoholischen Kaliauflösung werden sie gelöst, ohne Veränderung zu erleiden; sie bestehen aus $20C 10H 6Cl$.

530. Naphtalidhyperchlorür, $20C 8H 8Cl (= 20C \text{ Naphtalidhyperchlorür. } 16H 16Cl - 8H 8Cl)$. Wenn man über Naphtalin oder über die vier zuerst 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 hat erkalten lassen, sogleich erstarrt, löst sie in kochendem Alkohol auf, und läßt sie herauskrystallisiren; dieses wiederholt man mehrere Male. Die Verbindung ist weiß, geruch- und geschmacklos, etwas löslicher in 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 vom Kali.

Naphtalid-
hyperchlorid.

531. Naphtalidhyperchlorid, $20C\ 12H\ 20Cl (= 20C\ 16H\ 24Cl - 4H\ 4Cl)$. 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 nöthwendig 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 Entwicklung 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; in Alkohol ist sie wenig löslich, sie schmilzt bei 141° , läßt sich, ohne zersetzt zu werden, destilliren, und wird von wässrigem Kali, Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen; mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol gekocht, giebt sie Naphtalidhyperchlorür.

532. 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 kochen-

kochendem Aether, und durch Krystallisiren erhält man diese Verbindung rein; sie besteht aus $20C12H4Cl8Br$.

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

Naphtalid-
bromür.

534. Naphtalidbromid, $20C12H4Br$ ($=20C16H8Br-4H4Br$). 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 in Alkohol und Aether, unlöslich im Wasser, und destillirbar ohne Zersetzung; sie erstarrt bei $+59^{\circ}$. Von Schwefelsäure wird sie wenig, von Salpetersäure kalt gar nicht angegriffen. Leitet man zu der erhitzten Verbindung Chlor, so erhält man Naphtalidhyperchlorür.

Naphtalid-
bromid.

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

535. Kalt wirkt gewöhnliche 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 ölartige Flüssigkeit, aus welcher, so wie aus der Salpetersäure, sich ein krystallinischer Körper aussondert. Der ölartige 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.

Salpetersäure
und
Naphtalin

536. 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

Nitronaph-
talid.

Eigenschaften. vermitteltst Alkohol 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 Naphthalidhyperchlorür. Es besteht aus $20\text{C } 14\text{H } 2\text{N } 4\text{O}$ ($=20\text{C } 16\text{H } 2\text{N } 5\text{O} - 2\text{H } 1\text{O}$). Es verhält sich demnach zum Naphthalin, wie das Nitrobenzid zum Benzin.

Binitronaphthalid. 537. Binitronaphthalid. Setzt man zu rauchender Salpetersäure, welche man bis zum Kochen erhitzt, Naphthalin in kleinen Quantitäten, so findet sogleich eine starke Einwirkung Statt. Wenn man ungefähr $\frac{1}{4}$ von der angewandten Salpetersäure an Naphthalin zugesetzt hat, und die klare Auflösung noch einige Zeit lang kochen und dann erkalten läßt, so geseht sie fast ganz zu einer krystallinischen Masse; diese wäscht man mit Wasser gut aus, und kocht sie alsdann mit Alkohol. Was an Nitronaphthalid darin enthalten ist, wird dadurch aufgelöst, und was zurückbleibt, löst man in größeren Mengen Alkohols auf, aus welchem es rein herauskrystallisirt.

Eigenschaften. Es ist unlöslich im Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, etwas mehr in Aether. Es schmilzt bei 185° ; vorsichtig erhitzt, sublimirt es; durch ein glühendes Rohr geleitet, verpufft es. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es auf. Es besteht aus $20\text{C } 12\text{H } 4\text{N } 8\text{O}$ ($=20\text{C } 16\text{H } 4\text{N } 10\text{O} - 4\text{H } 2\text{O}$).

538. Destillirt man das Nitronaphthalid und Binitronaphthalid mit Kalkerde, so werden sie zersetzt; es entweicht Ammoniak und unter den gebildeten Producten, befindet sich Naphthalin, und beim Nitronaphthalid ein in Alkohol und Wasser unlöslicher und in Aether kaum löslicher gelblicher Körper, welcher bei 250° noch nicht, aber stärker erhitzt, schmilzt, darauf kocht und sich in gelben Nadeln sublimirt. Eine sehr geringe Menge, in Schwefelsäure gelöst, färbt diese intensiv blau violett, durch Was-

ser wird er aus dieser Lösung gefällt; er besteht aus $20C\ 14H\ 1O$.

539. Erhitzt man Binitronaphtalid mit Salpetersäure im Ueberschufs, so entweicht der größte Theil der Salpetersäure ohne Einwirkung, zuletzt steigt jedoch die Temperatur und rothe Dämpfe bilden sich, die erst, wenn alle Salpetersäure entfernt ist, aufhören. Wiederholt man den Zusatz der Salpetersäure und das Erhitzen mehrere Male, so verflüchtigt sich mit der Salpetersäure etwas Binitronaphtalid, welches sich im Hals der Retorte ansetzt; aus dem Rückstand aber kann man mit Wasser eine lösliche Säure, Nitronaphtalinsäure, ausziehen, und mit kaltem Aether einen harzähnlichen Körper, und was zurückbleibt, ist Trinitronaphtalid, welches in Aether fast unlöslich ist und nur wenig löslich in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten als krystallinisches gelbliches Pulver ausscheidet. Erhitzt, schmilzt es, bei sorgfältig gesteigerter Temperatur läßt es sich unzersetzt sublimiren, rasch erhitzt, entzündet es sich. In einer alkoholischen Kalilösung löst es sich mit rother Farbe auf, erhitzt, entwickelt die Auflösung Ammoniak, mit Säuren versetzt entwickelt sich Kohlensäure und ein braunschwarzer Niederschlag bildet sich, so daß also die Verbindung zerlegt worden ist. Das Trinitronaphtalid besteht aus $20C\ 10H\ 6N\ 12O$ ($=20C\ 16H + 6N\ 15O - 6H\ 3O$).

Trinitronaphtalid.
Darstellung,

Eigenschaften,

Zusammensetzung.

Von dieser Verbindung ist, wie es scheint, eine andere verschieden, die bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt und in Aether löslich ist und die entstehen soll, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin nicht bis zur Bildung des Trinitronaphtalids fortsetzt; sie besteht aus $40C\ 22H\ 10N\ 20O$ ($= 2 \cdot (20C\ 16H) + 10N\ 25O - 10H\ 5O$).

Setzt man die Einwirkung der kochenden Salpetersäure auf diese Verbindungen viele Tage fort, so setzen sich beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit durchsichtige Nadeln ab, welche sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether sind; bei 215° schmelzen sie, stärker erhitzt, zersetzen sie sich unter Lichterscheinung, von

warmer concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert aufgelöst, sie bestehen aus $19C\ 10H\ 6N\ 11O$, und würden demnach nicht mehr zur Naphtalinreihe gehören.

Nitronaphtalinsäure.

540. Nitronaphtalid, in einer alkoholischen Kalialösung gelöst und damit gekocht, verändert sich nicht, Binitronaphtalid entwickelt, damit gekocht, Ammoniak. Ist die Zersetzung vollendet und versetzt man dann die Flüssigkeit mit Wasser und, nachdem man sie filtrirt hat, mit Salpetersäure, so erhält man einen braunschwarzen voluminösen Niederschlag, welcher in Aether und Alkohol unlöslich ist, sich mit Alkalien zu unkrystallisirbaren Salzen vereinigt, die, erhitzt, verglimmen. Aehnliche Säuren erhält man, wenn man die übrigen Verbindungen, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin entstehen, auf dieselbe Weise behandelt. Da diese Säuren keine krystallisirbaren Verbindungen liefern und ihre Eigenschaften eine genaue Trennung nicht zulassen, so ist es schwer, über ihre Zusammensetzung zu entscheiden. Eine Untersuchung der erstern Säure hat ergeben, dafs sie aus $16C\ 9H\ 3N\ 4O$ besteht.

Phthalinsäure,
(Naphtalinsäure),

Darstellung,

541. Phthalinsäure. Setzt man Wasser zu der sauren Flüssigkeit, woraus sich das Nitronaphtalid oder Binitronaphtalid ausgeschieden haben, so sondert sich von diesem noch etwas aus und in der Flüssigkeit sind mehrere Säuren enthalten, von denen man die Nitrophenalinsäure in Krystallen erhält, wenn man die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand wieder in Wasser löst und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Neutralisirt man die Mutterlauge mit Ammoniak, so geseht sie zu einer krystallinischen Masse, wird diese in kochendem Wasser gelöst, so scheidet sich nitrophenalinsaures Ammoniak krystallinisch aus und beim Eindampfen phenalinsaures Ammoniak in braunen Körnern; in der Mutterlauge bleibt eine in Wasser leicht lösliche, noch nicht weiter untersuchte Säure zurück.

Leichter gewinnt man die Phthalinsäure, wenn man Naphtalinchlorid (s. oben §. 527.) so lange in einer Retorte mit concentrirter Salpetersäure kocht als noch rothe

Dämpfe sich entwickeln, und bis der größte Theil der Salpetersäure übergegangen ist. Den Rückstand löst man in kochendem Wasser auf und aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Phtalinsäure in Krystallen aus. Sie ist wenig in kaltem Wasser, leicht **Eigenschaften,** in Alkohol und Aether löslich, in concentrirten Mineralsäuren löst sie sich in der Wärme auf und krystallisirt unverändert heraus; bei 105° schmilzt sie, stärker erhitzt, sublimirt sie und, wenn man auf ähnliche Weise wie bei der Benzoësäure verfährt, in bestimmbar, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen, welche aus $8C\ 4H\ 3O$ bestehen. Das Kali- und Natronsalt sind sehr leicht löslich, das Ammoniaksalt wird, wenn man die Auflösung desselben verdunstet, sauer und aus der Auflösung scheidet sich ein saures Salt in gut bestimmbar, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen aus, $(NH^{\cdot} \dot{H} + 8C\ 4H\ 3O) + (\dot{H} + 8C\ 4H\ 3O)$. Erhitzt man diese Verbindung, so schmilzt sie, ohne sich zu zersetzen, stärker erhitzt, entwickelt sich Wasser, Ammoniak, und ein farbloser Körper sublimirt, welcher, erhitzt, schmilzt, stärker erhitzt, kocht und in krystallinischen Blättchen sublimirt; er ist unlöslich in kaltem Wasser, ein wenig löslich in kochendem. Concentrirte Schwefelsäure und alkoholische Kalilösung zerlegen ihn in Ammoniak und Phtalinsäure, er besteht aus $16C\ 10H\ 2N\ 4O (= 2 \cdot (8C\ 4H\ 3O) + 2N\ 6H - 4H\ 2O)$, er ist also Biphtalamid. — Das Baryt-, Kalk-, Zink-, Blei- und Silberoxydsalt der Phtalinsäure erhält man krystallinisch durch Fällung eines löslichen Salzes dieser Oxyde mit dem neutralen phtalinsäuren Ammoniak. Das Bleisalt besteht aus $Pb + 8C\ 4H\ 3O$. Durch Zusatz von Säure zum Ammoniaksalt scheidet sich die Säure krystallinisch und mit Wasser verbunden aus. Kocht man sie mit Salzsäure und Alkohol, so erhält man phtalinsäuren Aether als einen öllartigen Körper.

542. Die Nitrophtalinsäure erhält man durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Krystallisiren in bestimmbar, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen. Sie ist ziemlich löslich in kochendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; **Nitrophtalinsäure. Eigenschaften,**

wasserfreie
Nitrophthalin-
säure.

erhitzt, schmilzt sie, giebt Wasser ab, ein Theil destillirt unverändert über und zuletzt zersetzt sie sich plötzlich; sie besteht aus $16C\ 10H\ 2N\ 12O$, vorsichtig erhitzt sublimirt sie sich in weissen Nadeln, welche aus $16C\ 6H\ 2N\ 10O$ bestehen; auch wenn man sie eine Zeitlang im Schmelzen erhält, giebt die aus Alkohol krystallisirte Säure Wasser ab. Das Ammoniaksalz erhält man in bestimmbaren Krystallen, $2(NH^3\ H) + 16C\ 6H\ 2N\ 10O$; die wässerige Auflösung wird beim Eindampfen sauer. Das Silbersalz, durch Fällung erhalten, ist ein weisses Pulver, es besteht aus $2Ag + 16C\ 6H\ 2N\ 10O$. Fällt man essigsaures Bleioxyd mit dem neutralen Ammoniaksalz, so erhält man ein basisches Salz $4Pb + 16C\ 6H\ 2N\ 10O$.

Die Nitrophthalinsäure ist offenbar entstanden, indem ein Atom Salpetersäure mit 2 Atomen Phtalinsäure sich verbunden, ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat und diese Verbindung, wie es bei den aus drei Säuren zusammengesetzten Säuren gewöhnlich der Fall ist, 2 Atome Basis sättigt, $2.(8C\ 4H\ 3O) + 2N\ 5O - 2H\ 1O = 16C\ 6H\ 2N\ 10O$.

1C2Cl2N4O. 543. Mit der Salpetersäure geht bei der Bereitung der Phtalinsäure aus Naphtalinchlorid ein flüchtiger Körper über, welcher sich aus der Salpetersäure aussondert; durch Waschen mit Wasser und Destillation mit demselben erhält man ihn rein, er riecht sehr reizend, greift die Augen stark an, reagirt neutral, ist farblos, von 1,685 spec. Gew., in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von einer wässerigen Kalialösung wird er nicht verändert, von einer alkoholischen gelöst, der Geruch verschwindet und ein krystallinisches Kalisalz scheidet sich nach einiger Zeit aus. Er besteht aus $1C\ 2Cl\ 2N\ 4O$.

Chlornaphta-
linsäure.
Darstellung,

544. Chlornaphtalinsäure. Kocht man den krystallisirten Theil der Masse, welche man erhält, wenn man Chlor auf Naphtalin mit Unterstützung des Sonnenlichts und unter gelindem Erwärmen so lange als noch eine Veränderung Statt findet, hat einwirken lassen,

mit Salpetersäure, so erhält man eine ölartige Masse, welche beim Erkalten fest wird. Zieht man diese mit Aether aus, so bleibt Chlornaphtalinsäure als gelbes Pulver zurück. Löst man dieses in sehr viel verdünntem mit etwas Kali versetztem Alkohol auf, und sättigt die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so scheidet sich die Chlornaphtalinsäure in gelben, durchsichtigen Krystallen aus, die sich an der Luft nicht verändern; vom Wasser wird sie nicht merklich aufgelöst, von Alkohol und Aether nur wenig, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich und wird durch Wasser daraus gefällt, sie schmilzt bei 200° und lässt sich unverändert überdestilliren. Die Krystalle bestehen aus $20C\ 10H\ 2Cl\ 6O$, das Barytsalz aus $Ba + 20C\ 8H\ 2Cl\ 5O$. Die Salze dieser Säure zeichnen sich durch glänzende Farben aus vom gelben bis zum dunklen Roth, sie sind sehr wenig in Wasser löslich, doch größtentheils krystallinisch zu erhalten. Das Kalisalz erhält man in Nadeln $K + 20C\ 8H\ 2Cl\ 5O + H$.

Eigenschaften,

Salze.

546. Kocht man den flüssigen Theil der vorher erwähnten Masse mehrere Tage mit Salpetersäure, so erhält man eine saure Flüssigkeit und einen ölartigen Körper. In der sauren Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure enthalten, welche löslich im Wasser ist, sich bei der Concentration ölartig abscheidet und mit Kali, Ammoniak und Kalkerde krystallisirbare Salze liefert. Aus dem ölartigen Körper erhält man durch Behandeln mit Aether und Alkohol einen sehr wenig in Alkohol und Aether löslichen Körper in kleinen Krystallen, welcher bei 98° schmilzt und, mit Salpetersäure gekocht, sich in Chlornaphtalinsäure umändert und einen andern in erkennbaren Krystallen, der wenig in Alkohol und Aether löslich ist und bei 160° schmilzt. Die Zusammensetzung der beiden Körper lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit angeben, der erstere besteht vielleicht aus $20C\ 10H\ 4Cl\ 3O$, der letztere aus $9C\ 8H\ 6Cl\ 1O$.

 $20C\ 10H\ 4Cl\ 3O$
und
 $9C\ 8H\ 6Cl\ 1O$.

546. Versetzt man eine Auflösung von Nitronaph- $20C\ 18H\ 2N$,

eine starke
Basis.

talid in Alkohol mit Schwefelammonium in Ueberschufs, so verbindet sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Nitronaphtalids zu Wasser, Schwefel wird ausgeschieden und man erhält eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einer eigenthümlichen Basis, welche aus $20C\ 18H\ 2N$ besteht, die sich durch grofse Verwandtschaft zu den Säuren auszeichnet und aus diesem Grunde bei den sogenannten organischen Basen abgehandelt werden wird.

Schwefelsäure
und
Naphtalin.

547. Setzt man Naphtalin in kleinen Mengen zu höchst concentrirter Schwefelsäure, welche man im Wasserbade bei 90° erhält, so verbindet sich letztere damit zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit von dicker Consistenz. Man kann mit dem Eintragen so lange fortfahren, bis aus einer herausgenommenen Probe, die man in Wasser löst, sich Naphtalin ausscheidet. Läßt man die Flüssigkeit offen an der Luft stehen, so erstarrt sie, indem sie Wasser anzieht, zu einer aus feinen talkartigen Schuppen bestehenden Masse; diese löst sich in Wasser auf, indem das nicht verbundene Naphtalin zurückbleibt. Läßt man wasserfreie Schwefelsäure in ein Gefäß mit Naphtalin hineindestilliren, und löst das gebildete Product in Wasser auf, so enthält die Auflösung dieselben Säuren, wie die vorhergehende, aber weniger freie Schwefelsäure. Zu diesen Flüssigkeiten setzt man so viel kohlen saure Baryterde hinzu, bis alle Schwefelsäure ausgeschieden ist; zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man kohlen saure Baryterde in kleinen Mengen hinzu, mit der Baryterde verbindet sich die stärkere Säure, die Naphtalinschwefelsäure, und ihr Salz scheidet sich zuerst in Schuppen aus, zuletzt wird die Flüssigkeit davon breiig. Durch Auspressen trennt man es von der sauren Flüssigkeit, aus der man durch Zusatz von kohlen saurer Baryterde noch mehr von dem schuppigen Salz gewinnt. Darauf sättigt man die saure Flüssigkeit vollständig mit Baryt, dampft sie im Wasserbade bis zum Salzhäutchen ab und versetzt sie mit der vierfachen

Menge Alkohol. Nach 24 Stunden hat sich ein weißes körniges Salz abgesondert, welches eine andere Säure, als das schuppige, enthält, die Naphtinunterschwefelsäure.

548. Die Naphtalinschwefelsäure erhält man aus dem schuppigen Barytsalze, wenn man die Baryterde genau mit Schwefelsäure abscheidet und die filtrirte Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe eindampft, als eine farblose krystallinische Masse, die bei 100° schmilzt, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt und, stark erhitzt, zuerst Wasser, dann etwas freie Schwefelsäure, aber keine schweflichte Säure entwickelt; stärker erhitzt, verkohlt sie, schweflichte Säure und Naphtalin entweichen. Selbst nachdem man sie gelinde geglüht hat, kann man mit Wasser noch unzerstörte Säure ausziehen. An der Luft zerfließt sie, in Wasser löst sie sich in jedem Verhältnisse auf. Die Analyse des entwässerten Barytsalzes, die hohe Temperatur, zu welcher man sie und ihre Salze erhitzen kann, ohne dafs schweflichte Säure entweicht, und die analoge Zusammensetzung anderer Säuren machen es sehr wahrscheinlich, dafs sie, an Basen gebunden, aus $20C\ 14H\ 2S\ 5O$ besteht, also der Benzinschwefelsäure ähnlich gebildet und zusammengesetzt sei. Die meisten Salze dieser Säure hat man krystallinisch erhalten, kein einziges aber bisher in bestimmbaren Krystallen. Das Barytsalz, $Ba + 20C\ 14H\ 2S\ 5O + H$, ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol unlöslich; das Bleisalz ist löslicher in Wasser als das Barytsalz, auch in Alkohol ist es löslich; das Silbersalz löst sich in 10 Th. Wasser; die übrigen sind mehr oder weniger leicht löslich in Wasser.

Naphtalin-
schwefelsäure.

Eigenschaften.

Zusammen-
setzung.

549. Die Naphtinunterschwefelsäure erhält man auf dieselbe Weise wie die Naphtalinschwefelsäure, zuerst syrupsdick, dann als eine blättrige krystallinische Masse, die an der Luft nicht feucht wird, und in Wasser und Alkohol löslich ist. Die an Baryt gebundene Säure besteht aus $11C\ 9H\ 2S\ 6O$; ihre Salze sind den naphta-

Naphtinun-
terschwefel-
säure.

Eigenschaften.

Zusammen-

setzung. linschwefelsauren sehr ähnlich, im Wasser sind sie löslich.

550. Zuweilen fällt mit dem schwefelsauren Baryt bei Sättigung der rohen Säure mit kohlen-saurem Baryt ein Barytsalz nieder, welches man durch Auskochen ausziehen und durch Verdunsten in regelmäßigen Krystallen erhalten kann; es ist wie das naphthalinschwefelsaure zusammengesetzt. Auf einem Platinblech erhitzt, entzündet es sich jedoch und glimmt wie Zunder, während jenes sich entzündet und mit klarer rauchiger Flamme verbrennt.

Sulphoglutin-säure.

551. Sulphoglutinsäure. Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Naphtalin bildet sich aufser den angeführten Säuren noch ein saures Harz und eine Säure. Beim Sättigen der rohen Säure mit kohlen-saurem Baryt erhält man ihr Barytsalz, so wie das des Harzes, mit dem schwefelsauren Baryt gemengt.

Sulphonaph-talin.

552. Sulphonaphtalin. Wendet man bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Naphtalin von diesem einen Ueberschufs an und destillirt, was beim Verdünnen der Säure mit Wasser sich ausgeschieden hat, mit Wasser, so geht das darin enthaltene Naphthalin mit dem Wasser über und es bleibt in der Retorte eine Substanz zurück, die wie ein erstarrtes Fett aussieht, wovon der eine Theil, das Sulphonaphtalin, in warmem wässrigen Alkohol ziemlich leicht, der andere, das Sulphonaphtalid, nicht löslich ist. Das Sulphonaphtalin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung warzenförmig, bei 70° schmilzt es, stärker erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von schweflichter Säure, in Aether ist es ziemlich leicht, in Wasser höchst wenig löslich, von kochender Kalilösung wird es nicht verändert, es besteht aus $20C\ 16HS\ 2O$. — Das Sulphonaphtalid erhält man in krystallinischen Körnern, wenn man es in kochendem Alkohol auflöst und diesen erkalten läßt; es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether wenig löslich, es schmilzt bei 100°, stärker erhitzt, zersetzt es sich

Sulphonaph-talid.

unter Entwicklung von schweflichter Säure, es besteht aus $24C20HS2O$. Weder diese noch die vorhergehende Verbindung kann, eben so wenig wie das Sulphobenzid, vermittelt Königswasser so oxydirt werden, daß sich freie Schwefelsäure bildet.

553. Die Verbindungen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure und des Chlors auf Naphtalin entstehen, bestätigen auf eine ausgezeichnete Weise die allgemeinen Resultate, die aus dem Verhalten des Benzins gezogen werden können und sie geben dafür noch mannigfaltigere Belege. So legen sich um 1 At. Naphtalin 3 At. Salpetersäure und an den Berührungsstellen tritt stets ein At. Wasser aus, indem je 2 At. Wasserstoff des Naphtalins sich mit 1 At. Sauerstoff jedes Atoms der Salpetersäure verbinden. Bei der Lehre von den Verbindungen der Körper im Allgemeinen werde ich auf diese Resultate wieder zurückkommen.

554. Parana^hptalin. Wenn man bei der Destillation des Steinkohlentheers die Vorlage jedesmal, wenn ein Viertel des zu erhaltenden Destillats übergegangen ist, wechselt, 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 Parana^hptalin. Aus der Flüssigkeit der zweiten Vorlage krystallisirt das Parana^hptalin, wenn man sie bis -10° erkaltet, heraus; aus der der dritten und vierten Vorlage muß man es erst mit sehr wenig Terpen^hthinöl, worin es sich leicht auflöst, ausziehen, und dann die Auflösung in Terpen^hthinöl bis -10° erkalten, wodurch man es gleichfalls krystallisirt erhält. Die Krystalle werden zwischen Leinwand ausgepreßt, mit Alkohol gewaschen und destillirt.

Parana^hptalin,
(Anthracen).
Darstellung,

So gereinigt, schmilzt es bei 180° , und kocht bei ^{Eigenschaften.} 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.

Zusammensetzung. Aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure folgt, daß 1 Atom aus $30C24H$ besteht; das spec. Gew. des Paranaphtalingases ist 6,74; in 1 Maafs ist also $7\frac{1}{2}$ M. Kohlengas und 6 M. Wasserstoffgas enthalten; es sind also darin Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniß, wie im Naphtalin, verbunden; es unterscheidet sich davon darin, daß sein Gas anderthalbmal schwerer ist.

Salpetersäure und Paranaphtalin. 555. Kocht man Paranaphtalin einige Augenblicke mit Salpetersäure, so entwickeln sich rothe Dämpfe und auf der Oberfläche der Säure sammelt sich ein gelbrother Körper, welcher aus drei verschiedenen Verbindungen besteht, die man durch ihre ungleiche Löslichkeit in Aether von einander trennen kann. Diejenige, welche sich am wenigsten in Aether löst, ist gelb, schmelzbar bei erhöhter Temperatur, löslich in Schwefelsäure, wenig in Alkohol und kochendem Aether; aus der Auflösung krystallisirt sie in Prismen, sie besteht aus $30C18H2N6O$. Die zweite, welche leichter in Aether löslich ist, wenig in kochendem Alkohol, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als ein orangegelbes, kaum krystallinisches Pulver aus, besteht aus $30C20H4N8O$. Die sehr leicht in Aether lösliche Verbindung ist orangeroth, harzartig und wird bei einer erhöhten Temperatur zersetzt, sie besteht aus $30C24H6N15O$.

Läfst man auf diese Verbindungen mehrere Stunden kochende Salpetersäure einwirken, bis sie vollkommen gelöst sind, und versetzt die Säure mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag, welcher weniger in Alkohol und Aether löslicher ist, als die vorher genannte Verbindung, erhitzt schmilzt, erkaltet krystallisirt; er besteht aus $30C18H2N8O$. Sublimirt man ihn vorsichtig, so erhält man nadelförmige Krystalle, welche aus $30C14H5O$ bestehen.

Chlor und Paranaphtalin. 556. Läfst man längere Zeit Chlor auf Paranaphtalin einwirken, zieht zuerst mit Aether das nicht Zersetzte aus und löst nachher den Rückstand in kochendem Aether,

so erhält man beim Verdampfen der Lösung glänzende gelbe Blättchen, welche aus $30C20H4Cl$ bestehen.

Alle diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich. Obgleich die Untersuchungen derselben mit großer Sorgfalt angestellt sind, so bedürfen sie wegen der geringen dazu angewendeten Mengen der Bestätigung; für die meisten dieser Verbindungen sind analoge beim Naphtalin erwähnt worden.

557. Chrysen. Bei der Destillation des Bernsteins, fetter Körper, des Copals, verschiedener Terpenthine, des Theers setzt sich am Ende der Operation im Halse der Retorte eine mehr oder weniger weiche, röthliche Substanz an. Zieht man diese mit Aether aus, so bleibt ein pulverförmiger, krystallinischer Körper zurück, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether kaum löslich, in kochendem Terpenthinöl etwas löslich ist und sich aus diesem beim Erkalten in krystallinischen Flocken aussondert; wegen seiner schönen gelben Farbe ist er Chrysen genannt worden. Er schmilzt bei $230-235^{\circ}$ und erstarrt beim Erkalten zu einer nadelförmigen Masse. Auf 3C enthält er 2H. Kalt wirkt Salpetersäure nicht auf Chrysen ein, kochend wird dieses, indem salpetersaure Dämpfe sich entwickeln, in eine rothe pulverförmige Substanz umgeändert, welche in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol kaum löslich ist und aus $12C6H2N4O$ besteht. Nach dieser Zusammensetzung besteht 1 Atom Chrysen aus $12C8H$. Schwefelsäure wird in der Kälte von einer geringen Menge Chrysen rothbraun, in der Wärme tief grün gefärbt.

Chrysen.
Darstellung,

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

558. Pyren. Löst man das Uebergegangene der vorher erwähnten Destillation in dem Aether, der zur Abscheidung des Chrysens gedient hat, auf und läßt die Flüssigkeit erkalten, so sondert sich aus dieser das Pyren in gelblichen Blättchen aus, welche man zwischen Papier ausdrückt, destillirt und, nachdem man mittelst Aether das anhangende Oel weggenommen hat, in einer großen Menge

Pyren.
Darstellung,

kochenden Alkohols auflöst und daraus krystallisiren läßt. Durch Umkrystallisiren kann man es fast rein weiß erhalten. Gegen Auflösungsmittel verhält es sich wie Paranaphthalin; es schmilzt zwischen 170° und 180° und destillirt unverändert über, indem es sich pulverförmig ansetzt. Auf 5C enthält es 4H. Warme Salpetersäure wirkt sogleich darauf ein, indem eine sehr leicht schmelzbare, gelbrothe, harzähnliche Masse sich bildet, die fast unlöslich in Alkohol und Aether ist und aus 15C10H2N4O besteht, wonach 1 Atom Pyren aus 15C12H bestehen würde. Nur durch das Verhalten gegen Salpetersäure unterscheidet das Pyren sich wesentlich vom Paranaphthalin und nähere Untersuchungen müssen zeigen, ob es wirklich davon verschieden ist.

Eigenschaften,
 Zusammensetzung.

559. Bergtalg. In den Quecksilbererzen von Idria kommt der Bergtalg im Quecksilberbranderz und Lebererz 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. Auf 3C enthält er 2H. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, giebt der Bergtalg ein rothes Pulver mit denselben Eigenschaften wie der Körper, den man aus der Behandlung des Chrysens mit Salpetersäure erhält, und das aus 15C8H2N4O besteht, woraus folgt, daß 1 Atom Bergtalg aus 15C10H besteht.

Bergtalg
 (Idrialin).

Gruppe des Terpenthinöls, Citronenöls und der ihnen ähnlichen flüchtigen Oele.

560. Das Terpenthinöl, verschiedene flüchtige Oele, welche aus den Früchten der Pflanzenfamilie des Citronenbaums (*Hesperideae*) gewonnen werden, das Copaivaöl, Wacholderbeeröl und Pfefferöl, der eine Theil des Nelken-, Baldrian- und Kümmelöls und mehrere andere flüch-

tige Oele enthalten auf 5 Kohlenstoff 8 Wasserstoff. Sie unterscheiden sich mit Bestimmtheit von einander durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff, durch das Verhältniß, in welchem sie sich damit verbinden und woraus ihr Atomengewicht bestimmt worden ist, durch das specifische Gewicht ihres Dampfs, ganz besonders durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht, indem sie die Ebene des polarisirten Lichts drehen. Durch Einwirkung von Säuren und auf andere Weise erleiden sie eine atomistische (Molecular-) Veränderung, so daß die Drehung nicht mehr Statt findet.

561. Diese flüchtigen Oele gewinnt man, wie viele andere, indem man entweder Theile der Pflanzen, in denen sie vorkommen, oder ausgepresstes rohes Oel (Citronenöl) oder ausgeflossene Säfte (Terpenthin) mit Wasser übergießt; indem man dieses bis zum Kochen erhitzt und destillirt, geht mit dem Wasser im Verhältniß zur Tension seines Dampfes das Oel in Dampfform über. Unverändert erhält man sie, wenn man das Wasser nicht direct erhitzt, sondern in den Destillationsapparat Wasserdämpfe hineinleitet, so daß kein Theil des Apparats über 100° erwärmt wird. Auf dieselbe Weise bewirkt man auch die Reinigung der käuflichen Oele. Durch Chlorcalcium nimmt man das beigemengte Wasser weg.

Gewinnungsart der flüchtigen Oele.

562. Terpenthinöl. Aus den verschiedenen Pinusarten fließt beim Bersten der Rinde ein dicker Saft, welchen man rein und 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, aufgelöst enthalten. Bei den Harzen werde ich auf die verschiedenen Terpenthinarten zurückkommen. Durch Destillation des Terpenthins mit Wasser gewinnt man ungefähr ein Viertel vom Gewichte desselben an Oel. Dieses 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

Terpenthinöl. Darstellung,

Eigenschaften,

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, welchen es aufgelöst enthält, zu scheiden, muß man es mit Wasser schütteln, eine Zeit lang über gepulvertem Chlorcalcium stehen lassen und damit destilliren.

Zusammensetzung deselben.

Ein Atom Terpenthinöl besteht aus $20C\ 32H$, das Terpenthinölgas hat ein spec. Gew. von 4,703, in 1 Maafs sind daher 5 M. Kohlengas und 8 M. Wasserstoffgas enthalten.

Terpenthinöl
und
Chlorwasserstoff.

563. Chlorwasserstoff-Camphen. 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 Substanz, den sogenannten künstlichen Campher, und eine flüssige von welchen die relativen Quantitäten 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. Sie besteht aus $20C\ 32H + 2H2Cl$.

Bromwasserstoff

564. Auf dieselbe Weise erhält man die krystallisirte Bromwasserstoffverbindung, welche aus $20C\ 32H + 2H2Br$ besteht und der vorigen Verbindung ganz ähnlich ist. In beiden Verbindungen besitzt die mit den Wasserstoffsäuren verbundene Substanz dasselbe Drehungsvermögen wie das Terpenthinöl; man darf daher annehmen, daß sie mit demselben identisch ist.

und

Jodwasserstoff.

565. Eine ähnliche Verbindung erhält man mit Jodwasserstoff, dieselbe zerlegt sich aber sehr leicht.

566. Chlorcamphen. Läßt man Chlor auf die feste Chlorwasserstoffverbindung einwirken, so bildet sich nach langer Zeit eine Flüssigkeit, welche sich leicht zersetzt und indem Chlorwasserstoff sich heftig entwickelt, schnell in einen festen Körper sich umändert, der aus $20C$ $24H8Cl$ besteht; er hat ein spec. Gewicht von 1,50, schmilzt etwas über 110° und zersetzt sich, stärker erhitzt; er wirkt nicht drehend auf die Polarisationssebene.

Chlorcamphen.

Läßt man Chlor auf Terpenthinöl wirken, so erhält man einen flüssigen Körper, welcher mit dem Chlortereben (s. unten) gleiche Zusammensetzung und gleiches spec. Gew. hat, die Polarisationssebene aber nach rechts dreht. Brom verhält sich eben so.

567. Camphilen. Läßt man die Dämpfe des künstlichen Camphers mehrere Male über glühende Kalkerde streichen, so werden 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 im tropfbar flüssigen wie gasförmigen Zustand dasselbe spec. Gew. und dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl hat. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt es, wie das Terpenthinöl, eine feste und flüssige Verbindung, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dafs es weder für sich noch in seinen Verbindungen die Polarisationssebene dreht; das Terpenthinöl hat also bei der Ausscheidung aus seiner Verbindung mit Chlorwasserstoff eine atomistische Veränderung erlitten.

Camphilen.

568. Tereben. Die flüssige Chlorwasserstoffverbindung des Terpenthinöls kann man weder selbst durch die niedrigste Temperatur noch durch wiederholte Destillation rein von der festen Verbindung erhalten; sie dreht daher stets die Polarisationssebene. Rein erhält man den darin enthaltenen Kohlenwasserstoff, Tereben, wenn man Terpenthinöl mit ungefähr 5 p. C. Schwefelsäure versetzt, stark umrührt und darauf hinstellt; auf dem Boden setzt sich eine schwarze sehr saure Masse ab; destillirt man die darüber stehende, rothe schleimige

Tereben.

Flüssigkeit, die man abgegossen hat, so wird sie farblos, indem sich schweflichte Säure entwickelt, und zuerst geht das Tereben über, nachher, wenn die Temperatur bis über 200° gestiegen ist, ein dem Tereben gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff (Colophen), der aber bei einer viel höhern Temperatur kocht. Das Tereben dreht die Polarisationssebene durchaus nicht; es hat einen sehr angenehmen Geruch, denselben Kochpunkt, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe spec. Gewicht im flüssigen und gasförmigen Zustande wie das Terpenthinöl. Leitet man in Tereben Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, so verbinden sie sich damit zu einer farblosen Flüssigkeit, in welcher selbst bei einem Ueberschufs der Säuren $20C\ 32H$ mit $1H\ 1Cl$, $1H\ 1Br$ und $1H\ 1J$ verbunden sind. Die chlorwasserstoffsäure Verbindung hat ein spec. Gewicht von 0,902, die bromwasserstoffsäure von 1,021, die jodwasserstoffsäure von 1,084. Zerlegt man die letztere vermittelst Kali und reinigt das Destillat durch Destilliren über eine Kaliumlegirung, so erhält man eine Flüssigkeit von 0,843 spec. Gewicht, welche dieselbe Zusammensetzung und dasselbe spec. Gewicht im gasförmigen Zustande hat, wie das Terpenthinöl.

Chlortereben. 569. Chlortereben. Leitet man Chlor in Tereben oder setzt Brom hinzu, so entwickeln sich Chlor- oder Bromwasserstoff und mit dem Chlor erhält man unter Einwirkung des zerstreuten Lichts eine dicke, farblose Flüssigkeit, von 1,360 spec. Gewicht, welche aus $20C\ 24H\ 8Cl$ besteht; 16Cl haben sich also mit 1 At. Tereben verbunden und 8 Atome Cl sind daraus als $8H\ 8Cl$ ausgetreten. Mit einer wässerigen Kalialösung destillirt, geht eine Flüssigkeit von 1,137 spec. Gewicht über, welche aus $20C\ 28H\ 4Cl$ besteht. Denselben Körper erhält man bei der Destillation des Chlorterebens unter andern Produkten, indem Kohle zurückbleibt. Die Bromverbindung hat ein spec. Gewicht von 1,978 und besteht aus $20C\ 24H\ 8Br$. Jod wirkt nicht auf so einfache Weise auf das Tereben ein. — Leitet man die Wasserstoffsäuren in Terpenthinöl, so scheint sich

Bromtereben.

neben der festen Verbindung eine flüssige zu bilden, die doppelt so viel Chlorwasserstoff enthält, als die vorher erwähnten. — Das Tereben, wie seine Verbindungen, drehen die Polarisationssebene nicht.

570. Man reinigt das Colophen (s. oben §. 568), indem man es wiederholt und zwar zuletzt über Antimonkalium destillirt. Es kocht zwischen 310° — 315 , sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 0,940, im luftförmigen wahrscheinlich doppelt so groß wie das des Terebens. Chlorwasserstoff wird davon absorbirt, durch kohlen-saure Kalkerde aber schon wieder davon getrennt, durch Chlor wird es zersetzt, indem vielleicht eine Verbindung, die aus $40C\ 64H\ 8Cl$ zusammengesetzt ist, entsteht. — Das Colophen erhält man gleichfalls durch rasche Destillation von Colophon.

Colophen.

571. Das Terpenthinöl ist also ein bestimmter Kohlenwasserstoff und kein Gemenge; wenn Chlorwasserstoff darauf einwirkt, so verbindet sich ein Theil des Oels unverändert damit, ein anderer Theil aber wird dadurch umgeändert in einen Körper von gleicher Zusammensetzung, der sich anders gegen das polarisirte Licht verhält. Aus der festen Chlorwasserstoffverbindung scheidet Kalk einen Körper ab, der wie das Oel zusammengesetzt ist, aber nicht mehr drehend auf die Polarisationssebene wirkt, mit Chlorwasserstoff jedoch eine feste und flüssige Verbindung eingeht. Schwefelsäure und wahrscheinlich andere Säuren ändern das Terpenthinöl in die Substanz um, die in der flüssigen Chlorwasserstoffverbindung enthalten ist, und in eine andere von gleicher Zusammensetzung aber höherem Kochpunkt.

Resultat aus
den erwähnten
Thatsachen.

Vier Modificationen des Terpenthinöls lassen sich also unterscheiden: 1, das Terpenthinöl selbst, welches identisch mit dem Kohlenwasserstoff der festen chlorwasserstoffsäuren Verbindung ist, 2, die Modification, welche man durch Zersetzung dieser Verbindung erhält, und die wieder eine feste Verbindung mit Chlorwasserstoff bildet, aber kein Drehungsvermögen besitzt, 3, das Tereben, 4, das Colophen.

Terpenthinöl-
hydrat.

572. Zuweilen sondert sich ein krytallinischer Körper aus dem Terpenthinöl aus, welcher sich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löst, bei 150° schmilzt, und bei 155° sich verflüchtigt. Das Terpenthinöl kann also durch Destillation nicht von diesem krytallinischen Körper getrennt werden; dieser ist manchmal in solcher Menge darin vorhanden, daß er bei einer niedrigen Temperatur herauskrystallisirt. Er besteht aus $20C44H6O$, erhitzt giebt er Wasser ab, er besteht demnach aus $20C32H + 6H$. Man erhält diesen Körper, wenn man Terpenthinöl mit Wasser mengt und eine Zeit lang hinstellt, an den Wänden der Gefäße krystallisirt, am leichtesten, wenn man die flüssige Chlorwasserstoffverbindung mit Wasser versetzt und eine Zeit lang hinstellt.

Citronenöl.

Vorkommen,

573. 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 einem cylindrischen kupfernen Gefäße auspresst, welches man, wenn es gefüllt ist, zulöthet. Auf ähnliche Weise wird das Bergamottöl (*oglio di bergamotta*, Bergamotta ist eine Varietät von Citronen) und Apfelsinenöl (*oglio di portogallo*, Orangenöl) dargestellt. Mit dem letzteren wird das Citronenöl häufig verfälscht; beide haben mit dem Citronenöl viel Aehnlichkeit. Man erhält diese Oele rein, wenn man die echten rohen Oele ganz wie das Ter-

Darstellung,

penthinöl behandelt. Das Citronenöl hat ein specifisches Gewicht von 0,848, der Destillation unterworfen, fängt es bei 160° an zu kochen; diese Temperatur bleibt eine Zeit lang, dann steigt sie. Das erste Destillat hat ein specifisches Gewicht von 0,844, das letzte bis 0,877. Es dreht die Polarisationsebene, und zwar das von 0,848 spec. Gew. doppelt so stark als das Terpenthinöl. Was zuerst übergeht, zeigt nahe dasselbe Drehungsvermögen wie das reine Citronenöl, was zuletzt übergeht ein fast fünffach ge-

Eigenschaften.

ringeres. Zusammensetzung und specifisches Gewicht des ersten Destillats im gasförmigen Zustande, sind wie beim Terpentinöl.

574. Läßt man Chlorwasserstoffsäure durch Citronenöl streichen, so verbindet es sich damit zu einem festen und flüssigen Körper. Durch Filtration, Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren vermittelt Alkohol, erhält man den festen Körper in krystallinischen Blättchen, welche bei 43° schmelzen und bei 160° kochen, wobei sich die Verbindung jedoch theilweise zersetzt. Sie besteht aus $10C16H+2H2Cl$. Weder die feste noch die flüssige Verbindung dreht die Polarisationsebene. Die flüssige Verbindung hat wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung wie die feste.

Citronenöl
und Chlorwas-
serstoffsäure.

575. Leitet man diese Verbindungen über erhitzten Kalk, rectificirt das Uebergegangene noch einmal über Kalk, und dann über Kalium, so erhält man farblose Oele. Das der festen Verbindung kocht bei 156° , sein specifisches Gewicht im flüssigen und gasförmigen Zustande ist das des reinen Citronenöls, mit Salzsäure giebt es eine feste und flüssige Verbindung. Das Oel der flüssigen Verbindung hat ein specifisches Gewicht von 0,88, kocht eine Zeit lang bei 168° , darauf färbt sich der Rückstand, indem die Temperatur bis 175° steigt. Es zerlegt sich zu leicht, als dafs man das specifische Gewicht seines Gases bestimmen könnte. Beide Oele drehen die Ebene des polarisirten Lichts nicht.

Oel der festen
Verbindung.

Oel der
flüssigen
Verbindung.

576. Orangenöl. In den äufseren Eigenschaften gleicht es dem Citronenöl; für sich destillirt kocht es bei 180° , was zuerst übergeht, hat ein specifisches Gewicht von 0,85, was zuletzt von 0,837, ersteres dreht die Polarisationsebene ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal stärker als das Citronenöl nach rechts, letzteres nur unbedeutend weniger. Das specifische Gewicht seines Gases und seine Zusammensetzung sind genau die des Citronenöls. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine flüssige und feste Verbindung. Geruch, Schmelzpunkt und Zusammensetzung der festen

Orangenöl.

Verbindung sind genau wie bei der Verbindung des Citronenöls: sie besitzt kein Drehungsvermögen.

Bergamottöl. 577. Bergamottöl. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel hat ein spec. Gew. von 0,856 und kocht bei 183°, es besteht aus $30C.52H_{20}$, würde demnach ein Hydrat sein. Bergamottöl, welches die Polarisations ebene um 0°,25 rechts drehte, wurde mit Wasser destillirt: was zuerst überging, hatte ein Drehungsvermögen von 0°,45, das darauf folgende von 0°,38 und was darauf überging von 0°,21, auf eine Schicht von 1 M. M. Dicke und ein spec. Gew. von 1 berechnet. Das Oel, was zuerst übergeht, enthält wenig, was zuletzt übergeht, mehr Sauerstoff. Entzieht man dem Oel durch wasserfreie Phosphorsäure Wasser und destillirt das Produkt, so besitzt das Destillat nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen und enthält 8H auf 5 C. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem flüssigen Körper.

Copaivaöl. 578. Copaivaöl. Destillirt man Copaivabalsam, wie den Terpenthin, mit Wasser, so geht mit dem Wasser ein Oel von 0,88 specifischem Gewicht über, welches bei 260° kocht. Es dreht die Polarisations ebene nach links, etwas schwächer als Terpenthinöl. Chlorwasserstoff giebt mit demselben eine flüssige und eine feste Verbindung, welche beide die Polarisations ebene nicht drehen. Die feste, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 77°, stärker erhitzt entwickelt sich Chlorwasserstoff; sie ist wie das feste Chlorwasserstoff - Citronenöl zusammengesetzt; durch ihren Kochpunkt, welcher bei 185° eintritt, und durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, wovon sie in der Kälte nicht verändert wird, unterscheidet sich die feste Verbindung von der entsprechenden des Citronenöls.

Cubebenöl. 579. Das Cubebenöl wird dargestellt aus der Frucht von *Piper Cubeba*. Das rectificirte Oel ist zähe, von 0,929 spec. Gew., bei 250° fängt es an zu kochen, eine Zeitlang bleibt der Kochpunkt zwischen 250° und

260° stationär. Chlorcalcium entzieht ihm nicht alles Wasser, so daß ein Hydrat dem Oele beigemischt bleibt. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine feste und flüssige Verbindung; jene erhält man durch Auspressen, Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren in bestimmbarern Krystallen, die bei 131° schmelzen und aus $15C\ 24H + 2H\ 2Cl$ bestehen. Das Oel darin enthält also 8H auf 5C, ist demnach wie das Terpenthinöl zusammengesetzt, 1 Atom besteht aber aus $15C\ 24H$. Es dreht die Polarisations ebene nach links, wie das Terpenthinöl, nur schwächer; in der festen Verbindung nimmt das Drehungsvermögen zu.

580. Das Wachholderbeeröl wird aus den Wachholderbeeren dargestellt. Das wie das Terpenthinöl gereinigte Oel ist farblos, von 0,85 spec. Gew., fängt an bei 155° zu kochen, der Kochpunkt steigt bis 163° und bei wiederholten Rectificationen bis 260°. Seine Zusammensetzung und das spec. Gew. seines Gases sind wie die des Terpenthinöls. Mit Chlorwasserstoff giebt es nur eine flüssige Verbindung, welche aus $15C\ 24H + 2H\ 2Cl$ besteht. Es dreht die Polarisations ebene nach links, aber beträchtlich geringer, als das Terpenthinöl. Wachholderbeeröl.

581. Das Pfefferöl wird aus den Beeren von *Piper nigrum* gewonnen, wie das vorhergehende gereinigt, ist farblos, von 0,864 spec. Gew. und hat fast bis zum Ende der Destillation einen constanten Kochpunkt von 167,5°. Das spec. Gew. des Dampfes ist wie das des Terpenthinöls. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine flüssige Verbindung. Pfefferöl.

582. Das Sadebaumöl, welches in den Beeren von *Juniperus Sabina* vorkommt und ein spec. Gew. von 0,915 hat, und das Elemiöl, welches aus dem Elemiharz gewonnen wird, bei 166° kocht, ein spec. Gew. von 0,851 hat und mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet, enthalten gleichfalls 8H auf 5C. Sadebaumöl.
Elemiöl.

583. Kümmelöl. Stellt man Kümmelöl aus der Frucht vom Kümmel (*Carum Carvi*) durch Destillation Kümmelöl.

mit Wasserdampf dar, destillirt dieses noch einmal mit Wasser, und wiederholt diese Operation mit dem Uebergegangenen so oft, bis das Destillat ein spec. Gew. von 0,840 hat, so erhält man ein Oel, welches keinen Sauerstoff enthält und gleichfalls 8H auf 5C.

Verhältniß
der flüchtigen
Oele zu den
mit ihnen vor-
kommenden
Harzen.

584. Der Terpenthin, Copaivabalsam und andere Substanzen dieser Classe bestehen aus Auflösungen verschiedener chemischen Verbindungen, die man Harze nennt, in flüchtigen Oelen. Einige dieser Verbindungen verhalten sich wie Säuren, andere sind indifferent, einige kann man krystallisirt erhalten.

Silvinsäure.

585. Die krystallisirte Silvinsäure, ein Harz des Terpenthins, besteht aus $40C60H40$, das in gut bestimmbar-
Copaivaharz. ren Krystallen darstellbare Harz des Copaivabalsams aus $45C70H40$. Aus dieser Zusammensetzung läßt sich nicht folgern, daß die Harze Oxyde des Kohlenwasserstoffs sind, worin sie sich aufgelöst finden. Auch ist es bisher noch nicht gelungen, durch Oxydation diese Kohlenwasserstoffe in die Harze, die mit ihnen vorkommen, umzuändern. Setzt man Terpenthinöl der Luft aus, so absorbiert Sauerstoff und verdickt sich, zugleich bildet sich Kohlensäure und ein harzähnlicher Körper, aber keines von den krystallisirten Harzen des Terpenthins. Auch durch Salpetersäure werden diese Oele in harzartige Producte

Terpenthin-
säure.

verwandelt. Läßt man mäßig concentrirte Salpetersäure längere Zeit und im Ueberschuß auf Terpenthinöl einwirken, so erhält man zuletzt beim Verdampfen der salpetersauren Lösung einen dünnen Syrup, aus welchem nach einiger Zeit sich eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, Terpenthinsäure, aussondert. Erhitzt, zersetzt sie sich; sie besteht aus $14C20H80$ und giebt, an Silberoxyd gebunden, 1 Atom Wasser ab.

Gruppe des Grubengases, Steinöls und des Paraffins.

586. Die Kohlenwasserstoffarten dieser Gruppe bilden sich durch Zersetzung vegetabilischer Substanzen unter Wasser und durch Zersetzung derselben, so wie auch animalischer, bei erhöhter Temperatur. Sie werden durch Säuren, Alkalien und Sauerstoff nicht zersetzt, also nicht durch diejenigen Substanzen, mit denen sie in der Natur in Berührung kommen, nur Chlor wirkt auf einige derselben ein. Durch stark glühende Röhren geleitet oder an der Luft entzündet zersetzen sie sich. Verbindungen mit Säuren gehen sie nicht ein.

587. Das Grubengas. Erhitzt man essigsäures Kali oder Natron mit einem Ueberschuss des Hydrats dieser Basis, so entwickelt sich Grubengas, C^2H^6 , und Kohlensäure, C^2O^4 , bleibt mit der Basis verbunden zurück. Die an die Basis gebundene Essigsäure, $C^4H^6O^3$, hat also 1 At. Wasser aus dem Hydrat wieder aufgenommen, $K+4C6H3O$ und $KH=2K\dot{C}$ und $2(C4H)$; am zweckmäßigsten ist es, ein Gemenge von 1 Th. krystallisirtem essigsäuren Natron mit 3—4 Th. Barythydrat oder von 1 At. essigsäurem Kali mit 1 At. Kalihydrat gelinde in einer Retorte zu erhitzen.

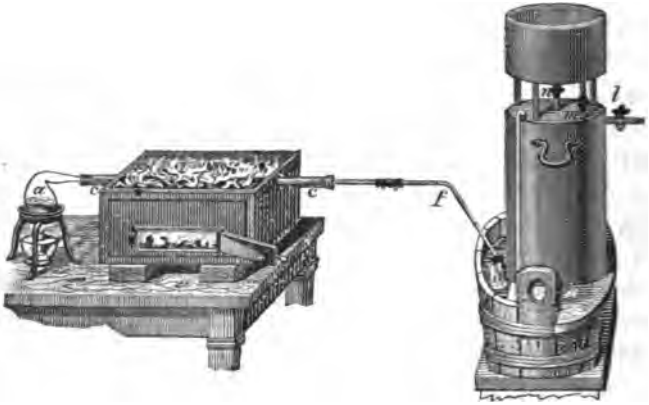
Dasselbe Gas erhält man auch, wenn man Alkoholgas über dunkelrothglühenden wasserfreien Baryt leitet, Ba und $4C12H2O=Ba\dot{C}$ und $3\cdot(C4H)$.

Unter den gasförmigen Producten, welche sich bei der Zersetzung organischer Substanzen, so wie überhaupt von Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, bei erhöhter Temperatur bilden, ist gewöhnlich Grubengas; einige derselben erleiden bei höherer Temperatur eine sehr einfache Zersetzung, z. B. der Alkohol. Erhitzt man ihn in einer kleinen Retorte α , und läßt den Alkoholdampf, welcher aus 1 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas be-

Grubengas
(Sumpfgas).
Darstellung
aus essigsäu-
ren Alkalien
durch
Destillation,

durch
Zersetzung
von
Alkoholdampf
in
glühenden
Röhren,

steht, durch eine glühendes Rohr *c* gehen, so verbindet

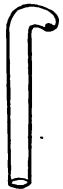


sich $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas mit $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas zu 1 M. Kohlenoxydgas, $\frac{1}{3}$ M. Kohlenstoffgas mit 2 M. Wasserstoffgas zu 1 M. Kohlenwasserstoffgas (Grubengas) und 1 M. Wasserstoff scheidet sich aus.*)

bildet sich
bei Zer-
setzung orga-
nischer Sub-
stanzen
in stehenden
Gewässern,

Sehr häufig bildet sich dieses Gas durch die Zersetzung organischer Substanzen in stehenden Gewässern, welche einen morastigen Boden haben. Um es aufzufangen, füllt man 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 hinauf-

- *) Gemenge solcher Gasarten, in denen außerdem noch Stickstoff und Kohlensäure enthalten sind, kann man leicht in einem gebogenen Rohr über Quecksilber untersuchen. Bringt man ein Stückchen Kali in das Gemenge, so wird Kohlensäure absorbiert, nimmt man das Kali heraus und bringt Kalium hinein, so zerlegt dieses das Kohlenoxydgas, es bildet sich Kali und Kohle scheidet sich aus. Bringt man dann Kupferoxyd hinein und erhitzt, so bildet sich Kohlensäure und Wasser, erstere nimmt man durch Kali weg, was übrig bleibt, ist Stickstoffgas.



steigen. Die dem Gase beigemengte Kohlensäure trennt man durch Schütteln mit Kalkwasser, welches sich damit zu kohlensaurer Kalkerde verbindet. Eine ähnliche Zer-^{in den Steinkohlengruben,}setzung, wie in solchen stehenden Gewässern, findet mit den Steinkohlen Statt, die manchmal noch aufser 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 aus einem verlassenen Grubenschacht eine solche Gasquelle heraus, welche dort zum Heitzen benutzt wird. *)

detonirt, mit atmosphärischer Luft gemengt, (schlagende Wetter).

Ein Maafs Kohlenwasserstoffgas mit 2 M. Sauerstoffgas gemengt, und in einem getheilten Glasrohr durch den elektrischen Funken (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 zur Verbrennung des Wasserstoffs, welcher im Kohlenwasserstoff enthalten ist, verwandt worden, und dieses enthält folglich 2 M. Wasserstoff. Es sind also in diesem Kohlenwasserstoff 2 M. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ M. Koh-

Zusammensetzung,

*) Man nennt diese Verbindung von Kohle und Wasserstoff Grubengas, weil sie sich in den Steinkohlengruben, auch Sumpfgas, weil sie sich in stehenden Gewässern bildet.

Zerlegung. lenstoff verbunden; und zwar sind diese zu 1 Maafs verdichtet. Läßt man zu wiederholten Malen den elektrischen Funken durch dieses Gas 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. Das specifische Gewicht des Gases, aus diesen Zersetzungen berechnet, beträgt 0,5529.

Das Grubengas ist farblos, bisher noch nicht flüssig dargestellt, giftig wirkt es nicht, denn es arbeiten in den Steinkohlengruben in England die Bergleute zuweilen in einem Gasgemenge, 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; mit Chlorgas dem Tageslicht ausgesetzt, zersetzt es sich unter heftiger Explosion, wenn es rein ist (s. unten Chlorkohlenstoff).

Petroleum. 588. Petroleum (Steinöl, Naphta). So wie das Grubengas durch Zersetzung organischer Substanzen unter Wasser und durch trockne Destillation entsteht, so werden auf dieselbe Weise eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffarten gebildet, von denen wir nur das Paraffin in reinem Zustande bisher haben darstellen können, während Petroleum und Eupion ein

Vorkommen. Gemenge von verschiedenartigen Substanzen sind. In mehreren Gegenden quillt gewöhnlich zugleich mit Wasser eine öartige Flüssigkeit, welche auf dem Wasser schwimmt, aus der Erde heraus. Destillirt man diese mit Wasser oder 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 schon fertig gebildet vorkommt. 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 Entwicklungen von Grubengas vor.

Bildung
desselben.

589. 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 über den Kochpunkt des Quecksilbers. Wenn man die übergegangene Flüssigkeit selbst in kleinen Intervallen wegnimmt und diese wiederum untersucht, so steigt auch bei jeder Flüssigkeit der Kochpunkt. 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 von diesen Säuren zersetzt werden, abscheiden kann. Vom Ka-

Destillation
des
Steinöls
von
Baku,

lium und Kali werden sie gleichfalls nicht angegriffen. Die Flüssigkeit, welche den niedrigsten Kochpunkt hat, nämlich zwischen 95—105°, enthält auf 2H nahe 1C. 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, und die vom höchsten enthalten, wie gleich angeführt werden wird, Paraffin.

des von
Amiano,

590. Ganz ähnlich verhält sich das Steinöl von Amiano. Die Flüssigkeit, welche bei 115° kocht, enthält auf 1 Maafs im gasförmigen Zustande 4 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas, die, welche bei 90° und die, welche bei 190° kocht, enthalten weniger Wasserstoff; erstere hat ein etwas geringeres, letztere ein etwas größeres specifisches Gewicht im gasförmigen Zustande als die, deren Kochpunkt 115° ist.

bituminöser
Schiefer.

591. Unterwirft man bituminöse Schiefer der Destillation, so erhält man ganz ähnliche Produkte wie bei der Destillation des rohen Steinöls, also auch Paraffin.

Paraffin.
Darstellung
aus
Steinkohlenöl,

592. Paraffin. Unterwirft man die ölartige Flüssigkeit, welche man bei der Destillation von Steinkohlen, so wie von vegetabilischen und thierischen Substanzen im Allgemeinen erhält, wieder der Destillation, so geht zuerst eine wässrige Flüssigkeit über, auf welcher ein Oel schwimmt; nach einiger Zeit geht aber ein ölartiger Körper über, welcher in diesen Flüssigkeiten untersinkt. 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

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, in welches das Oel sich hineinzieht, kann man es von letzterem 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; die fettigen Säuren, welche mit dem Paraffin übergehen, nimmt man am bequemsten mit einem Alkali fort; das Paraffin erhält man durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren rein.

aus
Wachs.

Das Paraffin schmilzt bei 47° zu einem klaren Oel, Eigenschaften. und gesteht beim Erkalten zu einer weissen Masse; es hat ein specifisches Gewicht von 0,89. Es wird von der Schwefelsäure, wenn es damit nicht über 100° erwärmt wird, vom Chlor, von heifser 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 ab. Vorsichtig erhitzt läßt es sich unverändert überdestilliren; es kocht zwischen 370°—380°.

593. Das Eupion erhält man auf die angeführte Eupion. Weise mit dem Paraffin. 100 Theile Alkohol lösen bei Darstellung der gewöhnlichen Temperatur 33 Theile Eupion auf; in aus dem der Hitze lösen sich beide Substanzen in jedem Verhält Steinkohlenöl, nisse. Der Alkohol bietet also ein leichtes Scheidungsmit-

aus dem
Repsöl.

tel des Eupions vom Paraffin dar. Von heifser concentrirter Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure, von Schwefelsäure, von Kalium und von Kaliauflösung 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 specifisches 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. Das Eupion, welches man so erhält, löst sich in jedem Verhältnifs in wasserfreiem Alkohol auf, breunt mit einem ruflosen, weifsen Lichte, wie eine Wachskerze.

Paraffin und
Eupion im
Steinöl.

594. Zuweilen sondern sich aus dem rohen Steinöl bei einer sehr niedrigen Temperatur Krystalle von Paraffin aus; sehr leicht erhält man es daraus, wenn man die bei der Destillation des Steinöls von Baku und Amiano zuletzt übergegangenen Mengen erkaltet, es sondern sich alsdann feste Krystallblättchen ab, welche man durch Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren mittelst Alkohol rein erhalten kann.

Das Steinöl von Rangoon in Ava enthält von einer Substanz, welche in allen übrigen Eigenschaften, aufser in dem Schmelzpunkt und in dem specifischen 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 Tergensee bei München aus der Erde quillt, eine Substanz erhalten.

erhalten, welche mit dem Paraffin so übereinstimmt, daß man sie für Paraffin zu halten veranlaßt wird, sie riecht angenehm und ist geschmacklos. Aus diesem Vorkommen geht als sehr wahrscheinlich hervor, daß das Paraffin zu denjenigen Produkten gehört, welche man durch Zersetzungen vegetabilischer und thierischer Substanzen sowohl auf nassem Wege, als durch erhöhte Temperatur erhält, und es ist sehr wahrscheinlich, daß das Eupion auf ähnliche Weise sich bilde, und daß man aus dem Steinöl durch Destillation Verbindungen darstellen kann, die den Eupionarten in ihren Eigenschaften vollkommen gleichen. So brennt z. B. der flüchtige Theil des Steinöls von Rangoon nur mit wenig rufsender Flamme.

595. Diese Substanzen bestehen entweder genau aus C_2H oder haben wenigstens eine diesem Verhältniß sehr annähernde Zusammensetzung. So scheint nach neueren Untersuchungen Paraffin aus $20C_42H$ zu bestehen, und das Eupion, welches den niedrigsten Kochpunkt hat, besteht aus $5C_{12}H$; dies letztere entstand aber durch Zersetzung einer Verbindung von C_2H mittelst Schwefelsäure.

Kautschuck und Destillationsproducte desselben.

596. In dem milchigen Saft sehr vieler Pflanzen, z. B. Vorkommen der Mohnarten (*Papaveraceen*), Wolfsmilcharten (*Euphorbiaceen*), des Gummibaums (*Ficus elastica*) erkennt man ^{des} Kautschucks (Federharses). unter dem Mikroskop, wie in der thierischen Milch, runde Kügelchen, die in einer Flüssigkeit schwimmen; der Saft vom Attich-Hollunder (*Sambucus ebulus*) enthält die größten Kügelchen bis zu einem Durchmesser von $0,02\text{ mm}$. Da diese Kügelchen leichter als die Flüssigkeit sind, so sammeln sie sich, wenn man den Saft stehen läßt, auf der Oberfläche derselben an, was man noch befördern kann, wenn man den Saft mit einer Kochsalzlösung versetzt, wodurch das spec. Gew. der Flüssigkeit erhöht

wird; man erhält sie alsdann auch frei von den in der Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Auf ähnliche Weise wie man die Kügelchen der Milch zu Butter vereinigen kann, verbinden sich die Kügelchen dieser Milchsäfte zu einer zusammenhängenden klebrigen Masse, was man im Kleinen leicht durch Herumrühren des Saftes mit einer Nadelspitze bewirken kann. Das käufliche Kautschuck kommt entweder in Form von Flaschen oder in Platten

Gewinnung,

von ungefähr 2 Zoll Dicke vor. Man gewinnt es hauptsächlich in Südamerika aus *Siphonia Cahuchu*, in Ostindien aus *Ficus elastica* und an andern Orten aus andern milchsaftführenden Bäumen, indem man am untern Theil des Stammes Einschnitte in die Rinde macht. Das käufliche, feste Kautschuck, z. B. das in Flaschen, wird dadurch gewonnen, daß man den Milchsaft gewöhnlich auf Thonformen streicht und erwärmt. Vom Ruß des Brennmaterials ist es schwarz gefärbt und das in der Flüssigkeit

**Eigenschaften
desselben.**

enthaltene Eiweiß ist coagulirt. Das Kautschuck hat ein spec. Gew. von 0,925, ist, besonders wenn es ein wenig erwärmt wird, in hohem Grade dehnbar und elastisch, läßt sich mit der Scheere oder mit einem Messer leichter als Leder schneiden; um das Ankleben desselben an die schneidenden Instrumente zu verhüten, muß man sie naß machen. Drückt man frische Schnittflächen sogleich an einander, so haften sie so fest zusammen wie die innere Masse selbst; man kann also sich leicht dünne Kautschuckplatten verschaffen, die man auch käuflich findet und aus diesen sich bewegliche Röhren und andere Gegenstände verfertigen.

Es enthält nahe 7H auf 4C, wird vom gasförmigen Chlor, Chlorwasserstoff und Ammoniak, von verdünnten Alkalien und Säuren nicht angegriffen und ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Aether quillt es auf und zwar zuletzt so stark, daß es sich darin vertheilen läßt. Eben so verhält es sich gegen das Steinkohlenöl, Terpenthinöl und andere Substanzen dieser Art. Bei 120° schmilzt es; erkaltet bildet es eine klebrige Masse;

stärker erhitzt, und zwar bei sehr langsam steigender Temperatur, zersetzt es sich, giebt sehr wenig Gas und eine große Quantität Flüssigkeit, welche nur aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen kann. Bei der Destillation des käuflichen unreineren Kautschucks erhält man noch Kohlensäure, Ammoniak und Wasser.

597. 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.

Producte
von der
Destillation
des
Kautschucks.

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.

Kautschin, 598. **Kautschin.** 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 Apfelsinöls erhält, Kautschin, welches bei $171^{\circ},5$ kocht. Aus der Untersuchung desselben hat sich ergeben, daß 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 Maassen von beiden Substanzen besteht. In wasserfreie Schwefelsäure getropfelt, zersetzt es die Schwefelsäure, indem zugleich eine Säure, welche mit der Baryterde zu einem in Wasser löslichen Salz sich verbindet, gebildet wird.

Eigenschaften desselben.

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.

Ein festes und flüssiges Product, durch starke Kälte erhalten.

599. Leitet man die Gasarten, welche bei der Destillation des Kautschucks entweichen, in ein stark erkaltes Gefäß, so erhält man eine Flüssigkeit, von der ein Theil etwas über 0° verdampft, wodurch eine so niedrige Temperatur entsteht, daß der Rückstand fest wird. Diesen reinigt man durch Pressen zwischen Papier; er

schmilzt bei -10° und kocht bei $+14,5^{\circ}$ und hat ein spec. Gew. von 0,61. Erkalte man das Verdampfende, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 0° kocht und nicht fest erhalten werden kann; beide ent-

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.

Kohlenstoff und Chlor.

Chlor und Kohle verbinden sich nicht direct mit einander; man kann Kohle glühend in Chlorgas bringen, oder lange Zeit durch den elektrischen 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 vier Verbindungen darstellen, zwei feste und zwei flüssige.

600. Dreifach-Chlorkohlenstoff. Leitet man zu Chlorätherin (s. oben p. 281.) in einer großen Flasche, die dem Sonnenlichte ausgesetzt steht, so lange Chlor, als noch eine Einwirkung Statt findet, so hat sich aller Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff, den man durch Wasser absorbiren läßt und der Kohlenstoff mit dem Chlor zu einer festen krystallinischen Masse, Chlorkohlenstoff, verbunden. Denselben Körper erhält man am bequemsten, wenn man in Chlorwasserstoffäther Chlor in großem Ueberschuß leitet und den Apparat einem starken Sonnenlichte aussetzt. Dieselbe Zersetzung findet Statt, wenn man durch das Chlorätherin, indem man es fortdauernd im Kochen erhält, Chlor streichen läßt. Mit Wasser abgespült und in

Dreifach-
Chlorkohlen-
stoff,
4C12Cl.

Eigenschaften. 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 Wasser unlöslich und in Alkohol löslich. Mit Kupferoxyd verbrannt giebt er keine Spur von Wasser, er besteht aus $4C12Cl$, sein spec. Gew. in Gasform wurde zu 8,162 gefunden; 1 M. desselben besteht also aus 1 M. Kohlenstoffgas und 3 M. Chlorgas.

Zweifach-Chlorkohlenstoff, $4C8Cl$.
Darstellung, 601. Zweifach-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, einen flüssigen Chlorkohlenstoff. Leichter und reiner erhält man ihn, wenn man zu einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium den festen Chlorkohlenstoff in kleinen Mengen einträgt. Es findet eine heftige Einwirkung Statt, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Chlorkalium sich ausscheidet. Die Flüssigkeit destillirt man, und wenn man zum Destillat Wasser hinzusetzt, so sondert sich der Zweifach-Chlorkohlenstoff als farblose Flüssigkeit aus. Mit einer weingeistigen Kalilösung kann man den Dreifach-Chlorkohlenstoff ohne merkliche Veränderung destilliren.

Eigenschaften. Der Zweifach-Chlorkohlenstoff hat ein spec. Gew. von 1,619 und kocht bei 122° . Er besteht aus $4C8Cl$, das spec. Gew. seines Dampfes beträgt 5,724 (gefunden 5,82), 1 Maass seines Gases besteht also aus 1 M. Kohlenstoffg. und 2 M. Chlog.; er ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Bringt man ihn in ein Gefäß, das mit Chlorgas gefüllt ist, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so verbindet er sich mit dem Chlor und der Dreifach-Chlorkohlenstoff wird wieder gebildet. Das Licht bringt also eine Verbindung des Chlors mit dem Zweifach-Chlorkohlenstoff

hervor, und die Hitze hebt diese wiederum auf, was sehr bemerkenswerth ist.

602. Einfach-Chlorkohlenstoff. Leitet man den festen Chlorkohlenstoff mehrere Male durch ein stark rothglühendes Rohr, so verdichten sich in dem kältesten Theile desselben seidenglänzende Nadeln, welche man in Aether auflöst und durch Sublimation reinigt, sie bestehen aus $4C4Cl$. Bei der Destillation von Scheidewasser aus nicht angegebenen Beimengungen hat sich diese Verbindung einmal zufällig gebildet.

Einfach-Chlorkohlenstoff,
 $4C4Cl$.

603. Vierfach-Chlorkohlenstoff. Leitet man zu Chloroform (s. oben p. 291) in einer tubulirten Retorte, die im Sonnenlichte steht, Chlorgas und destillirt die Flüssigkeit mehrere Male im Gasstrom, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht, schüttelt sie darauf mit Quecksilber, um freies Chlor wegzunehmen und destillirt sie, so ist ihr spec. Gew. 1,599; sie kocht bei 78° , besteht aus $2C8Cl$, das spec. Gew. ihres Gases beträgt 5,3 (gefunden 5,24 und 5,41), 1 M. desselben enthält demnach $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstg. und 2 M. Chlorg. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erleidet sie keine Veränderung. Leitet man ihren Dampf durch ein lebhaft rothglühendes Rohr, so erhält man den Zweifach-, $4C8Cl$, glüht das Rohr stärker, den Dreifach-Chlorkohlenstoff, $4C4Cl$.

Vierfach-Chlorkohlenstoff,
 $2C8Cl$.

Darstellung,

Eigenschaften.

Durch Einwirkung des Chlors auf Grubengas erhält man denselben Körper, wie mit dem Chloroform. Mengt man 1 Maafs Grubengas, welches man durch Zersetzung der Essigsäure durch Kali erhalten hat, mit 3 Maafs Chlorgas, so findet bald eine heftige Explosion Statt. Mengt man mit dem Grubengas ein gleiches Maafs Kohlensäure und setzt dann Chlor zu, oder verbindet man ein mit Chlor gefülltes Gefäß durch ein enges Rohr mit einem Gefäß, worin Grubengas enthalten ist, so findet die Einwirkung der Gase allmählig Statt und es bildet sich die ölartige Verbindung. Da sie sich auf dieselbe Weise mit dem Grubengas darstellen läßt, welches in

Er bildet sich auch durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas

stehenden Gewässern sich bildet, in denen vegetabilische Substanzen sich zersetzen, so ist dies ein Beweis, daß das künstliche und natürlich vorkommende Gas identisch sind.

und
von Chlor auf
Schwefelkoh-
lenstoff in der
Glühhitze.

Derselbe Chlorkohlenstoff bildet sich, wenn man ein Gemenge von gasförmigem Chlor und Schwefelkohlenstoff durch ein glühendes Porzellanrohr leitet, was am bequemsten geschieht, wenn man durch den Tubulus einer mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Retorte Chlor in diesen leitet und den Hals der Retorte mit einem Porzellanrohr verbindet. Durch Abkühlen der Producte erhält man ein Gemenge von Chlorschwefel und diesem Chlorkohlenstoff, welche man durch vorsichtiges Zusetzen von einer Kalilösung, wodurch der Chlorschwefel zersetzt wird, und durch Destillation trennt.

Bei Angabe der Anzahl der Atome in diesen Chlorkohlenstoffarten ist berücksichtigt worden, daß die drei erstern zur Gruppe des Alkohols, die letztern zur Gruppe des Holzalkohols gehören.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Brom und dem Jod darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

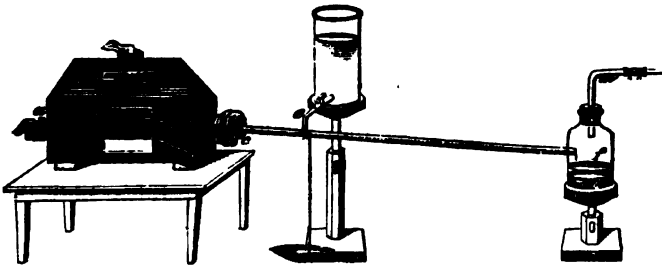
Kohlenstoff und Schwefel.

Schwefel-
kohlenstoff.

604. 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 anrührt, diesen Brei in der

Darstellung.

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 Gußeisen anwenden, welches 3 Fufs 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. An dem einen Ende *b* verschließt man das Rohr mit einem Kork. 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 Körke müssen, damit sie luftdicht schliessen, mit Leim gekocht werden. Das lange Glasrohr geht in eine geräumige Flasche, in welcher ein Loch angebracht ist, worin es mit einem Kork luftdicht eingepaßt wird; die gewöhnliche Oeffnung der Flasche ist mit einem Kork verschlossen, in welchen das Glasrohr *m*, welches man zum Fenster hinausleitet, luftdicht eingepaßt 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, daß man fortdauernd Wasser darauf tröpfeln läßt, oder, welches viel besser ist, dadurch, daß man es seiner ganzen Länge nach mit Eis oder Schnee umgibt, hinreichend kalt erhalten; dadurch, daß 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 jedesmal 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 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.

Bequemste
Darstellungs-
weise des
Schwefel-
kohlenstoffs.

In größerer Menge und bequemer erhält man den Schwefelkohlenstoff, wenn man einen Cylinder von Gufseisen von 1 Fuß 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 Größe, wie ich ihn bei der Darstellung des Phosphors (s. oben §. 67.) 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, ver-

dichtet 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 *o* liegt, auf welche an dem einen Ende aus einem größeren Gefäfs Wasser durch den Hahn *d* tröpfelt, das in der Rinne herunter und am andern Ende vermittelst des Bindfadens *h* in die Schaafe *x* geleitet wird. Das Gefäfs *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, dafs 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. oben p. 241.). Wenn man $\frac{9}{10}$ des Schwefelkohlenstoffs abdestillirt hat, so kann man die zurückbleibende Menge in einer bedeckten Schaafe allmählig verdampfen lassen, wobei sich schöne Schwefelkrystalle bilden. Sollte der Schwefelkohlenstoff noch Schwefelwasserstoff enthalten, so schüttelt man ihn mit kohlensaurem Bleioxyd.

Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von einem höchst unangenehmen Geruch, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber in je-

dem Verhältnifs löslich ist. Sie hat ein specifisches Gewicht von 1,272, kocht bei $46^{\circ},6$ 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. Der Schwefelkohlenstoff löst Schwefel und Phosphor auf, und zwar vom Phosphor das Achtfache.

Zusammensetzung.

Der Schwefelkohlenstoff enthält 2 Atome Schwefel auf 1 At. Kohle. Nach der Zusammensetzung der Aetherschwefelkohlenstoffsäure (s. oben p. 235) ist es nicht unwahrscheinlich, daß 1 At. Schwefelkohlenstoff aus $2C\ 4S$ bestehe. Das specifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffgases beträgt 2,64 (gefunden 2,670); in einem Maafs Schwefelkohlenstoffgas ist demnach $\frac{1}{2}$ M. Schwefelgas und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas enthalten.

Die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit dem Schwefelwasserstoff wird bei den Säuren (I, 2. §. 309 p. 237) und die mit dem Aether ist bei den Aetherarten (s. oben §. 269 p. 235) angeführt.

Schwefel, Kohlenstoff und Chlor.

605. Läßt man längere Zeit Schwefelkohlenstoff in einem mit Chlorgas gefüllten Kolben stehen, so verschwindet das Chlor, durch Wasser kann man den der Flüssigkeit beigemengten Chlorschwefel abscheiden und durch wiederholte Destillation und Trocknen über Chlorcalcium erhält man eine gelbe Flüssigkeit von 1,46 spec. Gew., die bei ungefähr 70° kocht und, mit Kali behandelt, sich in Vierfach-Chlorkohlenstoff, Schwefelkalium und kohlen-saures Kali zerlegt, sie besteht aus CS_2Cl oder vielleicht aus $2C_8Cl + 2C_4S (= 4 \cdot CS_2Cl)$.

Schwefel, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff.

606. 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, unverändert überdestillirt, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, sich sublimirt wie Campher. 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 Kaliauflösung zersetzt sie sich vollständig, indem Chlorkalium, kohlensaures Kali und schweflichtsaures Kali gebildet werden. Mit diesen Zersetzungen stimmt auch die gefundene Zusammensetzung vollkommen überein; sie besteht darnach aus CS_4Cl_2O (CS_4Cl_2O und $4H_2O = C_2O, S_2O$ und $4H_4Cl$). Wie man diese Bestandtheile mit einander verbunden zu denken hat, ergibt sich weder aus der Bildung, noch aus der Zersetzung, welche dieser Körper erleidet. Wenn man feuchtes Chlorgas mit Schwefelkohlenstoff in Berührung bringt, so findet die Bildung der Krystalle noch rascher Statt.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan.

607. Unmittelbar kann man Stickstoff und Kohle nicht verbinden; erhitzt man aber ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle in einem eisernen Rohr bis zum starken Glühen und leitet Stickstoffgas herüber, so entwickelt sich Kohlenoxydgas und Wasser zieht aus dem Rückstand Cyankalium aus. Wie man aus thierischen Substanzen, die Stickstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wenn man sie, nachdem sie schwach verkohlt worden sind, mit Eisen und kohlensaurem Kali schmilzt, Cyaneisenkalium, und daraus Cyanquecksilber erhält, wird später angeführt werden.

608. Wird trocknes Cyanquecksilber auf ähnliche Weise wie Quecksilberoxyd (s. oben §. 2.) erhitzt, so zerlegt

Stickstoff und Kohle in Berührung mit Kali, stark geblüht, verbinden sich.

Das Cyan,
 $2N_2C$.

Darstellung, es sich, wie dieses, in metallisches Quecksilber und einen gasförmigen Körper, welcher aus Kohlenstoff und Stickstoff 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, das 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 zusammengedrückt, das 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 löst $4\frac{1}{2}$ M., und 1 M. Alkohol 23 M. Cyangas auf.

Zusammensetzung,

Läuft 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 absorbiert, das sie auf 1 M. Stickstoff 2 M. Kohlensäure enthalten; es besteht daher das Cyan aus 1 M. Kohlenstoffgas, dessen specifisches Gewicht 0,8297 beträgt, und 1 M. Stickstoff, dessen specifisches Gewicht 0,962 ist, welche sich, da das specifische Gewicht des Cyangases durch

Wägung zu 1,8604 gefunden worden ist, zu 1 M. verdichtet haben.

608. Das Cyan gehört, wegen der großen Anzahl von 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, 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* oder *κυάνος* heisst blau) ist von dem Berlinerblau hergenommen, worin Cyan mit Eisen verbunden ist.

610. Die wässerige oder weingeistige Auflösung des Cyans färbt sich allmählig braun, eine schwarzbraune Substanz, $4N3C6H2O$, setzt sich ab und in der Auflösung ist Kohlensäure, Oxalsäure, Cyanwasserstoff, Ammoniak und Harnstoff enthalten. Die schwarzbraune Substanz löst sich in Alkalien und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert niedergeschlagen; erhitzt, zersetzt sie sich in kohlen-saures Ammoniak, $2N6H + C2O$, und *Paracyan*, $2N2C$, bleibt zurück, welches sich gleichfalls beim Erhitzen von Cyanquecksilber bildet. Sie löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe, Wasser schlägt daraus ein gelbes Pulver, *Paracyansäure*, $8C8N10$, nieder.

Verbindungen
desselben.

Es zersetzt
sich mit
Wasser.

Paracyan.

611. Erhitzt man Cyansilber, so entweicht die Hälfte des Cyans als Gas und zuletzt findet ein Verglimmen des Rückstandes Statt, welche durch eine innigere Verbindung der Elemente des Cyans bewirkt wird, durch die stärkste Hitze wird die Verbindung nicht weiter verändert. Salpetersäure löst den größten Theil des Silbers auf. Löst man den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure und tröpfelt die klare braune Auflösung in kaltes Wasser, so scheidet sich Paracyan aus; es ist weder schmelzbar, noch flüchtig, in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure löslich, aus den Lösungen der beiden letztern Säuren wird es durch Wasser wieder gefällt; auch in Alkalien löst es sich, jedoch wahrscheinlich unter Zersetzung. Es ist nach denselben Verhältnissen wie das Cyan zusammengesetzt.

Eigenschaften.

Ob eine Verbindung, die aus $6C8N$ besteht und Mellon genannt worden ist, und sich ähnlich wie Cyan verhalten, z. B. sich mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure verbinden soll, existiren, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Wenn man Cyanoxysulphid (s. I, 2. §. 312.) stark erhitzt, so bleibt das Mellon als gelbes Pulver zurück.

Die Verbindungen des Cyans mit dem Chlor, Brom und Jod, und insbesondere mit dem Sauerstoff, da das Studium derselben und der darauf folgenden Verbindungen durch diese Zusammenstellung erleichtert wird, werden hier gleich abgehandelt werden, die Cyanwasserstoffsäure dagegen passender bei den Wasserstoffsäuren. Schwefelcyan scheint für sich nicht zu bestehen, sondern nur in Verbindung mit Wasserstoff und Metallen, und zwar kommen Cyan und Schwefel in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden vor (s. I, 2. p. 237 u. p. 240).

Cyan und Chlor, Brom und Jod.

Gasförmiges
Chlorcyan.

612. Chlorcyan erhält man, wenn man 8 Grammen Cyanquecksilber, welches man zerreibt und befeuchtet,
in

in einer Quartflasche, die mit Chlor gefüllt worden ist, einen halben Tag im Dunkeln stehen läßt; es bildet sich dabei Chlorquecksilber und gasförmiges Chlorcyan, welches von etwas zugesetztem Wasser aufgelöst wird; diese Auflösung unterwirft man in einer kleinen Retorte, die man mit einem Chlorcalciumrohr und einem bis -20° abgekühltem Gefäß verbindet, der Destillation. Es ist bei der gewöhnlichen Temperatur gas-Eigenschaften. förmig, bei -12° wird es flüssig, bei -15° fest und krystallisirt. Das Gas ist farblos und von einem sehr unangenehmen Geruch. Alkohol absorhirt davon 100, Wasser 25 Maafs. Im Wasser zersetzt es sich nicht; wird das Wasser gekocht, so entweicht es unverändert. Das Gas hat ein spec. Gew. von 2,13 und 1 Maafs derselben besteht aus $\frac{1}{2}$ M. Cyan- und $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas.

613. Setzt man eine concentrirte Auflösung von Cyanquecksilber in Wasser in einer Flasche, welche mit Chlor gefüllt ist, dem Sonnenlichte aus, so erhält man eine gelbe ölartige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so wird, indem Stickstoff und Kohlensäure entweichen, ein krystallinischer Körper ausgeschieden. Flüssiges Chlorcyan.

614. Wenn man in eine Quartflasche, welche man mit trockenem Chlorgase gefüllt hat (s. p. 76.), 1 Gramme wasserfreien Cyanwasserstoff (Blausäure) dem Sonnenlichte aussetzt; so 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° , kocht bei 190° und besitzt einen scharfen mäuseartigen Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist 1,32, im gasförmigen Zustande 6,39; ein Maafs derselben besteht demnach aus $1\frac{1}{2}$ M. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ M. Chlorgas. Sie enthält also Cyan Festes Chlorcyan, $\text{Cy}^3 \text{Cl}^3$. Darstellung aus Cyanwasserstoff,

und Chlor in demselben Verhältnisse wie die gasförmige Verbindung, jedoch um das Dreifache verdichtet.

aus
Schwefelcyan-
kalium.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man über Schwefelcyankalium (s. I, 2. p. 237. §. 310. p. 238. §. 311.) 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 fortdauernd Chlor streichen läßt, so erhält man die Verbindung rein. Mit warmem Wasser zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure, während das gasförmige Chlorcyan sich mit Wasser unter Einwirkung der Alkalien in Cyansäure und ein Chlormetall zerlegt, woraus man schließen muß, daß 1 Atom des ersteren aus $Cy^3 Cl^3$ und des letzteren aus $CyCl$ besteht. Mit wässerigem Ammoniak übergossen oder in trockenem Ammoniakgase ändert es sich in ein weißes Pulver um, welches noch näher untersucht zu werden verdient.

Bromcyan,
Cy Br.

615. Bromcyan entsteht, wenn man 2 Theile Cyanquecksilber und 1 Theil Brom in eine künstlich erkaltete Retorte bringt und destillirt. Bei 40° ist es gasförmig; unter diese 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. Im gasförmigen Zustande hat es ein specifisches Gewicht von 3,607; 1 M. besteht aus $\frac{1}{2}$ M. Cyangas und $\frac{1}{2}$ M. Bromgas; mit den Alkalien zerlegt es sich in ein Brommetall und ein cyansaures Salz. Die Verbindung kann man leicht und gefahrlos darstellen, wenn man in einem Glasrohr zu Cyanquecksilber, welches man mit Wasser übergießt, Brom und Salzsäure 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 Krystalle an.

616. Leitet man Ammoniakgas zum Chlor- und Bromcyan, so verbinden sie sich damit, das gasförmige Chlorcyan zu weissen krystallinischen Körnchen, $2(\text{NH}^3) + \text{Cy Cl}$, welche durch Wasser und Salzsäure nur unbedeutend verändert werden. Das Bromcyan geht zwei Verbindungen mit dem Ammoniak ein, eine flüssige, $6(\text{NH}^3) + \text{Cy Br}$, welche man bei einem Ueberschuss von Ammoniak erhält und die, der Luft ausgesetzt, Ammoniak abgiebt, indem sich die zweite Verbindung, $2(\text{NH}^3) + \text{Cy Br}$, in weissen Nadeln ausscheidet. Diese verändert sich nicht an der Luft, löst sich in Wasser, ohne sich in brom- und cyanwasserstoffsäures Ammoniak zu zersetzen.

Chlor- und
Bromcyan
verbinden sich
mit
Ammoniak.

617. Jodcyan erhält man, wenn man 1 Th. Cyanquecksilber gelinde mit $1\frac{1}{2}$ Th. Jod erhitzt, am besten in einer Retorte mit langem Halse, welche man in einem Oelbade bei einer Temperatur von 135° erhält. Es bildet sich Jodquecksilber 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 enthält $\frac{1}{2}$ M. Jodgas auf $\frac{1}{2}$ M. Cyangas.

Jodcyan,
Cy J.

Cyan und Sauerstoff.

618. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Cyan nur in einem Verhältniß, 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

Cyan
verbindet sich
mit dem
Sauerstoff
zu zwei
isomeren
Säuren.

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; sehr wahrscheinlich hat auch die Cyansäure diese Zusammensetzung.

Darstellung der Knallsäure, Cy. 619. Knallsäure. Löst man salpetersaures Silberoxyd in sehr wenig Wasser oder Quecksilberoxyd in 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 Quecksilberoxyd, 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 größeren Quantität ist mit solcher Gefahr verbunden, daß sie zu vielen Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Das knallsaure Silberoxyd bringt man, sobald es sich vollständig ausgeschieden hat, aufs Filtrum, welches man, während es noch nass ist, in kleine Stücke zerreißt. Die Darstellung des knallsauren Quecksilberoxyduls geschieht mit besondern Vorsichtsmaafsregeln in den Fabriken, um es zur Verfertigung von Percussionshütchen anzuwenden, worauf ich beim Quecksilbersalze (s. II, 2. p. 392.) besonders zurückkommen werde.

vermittelt
salpetersauren
Silberoxyds
oder
Quecksilber-
oxyduls;

sie ist
mit großer
Gefahr
verbunden,

weil ihre
Salze heftig

Durch eine etwas erhöhte Temperatur, durch Druck, durch gelindes Reiben, durch die unbedeutendsten Um-

stände 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. detoniren.

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 ausgetrieben, 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 Quecksilberoxyd mit Wasser anrührt, und ein Metall hineinstellt, welches grössere 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, durch einen Zusatz von einem Ueberschuss dieser Basis wird, wie bei dem unterschweflichtsauren Doppelsalze, kein Silberoxyd mehr ausgeschieden; setzt man eine Säure zu der Auflösung dieser Doppelsalze, so fällt zuerst saures knallsaures Silberoxyd nieder. Da die übrigen knallsauren Salze eben so detoniren, wie das knallsaure Silberoxyd, so liegt die detonirende Eigenschaft also nicht in der Basis. Das knallsaure Silberoxyd besteht aus $\text{Ag}\text{Öy}$. Salze
derselben.

620. 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 Zusammen-
setzung.

Darstellung
der
Cyansäure,
Öy,
aus Cyangas
und Baryt-

erdehydrat, wenn Chlor, Jod oder Brom mit Baryterde zusammengebracht werden; auch entsteht sie, wenn kohlen-saures Kali mit Cyan oder Cyanverbindungen erhitzt wird, und wenn man Cyaneisenkalium auf einem Eisenblech beim Zutritt der Luft röstet und zuletzt die Temperatur bis zum Rothglühen steigert. Am besten erhält man sie, wenn man gleiche Theile wasserfreies 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 0,84 spec. Gew. 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.

aus dem
Cyaneisen-
kalium.

Zersetzung
und Zusam-
mensetzung
der Cyansäure.

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 Ueberschufs 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; $2C4O + 2N6H = 2N2C1O$ und $6H3O$. 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 Kohlensäure 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; $KO + 2N2C1O$ und
 $6H3O = KO + 2C4O$ und $2N6H$.

621. Mit Wasser chemisch verbunden kann man die Cyansäure erhalten, wenn man die Cyanursäure (s. unten p. 463. §. 624.) der Destillation in einer Retorte unterwirft, welche man mit einer Vorlage verbindet, die mit einer kaltmachenden Mischung aus Eis und Kochsalz umgeben ist. Es verdichtet sich darin eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch, wovon ein Tropfen, auf die Haut gebracht, so gleich unter heftigen Schmerzen eine weiße Blase hervorbringt. Nimmt man die Flüssigkeit aus der kaltmachenden Mischung heraus, so ändert sie sich, ohne dafs etwas hinzukommt oder fortgeht, unter fortdauerndem Kochen, welches, indem sie sich zugleich dabei erwärmt, zuweilen mit heftigen Explosionen verbunden ist, zuerst in eine breiartige und zuletzt in eine weiße, trockene, schwammige, geruchlose Substanz um. Leitet man den Dampf der Cyansäure in Wasser, so wird er absorbiert, die Flüssigkeit reagirt sauer, zersetzt sich aber bald unter Aufbrausen und fängt an alkalisch zu reagiren, indem Kohlensäure und Ammoniak sich bilden, wie bei der 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.

622. Die weiße Substanz, in welche die wasserhaltige Cyansäure sich umändert, ist unlöslich in Wasser, in Salpetersäure und in Salzsäure, und wird weder von gewöhnlicher, noch von rauchender Salpetersäure zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, wird sie vollständig zerlegt, Kohlensäure entwickelt sich,

Wasserhaltige Cyan-
säure.

Darstellung,

Eigenschaften.

Sie
zerlegt sich
mit Wasser
schnell
in
Kohlensäure
und
Ammoniak,

oder
für sich

in eine
feste Verbin-
dung von der-
selben
Zusammen-
setzung.

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 Kaliauflösung löst sie sich leicht auf, und beim Abdampfen erhält man daraus dasselbe Kalisalz, welches aus einer Auflösung der Cyanursäure in Kali herauskrystallisirt, so dafs sie sich also wieder in Cyanursäure umgeändert hat. Der Destillation unterworfen, giebt sie wasserhaltige Cyansäure.

Vielleicht ist diese Verbindung, wie ich weiter unten anführen werde, als ein Amid anzusehen.

Cyanäther? 623. Cyanäther. Leitet man das Gas der flüssigen
Darstellung, 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 kaltem Wasser fast ganz unlöslich sind, sich in kochendem Wasser langsam auflösen und beim Erkalten desselben
Eigenschaften, sich 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 Kaliauflösung wird sie in Alkohol und Cyanursäure, welche sich mit dem Kali verbindet, zerlegt. Diese
Zusammensetzung desselben. Verbindung besteht aus $2N4C8H3O$, oder aus wasserhaltiger Cyansäure, $2N2C10 + H$, und Alkohol, $2C6H10$ ($\frac{4C12H2O}{2}$). Sie ist geruch- und geschmacklos, und dürrte, 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.

624. Cyanursäure. Unterwirft man den Harnstoff (s. unten §. 629.), $2C_4N_8H_{20}$, der Destillation, so geht Ammoniak über; unterbricht man die Destillation, wenn ein weißer Körper, die Cyanursäure, anfängt sich auszuscheiden, 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 man sie in schönen Krystallen, wenn man die heiße Auflösung auf einer warmen Sandkapelle erkalten läßt. Die Krystalle, der Luft ausgesetzt, verlieren $21\frac{2}{3}$ p. C. Wasser, indem sie dabei zerfallen. Läßt man die Säure aus einer heißen gesättigten Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure krystallisiren, so erhält man Krystalle, die kein Krystallisationswasser enthalten und sich nicht an der Luft verändern; sie enthalten $2C_2H_2O$ auf $2N$, also $2N$ und $6H$ weniger als der Harnstoff, welche bei der Destillation des Harnstoffs sich zu Ammoniak, das entweicht, 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 cyansaureres Ammoniak und regenerirten Harnstoff erhalten kann.

Die Säure bildet sich gleichfalls, wenn man festes Chlorcyan (s. oben §. 611.) mit Wasser übergießt und damit eine Zeit lang bei einer Temperatur von $50-60^\circ$ in Berührung läßt; die Krystalle verschwin-

Cyanursäure.
Darstellung
aus
Harnstoff,

Eigenschaften,

Zusammen-
setzung.

Cyanursäure,
durch Zer-
legung von
Chlorcyan
gebildet.

den, ohne dafs sich eine Gasart entwickelt, und im Wasser ist Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure enthalten, $3\text{Cy}3\text{Cl}$ und $6\text{H}3\text{O} = 3\text{Cl}3\text{H}$ und $3\text{Cy}3\text{O}$. Hieraus würde folgen, dafs die Cyanursäure zur Cyansäure wie das feste Chlorcyan zum flüssigen sich verhalte, und 1 Atom derselben $6\text{C}6\text{N}3\text{O}$ enthalte, welches auch durch ihr Verhalten gegen Basen wahrscheinlich gemacht wird.

Cyanursäure
Salze.

Fällt man cyanursäures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, versetzt die Flüssigkeit mit Ueberschufs von Ammoniak, kocht sie mit dem Niederschlag und wäscht diesen mit heifsem Wasser aus, so besteht er, vollständig getrocknet, aus $3\text{Ag}+6\text{C}6\text{N}3\text{O}$; man kann ihn bis 300° erhitzen, ohne dafs er verändert wird. Versetzt man eine heifse concentrirte Auflösung von Cyanursäure mit etwas Kali, so scheidet sich ein schwerlösliches krystallinisches Salz aus, $(\text{K}+2\text{H})+6\text{C}6\text{N}3\text{O}$; löst man dieses in Kalilauge auf, versetzt die Lösung mit Alkohol, so scheiden sich weifse Nadeln aus $(2\text{K}+\text{H})+6\text{C}6\text{N}3\text{O}$. Selbst wenn man Cyanursäure mit Kali sättigt, scheidet sich ein saures Salz aus. Die Kalisalze geben, ohne sich zu zersetzen, kein Wasser ab, sie schmelzen beim Erhitzen, ein Theil der Cyanursäure wird zersetzt, ein anderer bleibt als Cyansäure zurück. Ein Atom dieser Säure würde demnach aus 3 At. Cyan und 3 At. Sauerstoff bestehen, also gleich 3 At. Cyansäure sein und das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zu dem der Säure ist so, als wenn 3 At. Cyansäure sich zu 1 Atom Säure vereinigt hätten, ohne ihre Sättigungscapacität zu verändern. Die Krystalle der Säure, welche an der Luft kein Wasser abgeben, würden demnach aus $3\text{H}+6\text{C}6\text{H}3\text{O}$ und die fatescirenden aus $3\text{H}+6\text{C}6\text{N}3\text{O}+4\text{H}$ bestehen. Sehr bemerkenswerth ist es, dafs, wenn man gepulvertes cyansaures Kali mit concentrirter Essigsäure übergiefst, es zu einem festen Brei geseht, aus welchem man durch Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit Kali cyanursäures Kali erhält.

Die sogenannte Cyanilsäure, welche man erhält, wenn man das Melon mit Salpetersäure kocht, und welche dieselbe Krystallform und Zusammensetzung wie die Cyanursäure hat und, erhitzt, dieselben Produkte liefert, ist höchst wahrscheinlich Cyanursäure.

Cyanilsäure
ist Cyanur-
säure.

Die Gruppe der Amide.

625. Die Verbindungen dieser Gruppe kann man theils willkürlich darstellen, theils kommen sie fertig gebildet in der organischen Natur vor. Im ersten Fall ist gewöhnlich die Bildung dadurch bedingt, daß Ammoniak unter solchen Umständen mit einer Sauerstoffsäure zusammenkommt, daß das Wasser, welches es aufnehmen muß, um Basis zu werden, nicht vorhanden ist und durch eine andere Verwandtschaft die Bildung von Wasser prädisponirt wird. Da, wo das Ammoniak an die Säure sich anlegt, scheidet sich 1 At. Wasser aus und es tritt hier also ganz dasselbe Verhältniß ein wie bei den Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffarten, also wie mit Schwefelsäure und Benzin (s. oben p. 150. §. 174), oder Salpetersäure und Naphtalin (s. oben p. 407. §. 535 f.) Ein Atom Ammoniak verbindet sich mit 1 At. der Säure, indem 1 At. Wasser ausgeschieden wird, zu einer indifferenten Verbindung, die man ursprünglich Amid genannt hat, z. B. Oxalsäure mit Ammoniak zu Oxamid. Mit einem Amid kann sich 1 At. einer Säure vereinigen und es bildet sich eine Säure, deren Capacität sich nach der Quantität der Säure richtet, so wie Sulphobenzid sich mit Schwefelsäure zu Benzinschwefelsäure vereinigt, so vereinigt sich Oxamid mit Oxalsäure zu Oxaminsäure. Auch können an 1 At. Ammoniak sich mehrere Atome Säure anlegen und für jedes Atom Säure kann 1 At. Wasser austreten, bis zuletzt, wenn 3 Atome zugetreten sind, kein Wasserstoff des Ammoniaks mehr vorhanden ist; so ist es bei der Euchronsäure (s. unten §. 638). Diese Thatsa-

Die Amide
bestehen aus
1 At. Ammo-
niak und 1 At.
einer Sauer-
stoffsäure
weniger
Wasser,

sie
können sich
mit Säuren zu
sauren Verbin-
dungen vereinigen.

chen sind so wichtig für die Entwicklung der Theorie der Chemie, daß sie hier angeführt werden mußten. Es geht aus ihnen als sehr wahrscheinlich hervor, daß die Atome der Säure und des Ammoniaks in derselben Lage gegen einander in diesen Verbindungen sich befinden wie vorher.

Darstellung des Oxamids, 626. Oxamid. Löst man Oxaläther in Alkohol auf und setzt zu der Auflösung Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich 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 $2N4H2C2O$. 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. Kohlenoxydgas = $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas + $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas), die andere Hälfte aus Kohlensäure (1 M. Kohlensäuregas = $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas + 1 M. Sauerstoffgas) besteht. Mit einer concentrirten Auflösung von Kali behandelt, bildet sich Oxalsäure, $2C3O$, welche sich mit dem Kali verbindet, und Ammoniak, $2N6H$, entwickelt sich. Aufser dem Ammoniak und der Oxalsäure, welche sich, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, stets in gleiche Maafse Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt, bildet sich kein anderer Körper. Erhitzt man Oxamid mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr bis 200° , so nimmt es Wasser auf und ändert sich in neutrales oxalsaures Ammoniak um.

Zusammensetzung,

Zerlegung desselben.

Da der Oxaläther (s. oben §. 225.) aus Oxalsäure, $2C3O$, und Aether, $4C10H1O$, 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 2H und 10 als Wasser sich ausgeschieden haben.

Oxamid bildet sich auferdem 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.

Es bildet sich bei Destillation des oxalsauren Ammoniaks.

627. Aetheroxamid. 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. Sie besteht aus $8C\ 14H\ 2N\ 6O$ oder aus einer neutralen Verbindung von Aetheroxalsäure, welche aus Oxalsäure, $2C\ 3O$, und Oxaläther, $4C\ 10H\ 1O + 2C\ 3O$ besteht, und Ammoniak, $2N\ 6H$, weniger Wasser, $2H\ 1O$. Wenn man sie mit Ammoniak im Ueberschuß 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.

Aetheroxamid (Oxamethan). Darstellung,

Eigenschaften.

628. Holzätheroxamid. Läßt man zu oxalsaurem Holzäther, $2C\ 6H\ 1O + 2C\ 3O$, 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 Kry-

Holzätheroxamid.

stallen erhält. Diese Krystalle bestehen aus $6C_{10}H_{2}N_{6}O$, oder aus einer neutralen Verbindung von Holzätheroxal säure, welche aus Oxalholzäther, $2C_{6}H_{10} + 2C_{3}O$, und Oxalsäure, $2C_{3}O$ zusammengesetzt ist, und aus Ammoniak, $2N_{6}H$, weniger Wasser; diese Verbindung verhält sich also zum Holzäther, wie das Aetheroxamid zum Aether. Die Holzätheroxalsäure ist noch nicht bekannt.

Oxaminsäure. 629. Oxaminsäure. Erhitzt man entwässertes zweifach oxalsaures Ammoniak in einer tubulirten Retorte in einem Chlorzinkbade, so schmilzt es zuerst und zersetzt sich, indem es unter starker Gasentwicklung sich aufbläht. Zuerst entweichen dieselben Zersetzungsproducte wie bei der Zersetzung der Oxalsäure; hört die Gasentwicklung auf und beginnt kohlen saures Ammoniak sich zu entwickeln, so muß man die Operation unterbrechen. Den Rückstand löst man in Wasser auf, gefärbtes Oxamid bleibt ungelöst zurück und die Auflösung fällt die Barytsalze nicht, nur in concentrirten Auflösungen derselben bringt sie einen krystallinischen Niederschlag hervor, den man in kochendem Wasser löst; aus der Lösung scheidet sich das Barytsalz beim Erkalten in deutlichen Krystallen aus. Mit Alkalien entwickelt dieses Salz Ammoniak und oxalsaures Alkali bildet sich und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich Kohlenoxydgas und Kohlensäure, indem schwefel saures Ammoniak sich bildet. Das entwässerte Barytsalz besteht aus $Ba + 2N_{4}H_{4}C_{5}O (= Ba + (2C_{3}O + 2N_{4}H_{2}C_{2}O))$, die Krystalle enthalten 3 At. Krystallwasser. Fällt man die Auflösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniak, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung das oxaminsaure Ammoniak in kleinen Prismen, $NH^*H + (2C_{3}O + 2N_{4}H_{2}C_{2}O)$; fällt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher sich in der erhitzten Flüssigkeit vollständig auflöst, beim Erkalten sondern sich Krystallnadeln aus, welche, bis zur Zersetzung erhitzt, kein Was-

Darstellung,

Eigenschaften,

Salze derselben.

ser abgeben und aus $\text{Ag} + (2\text{C}3\text{O} + 2\text{N}4\text{H}2\text{C}2\text{O})$ bestehen. Versetzt man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit Schwefelsäure, so scheidet sich die Säure als ein weißes, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver, $\text{H} + 2\text{C}3\text{O} + 2\text{N}4\text{H}2\text{C}2\text{O}$, aus. Bei 100° ändert sich die in Wasser gelöste Oxaminsäure vollständig in zweifach oxalsaures Ammoniak um.

Setzt man zu einer kochenden Auflösung von Aetheroxamid tropfenweis Ammoniak hinzu, so ändert es sich in oxaminsaures Ammoniak um.

630. Aethercarbonamid (Urethan). Setzt man Aethercarbonamid zum Chlorkohlenoxydalkoholid (s. oben §. 351.) wässriges Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so bildet sich chlorwasserstoffsäures Ammoniak und eine eigenthümliche Verbindung, welche man, wenn man die Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft hat, 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. Darstellung, Eigenschaften,

Das specifische Gewicht dieser Substanz in Gasform beträgt 3,1; 1 M. der Verbindung besteht aus $1\frac{1}{2}$ M. Khlstffg., $3\frac{1}{2}$ M. Wssrstffg., $\frac{1}{2}$ M. Stickstffg., 1 M. Srstffg. Zusammensetzung. Man kann diese Verbindung daher ansehen als zusammengesetzt aus kohlensaurem Aether, verbunden mit neutralem kohlensaurem Ammoniak, aus welchem sich Wasser ausgeschieden hat, $6\text{C}14\text{H}2\text{N}4\text{O} = 4\text{C}10\text{H}1\text{O} + 1\text{C}2\text{O} + 2\text{N}4\text{H}1\text{C}1\text{O}$; sie verhält sich ganz so zur Kohlensäure, wie das Aetheroxamid zur Oxalsäure, und zum Harnstoff, $2\text{N}4\text{H}1\text{C}1\text{O}$, wie das Aetheroxamid zum Oxamid; sie ist also entstanden, indem 1 M. Chlorkohlenoxydalkoholidgas sich mit 1 M. Ammoniakgas verband und aus der Verbindung 1 M. Chlorwasserstoffgas ausschied.

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.

Harnstoff.
Vorkommen
im Harn,

631. Harnstoff. 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 chlorwasserstoffsauerm 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 Säuren 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 anschießende Substanz, welche also dadurch entstanden ist, daß die Bestandtheile des cyansauren Ammoniaks, $2N 6H 2H 1O + 2N 2C 1O$, sich auf eine andere Weise zu einem neuen Körper, $2C 4N 8H 2O$, verbunden haben.

Bildung
aus
cyansaurem
Ammoniak.

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.

Darstellung
des Harnstoffs
aus dem Harn,

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 Haupt-

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 Wasser auf, und setzt zu der Auflösung sehr fein pulverisirte Kreide (kohlensaure Kalkerde) hinzu. Die Oxalsäure 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 alkoholischen Auflösung gewinnt man den Harnstoff in Krystallen durch langsames Verdampfen. — Unter den vielen Methoden, welche man zur Darstellung des Harnstoffs aus dem Harn angegeben hat, verdient diese bei weitem den Vorzug.

Am bequemsten erhält man den Harnstoff aus dem cyansauren Ammoniak. Man mengt 2 Th. getrocknetes Blutlaugensalz (s. Bd. II. 2. p. 39. §. 83.) mit 1 Th. Braunstein

aus dem
Blutlaugen-
salz.

aufs Innigste und erhitzt das Gemenge auf einem Eisenblech über Kohlenfeuer bis zum Rothglühen. Es entzündet sich von selbst und vermittelt Umrühren bewirkt man eine weitere Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Mit kaltem Wasser, wovon man so wenig als möglich anwendet, zieht man den Rückstand aus und versetzt ihn mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche von diesem Salz $1\frac{1}{2}$ Theile enthält. Es bildet sich cyansaures Ammoniak und schwefelsaures Kali scheidet sich aus; man dampft die überstehende Flüssigkeit im Wasserbade ein, es scheidet sich noch mehr schwefelsaures Kali aus, welches man, so lange es thunlich ist, durch Abgießen der Flüssigkeit trennt, dann dampft man sie zur Trockne ein, den Rückstand zieht man mit sehr concentrirtem Weingeist aus, das schwefelsaure Kali bleibt zurück, der Harnstoff löst sich auf und durch Verdampfen der Lösung erhält man ihn rein in großen Krystallen.

Eigenschaften
des Harnstoffs.

632. 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; in gleichen Theilen kochendem und 5 Th. kaltem Alkohol von 90 p. C. sind sie leicht löslich; die Auflösung verändert die Pflanzenfarben nicht. Bis 120° erhitzt, schmelzen die Krystalle; stärker erwärmt, entwickelt sich Ammoniak, und Cyanursäure bleibt zurück.

Zerlegung
durch Schwefelsäure und
Kali,

633. 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: $1C2O$ und $2N6H = \frac{2CAN12H4O}{2} + 2H1O$. Bei

der Zerlegung des Harnstoffs durch Schwefelsäure sowohl wie durch Kali, wird also auch 1 At. Wasser 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 einer Auflösung hinzusetzt. Hierin ist also der Grund zu suchen, warum der Harn so schnell in Fäulnis übergeht.

634. Aus der Zerlegung und Bildung des Oxamids (s. oben §. 626.) ersieht man am besten, daß man den Harnstoff als eine neutrale Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak, aus welcher 1 At. Wasser ausgeschieden ist, anzusehen hat. Hieraus würde folgen, daß 1 At. Harnstoff aus $1C2N4H1O$ besteht. Beim Harnstoff ist es noch nicht gelungen, ihn aus Kohlensäure und Ammoniak direct darzustellen.

635. Vergleicht man die Zusammensetzung des Harnstoffs und der in Wasser unlöslichen Substanz (s. §. 622.), in welche sich die wasserhaltige Cyansäure umändert, mit der des Benzamids und Bibenzamids (s. oben p. 166.), oder mit der des Nitronaphtalids und Binitronaphtalids (s. §. 536. u. 537.), so wird man dadurch veranlaßt, jene unlösliche Substanz als saures kohlen-saures Ammoniak anzusehen, woraus bei derselben Menge Ammoniak doppelt so viel Wasser, als bei der Bildung des Harnstoffs sich ausgeschieden hat, $2C2N2H2O = 2N6H + 2C4O - 4H2O$.

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.

636. Setzt man Salpetersäure oder Oxalsäure zu einer Auflösung des Harnstoffs, so erhält man einen kry-

Zersetzung
vermittelt
eines
Ferments.

Er ist
neutrales koh-
len-saures
Ammoniak
weniger
Wasser.

Unlösliche
Cyanursäure
ist
saures
kohlen-saures
Ammoniak
weniger
Wasser.

Verbindung
des Harnstoffs

mit Säuren, stallinischen Niederschlag. Durch langsames Verdampfen kann man beide Verbindungen in größeren Krystallen erhalten. 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 die Oxalsäure sehr gut zur Ausscheidung des Harnstoffs. Die salpetersaure Verbindung besteht aus $2C_4N_8H_{20} + \ddot{N} + \ddot{H}$, die oxalsaure aus $2C_4N_8H_{20} + \ddot{O} + \ddot{H}$. Beide, bis 110° erhitzt, geben kein Wasser ab. Eine Verbindung von Harnstoff und Salzsäure, $2C_4N_8H_{20} + HCl$, erhält man, wenn man zu trockenem Harnstoff, den man im Wasserbade erhitzt, trocknes Chlorwasserstoffgas leitet. So lange sie warm ist, ist sie eine blafgelbe und ölähnliche Flüssigkeit, erkaltet, gerstet sie zu einer blättrig-strahlig-krystallinischen Masse.

mit
Basen,

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; mit salpetersaurem Silberoxyd geht er zwei Verbindungen ein, welche man beide in gut bestimmbarren Krystallen erhält; die eine besteht aus $Ag\ddot{N} + 2C_4N_8H_{20}$.

mit Salzen.

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 gröfsere Verwandtschaft als das Wasser, zu andern schwächere; es kann daher häufig der Umstand eintreten, dafs die stärkste Basis einer schwachen die mit ihr verbundenen Substanzen nicht zu entziehen vermag, weil sie zum Wasser eine gröfsere Verwandtschaft als zum Farbstoffe 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, und Milchsäure und andere Säuren haben mehr Verwandtschaft zum Wasser als zum Harnstoff und gehen daher mit diesem keine Verbindung ein, denn aus einer Lösung beider krystallisirt beim Verdampfen freier Harnstoff.

Pigmente, z. B. Lackmus, verhalten sich dem Harnstoff ähnlich. Einige Substanzen haben stets, sowohl zu Basen als zu Säuren, eine gröfsere Verwandtschaft als das Wasser; dahin gehört z. B. der violette Farbstoff, den man erhält, wenn man die blaue Lackmusfarbe, welche eine Verbindung des violetten Farbstoffs mit Basen ist, genau mit einer Säure sättigt. Der violette Farbstoff verbindet sich mit Basen zu blauen, und mit Säuren zu rothen Verbindungen, die eine so intensive Farbe besitzen, dafs man jede Spur von Basis oder Säure mit einem Papier, welches man mit dem violetten Farbstoffe gefärbt hat, in einer Auflösung entdecken kann.

Sulphamid, Benzamid und Bibenzamid. Das Sulphamid wird bei der Verbindung des Chlors mit schweflichter Säure angeführt werden (I, 2. p. 55. §. 64.)

und die beiden letztern sind oben p. 166 und 167 abgehandelt.

- Bimellithamid.** 637. Erhitzt man das mellithsaure Ammoniak (s. I, 2. p. 126. §. 169.) bis 150° und erhält es bei dieser Temperatur, so lange noch Ammoniak entweicht, so ändert es sich in ein blafs-gelbliches Pulver um, woraus man mit kaltem Wasser eine Verbindung einer eigenthümlichen Säure, Euchronsäure, mit Ammoniak auszieht, indem ein weißer Körper, Bimellithamid (Paramid), zurückbleibt.
- Darstellung,**
- Eigenschaften,** Das Bimellithamid ist, getrocknet, eine weiße Masse ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Königswasser; in Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Uebergießt man Bimellithamid mit Kali oder Ammoniak, so ändert es sich in einen voluminösen, flockigen Körper um, welcher in Wasser sich löst; aus der Flüssigkeit fällt Salzsäure unverändertes Bimellithamid. Läßt man die Auflösung aber eine Zeitlang stehen, so entwickelt sich Ammoniak, Euchronsäure bildet sich, ändert sich aber schnell in Mellithsäure um. Bis 200° erhitzt, verändert es sich nicht, stärker erhitzt, verkohlt es, cyanwasserstoffsaures Ammoniak entwickelt sich und man erhält ein Sublimat von einer halbgeschmolzenen blaugrünen Masse und schwefelgelben Krystallnadeln, die intensiv bitter schmecken. Mehrere Tage mit Wasser gekocht, ändert es sich in saures mellithsaures Ammoniak um, was schnell und am vollständigsten erfolgt, wenn man es mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis 200° erhitzt; es besteht aus $8C4O2N2H$, und hat sich also gebildet, indem 2 Atome Mellithsäure sich an 1 Atom Ammoniak anlegten und an jeder Berührungsstelle 1 Atom Wasser austrat, $2(4C3O)$ und $2N6H = 8C4O2N2H$ und $2(2H1O)$. Es ist dem Bibenzamid, Bisuccinamid und Bicarbonamid (unlösliche Cyanursäure) analog zusammengesetzt.
- Zusammensetzung**
- Euchronsäure.** 638. Dampf man die Auflösung des euchronsäuren Ammoniaks, welches nur sehr wenig in kaltem Wasser lös-

lich ist, ab, so erhält man es in krystallinischen weissen **Eigenschaften,**
 Rinden; löst man diese in so wenig als möglich kochendem Wasser auf und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so sondert sich die Euchronsäure als weisses krystallinisches Pulver aus; durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren kann man sie in kleinen bestimm-
 baren Krystallen erhalten. Bis 200° erhitzt, verliert sie alles Wasser (2 Atome), welches sie ohne Zersetzung abgeben kann. Man kann sie dann bis 280° erhitzen, ohne dafs sie sich weiter verändert; stärker erhitzt, zersetzt sie sich und giebt dieselben Produkte wie das Bimelithamid. Weder durch Kochen mit Wasser, noch mit Salz- und Salpetersäure wird sie verändert; erhitzt man sie aber mit Wasser bis 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohre, so löst sie sich vollständig auf und zerlegt sich damit in Ammoniak und Mellithsäure. Taucht man in eine Auflösung der Euchronsäure ein Stückchen blankes Zink, so setzt sich auf die Oberfläche desselben augenblicklich ein sehr schöner blauer Körper ab; ist die Auflösung kochend, so ist die Schicht so stark, dafs sie fast schwarz erscheint; taucht man das Zink dann in Salzsäure, so löst dieser Körper sich ab; gelinde erwärmt, wird er sogleich wieder weifs und ändert sich in Euchronsäure um. In Ammoniak oder Kali löst er sich, indem er eine schöne blaue Auflösung bildet, die aber schnell aus der Luft Sauerstoff anzieht und farblos wird. Versetzt man die Auflösung der Säure mit Eisenchlorür und darauf mit etwas kaustischem Kali, so erhält man einen schönen blauen Niederschlag, welcher an der Luft schnell die Farbe des Eisenoxyds annimmt. Es scheint, als wenn bei der Bildung dieses blauen Körpers der Säure Sauerstoff entzogen wird, auf ähnliche Weise wie dem Indigo in der Küpe.

Das euchronsaure Silber- und Bleioxyd, welche man erhält, wenn man zu einer heifsen Auflösung von Euchronsäure salpetersaures Silber- oder essigsaures Bleioxyd hinzusetzt, geben die letzte Menge Wasser erst ab, wenn sie anfangen sich zu zersetzen. Die bis 200°

Salze
derselben.

erhitzte Euchronsäure besteht aus $2\text{H} + 12\text{C}2\text{N}6\text{O}$, das bei 200° getrocknete Silbersalz aus $2\text{Ag} + 12\text{C}2\text{N}6\text{O}$, das Ammoniaksalz aus $\text{NH}^3\text{H} + \text{H} + 12\text{C}2\text{N}6\text{O}$. Die Euchronsäure würde demnach gebildet sein, indem sich um 1 Atom Ammoniak 3 Atome Mellithsäure legen, und an jedem Berührungspunkte 1 Atom Wasser sich ausscheidet. Ein ähnlicher Fall ist schon bei der Verbindung des Bittermandelöls mit Ammoniak erwähnt worden (s. I, 1. p. 170. §. 192). Auffallend ist es, daß diese Säure mit zwei Atomen Basis sich verbindet, da man hätte erwarten sollen, daß sie eine Verbindung von Bimellithamid mit Mellithsäure sei; man muß sie nun als eine Verbindung von Mellithamid mit 2 Atomen Mellithsäure ansehen. Diese Säure ist von besonderem Interesse, da zu erwarten steht, daß ihr analog manche stickstoffhaltige Säuren zusammengesetzt sind; am nächsten steht sie der Oxamin- und der Asparamidsäure.

Bisuccinamid. 639. Bisuccinamid. Läßt man Ammoniakgas auf wasserfreie Bernsteinsäure, welche man erhält, wenn man krystallisirte Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, einwirken, so verbindet es sich damit unter Wärmeentwicklung. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, und nur sehr wenig in Aether auf. Erwärmt, schmilzt sie; stärker erhitzt, sublimirt sie unverändert; sie besteht aus $8\text{C}10\text{H}2\text{N}4\text{O} = 2 \cdot (4\text{C}4\text{H}3\text{O}) + 2\text{N}6\text{H} - 2 \cdot (2\text{H}1\text{O})$.

Zusammensetzung,

Eigenschaften. Läßt man die wässerige Auflösung dieser Verbindung verdampfen, so erhält man große Krystalle, welche saures bernsteinsaures Ammoniak ($=4\text{C}4\text{H}3\text{O} + 2\text{N}6\text{H}$) ohne Wasser sind. Die sublimirte Verbindung verhält sich zur Bernsteinsäure, wie das Bibenzamid zur Benzoesäure, 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.

640. **Fumaramid.** Läßt man längere Zeit fumarsauren Aether, $4C_2H_3O + 4C_{10}H_{10}$, welchen man erhält, wenn man in eine Lösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol trocknes Chlorwasserstoffgas leitet, mit wässerigem Ammoniak kalt in Berührung, so setzt sich Fumaramid in glänzendweißen Schuppen ab. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich, von kochendem Wasser wird es aufgelöst und setzt sich zum Theil unverändert daraus wieder ab, längere Zeit damit gekocht, ändert es sich vollständig in fumarsaures Kali um; durch Säuren und Alkalien wird es zersetzt in Fumarsäure und Ammoniak; der Destillation unterworfen, zerlegt es sich, es besteht aus $2N_6H_4C_2O (= 2N_6H + 4C_2H_3O - 2H_1O)$.

Fumaramid.
Darstellung,

Eigenschaften,

Zusammensetzung.

641. **Asparamid.** Diese Substanz kommt fertig gebildet in den jungen Spargelsprossen, in mehreren Kartoffelarten, in der Süßholzwurzel und in der Eibischwurzel (*Rad. Althaea offic.*) vor. Aus der letztern 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, farblose, durchsichtige Krystalle von 1,52 spec. Gewicht ab, welche man durch Abwaschen und Umkrystallisiren vollkommen weiß erhält.

Asparamid.

Vorkommen,

Darstellung,

Das Asparamid ist in 58 Th. kalten Wassers, in heißem leichter 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 besteht aus $8C_{16}H_4N_6O$, das krystallisirte aus $8C_{16}H_4N_6O + 2H$.

Eigenschaften,

Zusammensetzung.

642. **Asparamidsäure.** Kocht man Asparamid mit der Auflösung einer starken Basis, z. B. mit einer Auflösung von

Asparamid-
säure.

Bildung, Kali eine Zeit lang, so zersetzt es sich 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; aufer dieser Säure und dem Ammoniak bildet sich keine andere Substanz. Die Auflösung, welche das asparamidsaure Kali, das sehr leicht löslich in Wasser ist, und viel überschüssiges Kali enthält, versetzt man mit Salzsäure im Ueberschufs, und dampft sie im Wasserbade zur Trockne ab, löst den Rückstand in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung wieder mit Salzsäure, worauf sich nach einiger Zeit die Asparamidsäure fast vollständig ausscheidet. Sie ist geruch- und geschmacklos, in 128 Th. kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich, in Alkohol unlöslich, erhitzt zersetzt sie sich, von Salpetersäure, selbst von heifser, wird sie nicht verändert. Durch Erwärmen kann man aus der Asparamidsäure kein Wasser ausscheiden.

Eigenschaften derselben.

Zusammensetzung.

Die krystallisirte Säure besteht aus $2\text{H} + 8\text{C} 12\text{H} 2\text{N} 7\text{O}$. Das Asparamid zerlegt sich durch Einwirkung starker Basen demnach in Asparamidsäure, $8\text{C} 12\text{H} 2\text{N} 7\text{O}$ und Ammoniak, $2\text{N} 6\text{H}$, indem ein Atom Wasser aufgenommen wird. Vergleicht man die Zusammensetzung des Asparamids und der Asparamidsäure mit der des Oxamids und der Oxaminsäure, so könnte man veranlaßt werden, das Asparamid als ein Amid der Aepfelsäure, $8\text{C} 8\text{H} 8\text{O} + 4\text{N} 12\text{H} - 4\text{H} 2\text{O} = 8\text{C} 16\text{H} 4\text{N} 6\text{O}$, anzusehen, und die Asparamidsäure als eine Verbindung der Aepfelsäure mit diesem Amid, $4\text{C} 4\text{H} 3\text{O} 2\text{N} 4\text{H} + 4\text{C} 4\text{H} 4\text{O} + 2\text{H}$.

Im Auszug der Althäawurzel kommt zuweilen Rohrzucker, zuweilen Asparamid und Mannit zusammen, zuweilen diese beiden mit Rohrzucker vor. Man könnte daraus folgern, dafs durch Einwirkung von Ammoniak im Entstehungsmomente auf Rohrzucker, Mannit und Asparamid gebildet werden können, denn 8 At. Rohrzucker und 6 At. Ammoniak können 12 At. Mannit und 3 At. wasserhaltiges Asparamid geben.

Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

In der atmosphärischen Luft findet man stets vier Bestandtheile, Sauerstoff, Stickstoff, gasförmiges Wasser und Kohlensäure.

643. Die Gegenwart des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft zeigen alle Verbrennungsversuche an; die Menge desselben kann man entweder dem Maasse oder dem Gewichte nach bestimmen. Wenn man sie dem Maasse nach bestimmt, so darf man auf keine genauere Bestimmung Anspruch machen, als höchstens auf $\frac{1}{5}$ p. C., den geringen Kohlensäuregehalt kann man bei dieser Bestimmung vernachlässigen und wenn man den Versuch über Wasser anstellt, so ist der Gehalt an gasförmigem Wasser von keinem Einfluss. Man verbindet den Sauerstoff entweder mit Phosphor oder mit Wasserstoff. Mit Phosphor stellt man den Versuch am bequemsten in einem geraden Rohr von sehr gut gekühltem Glase und ungefähr 150 C. C. Inhalt an. Nur von den zweiten 50 C. C. an sind die C. C. einzeln angegeben. Das Rohr füllt man mit Wasser, stellt es in ein Gefäß mit Wasser und läßt so lange Luft hineintreten, bis diese nahe 100 C. C. beträgt; dann legt man ein kleines Stückchen Phosphor auf den Ansatz *e*, schraubt diesen an den auf das Rohr gekitteten Ring *a* mittelst einer dazwischen gelegten Lederplatte *c* luftdicht an. Darauf nimmt man das Rohr aus dem Wasser, wendet es, damit der Phosphor an das andere Ende kommt, und neigt es ein wenig, bis das Wasser vom Phosphor abgeflossen ist, den man darauf mit einer Spirituslampe gelinde erhitzt, und nachdem er sich entzündet hat, im Rohr herunterfließen läßt.

Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft

dem Maasse nach

durch Phosphor,



Man muß das Erwärmen des Phosphors an verschiedenen Stellen des Rohrs so lange wiederholen, bis kein Leuchten im Dunkeln mehr Statt findet; dann reinigt man die Wände durch Schütteln vom anhängenden Phosphor, schraubt den

Ansatz *e* unter Wasser ab und bestimmt die Menge des verschwundenen Sauerstoffs. 97 C. C. wurden z. B. angewendet und 20,37 C. C. Sauerstoff verschwanden; es enthielt demnach die untersuchte Luft 21 p. C. Sauerstoff dem Maasse nach; denn $97:100::20,37:21$. Zur Untersuchung der Luft mit Wasserstoffgas wendet man ein starkes getheiltes Rohr an, in welches oben einander gegenüber zwei Löcher gebohrt sind; zwei Platindrähte, 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 Stöpsel *a* die Oeffnung des Rohres verschließt. Das Rohr füllt man mit Wasser, stellt es in ein Gefäß mit Wasser, und läßt atmosphärische Luft, bis sie etwas mehr als die Hälfte vom Inhalt des Rohrs einnimmt, und darauf aus einem kleinen Entbindungsapparat ungefähr

durch
Wasserstoff-
gas



vermittelt
des elektri-
schen
Funkens.



halb so viel Wasserstoffgas hineintreten; wie viel man von jedem hinzugesetzt hat, wird genau bestimmt. 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 Stöpsel weg, so steigt Wasser im Rohre in die Höhe, welches aber auch Statt findet, wenn der Stöpsel nicht vollkommen dicht

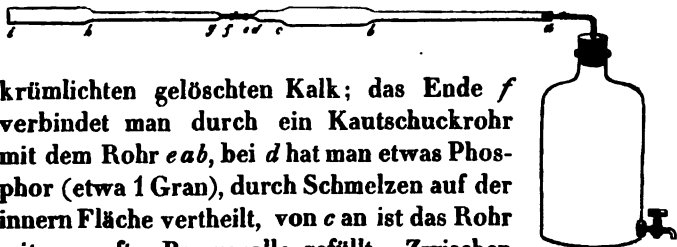
schließt, und man bestimmt darauf, wie viel von dem Gasgemenge verschwunden ist; was verschwunden ist, hat sich zu flüssigem Wasser verbunden, welches aus 1 M. Sauerstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas besteht. Der dritte Theil des verschwundenen Gasgemenges ist also Sauerstoffgas, welches in der Luft enthalten war. Hat man z. B. 56 Theile atmosphärische Luft genommen und betrug das hinzu-

gesetzte Wasserstoffgas so viel, daß das Gemenge 89 Theile ausmachte, und blieben nach dem Verbrennen noch $53\frac{3}{4}$ übrig, so verschwanden also $35\frac{1}{4}$, wovon der Sauerstoffgehalt $\frac{35\frac{1}{4}}{3} = 11\frac{3}{4}$ beträgt; in 56 Theilen sind folglich $11\frac{3}{4}$ Theile Sauerstoff, in 100 Theilen also ganz nahe 21 Theile Sauerstoffgas dem Maafse nach enthalten. Da die Luft und Sauerstoffgas beide in Berührung mit Wasser waren, so sind sie mit Wassergas gesättigt, ihr Volumen dadurch auf dieselbe Weise vergrößert, so daß, wenn dieses $\frac{1}{6}$ der Luftmenge beträgt, es auch $\frac{1}{6}$ der Sauerstoffmenge beträgt.

Bei der Bestimmung dem Maafse nach muß der Stand des Wassers im Rohr und aufserhalb desselben genau derselbe sein; auch hat man sorgfältig darauf zu achten, daß die Temperatur während der Bestimmung dieselbe ist. Man darf z. B. das Gefäß während derselben nicht in der Hand halten. Die Bestimmung vermittelt Phosphor ist besonders sehr zweckmäßig, wenn die Luft nur wenig Sauerstoff enthält, wenn z. B. darin Thiere längere Zeit geathmet haben oder organische Körper darin verweset sind.

644. Viel genauer kann man die Zusammensetzung der Luft ermitteln, wenn man den Sauerstoff dem Gewichte nach und den Stickstoff dem Maafse nach bestimmt. In das engere Ende *gh* des Rohrs *gi* bringt man Asbest hinein, auf welchen man nachher so viel Schwefelsäure gießt, daß er davon getränkt ist und in das weitere Ende *ih*

Bestimmung
des
Sauerstoffs
dem Gewichte
nach.

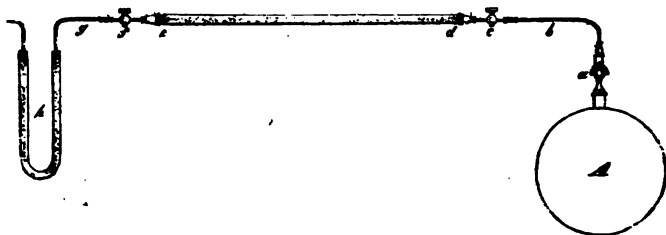


krümlichten gelöschten Kalk; das Ende *f* verbindet man durch ein Kautschuckrohr mit dem Rohr *cab*, bei *d* hat man etwas Phosphor (etwa 1 Gran), durch Schmelzen auf der innern Fläche vertheilt, von *c* an ist das Rohr mit gezupfter Baumwolle gefüllt. Zwischen dem Phosphor und der Baumwolle hat man einen kleinen Zwischenraum gelassen. Das Ende *a* verbindet man mit ei-

nem Glasgefäß, welches mit Oel gefüllt ist und das man durch den Hahn abfließen lassen kann. Zuerst erhitzt man den Phosphor etwas und läßt etwas Oel ausfließen; ein wenig Phosphor verbrennt, und die phosphorichte Säure und das Phosphoroxyd, welche sich bilden und die beide sehr leicht Sauerstoff aufnehmen, werden in die Baumwolle übergeführt und darin vertheilt. Dann wägt man das Rohr, verbindet es wieder mit dem Apparat und läßt nun das Oel in ein Gefäß fließen, dessen Inhalt man bestimmt hat. Die einströmende atmosphärische Luft giebt an den Kalk die Kohlensäure, an die Schwefelsäure das Wasser ab und der ganze Sauerstoffgehalt verbindet sich vollständig mit dem Phosphor. Aus der Gewichtszunahme des Rohres nach der Operation findet man das Gewicht des Sauerstoffs, der mit dem Stickstoff, welcher den Raum des abgeflossenen Oels einnimmt, gemengt war, dessen Gewicht, da man das Maas desselben kennt, nach der gewöhnlichen Weise bestimmt wird.

Bestimmung
des
Sauerstoffs
und
Stickstoffs

645. Das genaueste Resultat erhält man, wenn man das Gewicht sowohl des Sauerstoffs, als auch des Stickstoffs bestimmt. Eine große, mit einem Hahn versehene, luftleer gepumpte Kugel *A* verbindet man mit einem Rohr, welches Kupfer, aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirt, enthält, und dieses mit einem Apparat,



dem
Gewichte
nach.

in welchem das Wasser und die Kohlensäure der Luft vollständig weggenommen werden, indem man sie zuerst durch einen Apparat mit Kalilösung leitet (s. o. §. 153. p. 132.), dann durch zwei dem Rohre *A* ähnliche Röhren, welche Asbest mit Kalilösung getränkt enthalten, darauf durch zwei andere mit

Kalistücken, dann durch einen Apparat mit Schwefelsäure, welcher dem mit Kalilösung ähnlich ist, und endlich durch zwei Röhren *k*, welche Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten. Die Kugel und das Rohr, welche beide mit Hähnen versehen sind, waren luftleergepumpt und gewogen worden. Nachdem das Kupfer bis zum Rothglühen erhitzt war, wird zuerst der Hahn *f*, durch welchen die Luft aus den Apparaten, in denen sie von Kohlensäure und Wassergas befreit wird, einströmt, geöffnet und darauf der andere Hahn *c* und der Hahn *a* der Kugel so weit, daß ein langsames Einströmen der atmosphärischen Luft Statt findet. Wenn dieses aufhört, werden die Hähne geschlossen und die Kugel und das Rohr mit dem Kupfer wieder gewogen, das letztere darauf ausgepumpt, und noch einmal gewogen. Was dieses Rohr an Gewicht zugenommen hatte, ist Sauerstoffgas, welches sich mit dem Kupfer verbunden hatte, was die Kugel mehr wog, war Stickstoff, wozu noch das im Rohr mit Kupfer enthaltene Stickstoffgas, welches man durch Wägen und Auspumpen dieses Rohres bestimmt, hinzugerechnet wurde. Nach einem Mittel von 6 Versuchen, bei welchen die untersuchte Luftmenge bis zu 16 Gramm. betrug, bestehen 100 Th. Luft aus 23,01 Sauerstoff und 76,99 Stickstoff. Die geringste Menge an Sauerstoff, die man bei einem dieser Versuche fand, betrug 22,92, die größte 23,09. Diese Versuche sind also so genau, daß sie von der Mittelzahl nicht um $\frac{1}{10}$ p. C. abweichen. Hiermit stimmt auch das spec. Gew. der Luft, des Sauerstoffs und des Stickstoffs überein. Das des Sauerstoffs beträgt nämlich 1,1057, das des Stickstoffs 0,972; darnach würden in der Luft auf 20,81 Maafstheile $\left(\frac{23,01}{1,1057}\right)$ Sauerstoff 79,20 Maafstheile $\left(\frac{76,99}{0,972}\right)$ Stickstoff enthalten sein. Da die Summe beider 100,01 beträgt, also sehr nahe 100, so wird die Genauigkeit der Bestimmung auch durch das spec. Gew. bestätigt. Untersuchungen auf dem Faulhorn, in Bern, Genf, Grönningen, Brüssel, Copenhagen und bei heiterem und regnich-

tem Wetter in Paris haben so kleine Abweichungen von diesen Zahlen gegeben, dafs man sie nicht einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung zuschreiben darf, vielmehr mit Bestimmtheit aus diesen Versuchen schliessen darf, dafs wenigstens bis auf $\frac{1}{1000}$ das Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff dasselbe sei. Auf der Nordsee, weit von der Küste entfernt, enthielt dagegen Luft, die im August gesammelt war, 22,6 und die im Mai gesammelt war, 23,116 p. C. Sauerstoff.

Luft
aus verschie-
denen Gegen-
ständen sich
zu verschaffen.

646. Luft aus verschiedenen Gegenden und von verschiedenen Orten kann man sich für kleinere Versuche verschaffen, indem man aus einer mit Quecksilber gefüllten Flasche das Quecksilber herausfliessen läfst und den Hahn, womit sie versehen ist, verschliesst; für grössere kann man entweder einen luftleer gepumpten Ballon an einem solchen Orte öffnen oder auch, indem man den Hahn desselben losschraubt, vermittelt eines Aspirators mit der Luft des Ortes ihn füllen. Um sicher zu sein, dafs der Hahn bis zur Untersuchung luftdicht hält, kann man ihn mit einem Schlauch von Kautschuck umgeben, den man unterhalb des Hahns zubindet, mit Oel füllt und oberhalb des Hahns gleichfalls zubindet.

Bestimmung
der
Kohlensäure,

647. Den Gehalt der Luft an Kohlensäure bestimmt man, indem man Luft in einem Ballon, dessen Inhalt man kennt, mit einer Auflösung von Baryterde in Wasser schüttelt. Die Baryterde ist eine starke Basis, und verbindet sich mit der Kohlensäure der Luft zu einer in Wasser fast unlöslichen Verbindung, deren Zusammensetzung man durch Versuche genau ausgemittelt hat. Man kann den Ballon mit einem krummen Rohr versehen, das man mit einer Luftpumpe verbindet, ihn 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.

funden, daß z. B. in der Nähe von Genf, zu Chambeisy, der Kohlensäuregehalt in 100 Th. im Durchschnitt 0,04415 dem Maasse nach 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 sehr wechselt; er kann durch die chemischen Prozesse, welche zu verschiedenen Jahreszeiten und Tageszeiten auf verschiedene Weise in der Luft Statt finden, so wie durch Wasser und die mit Wasser getränkte Erdoberfläche und andere Ursachen verändert werden.

Auch kann man die Luft zuerst durch ein Rohr, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten ist und dann durch ein Rohr mit krümelichem gelöschten Kalk vermittelt eines Aspirators (s. unten p. 494.) strömen lassen. Die Gewichtszunahme des zweiten Rohres ist Kohlensäure, die Quantität der Luft wird durch die aus dem Aspirator ausströmende Flüssigkeit bestimmt.

Die trockne atmosphärische Luft besteht demnach in 100 Th. dem Gewichte nach aus

22,994	Th. Sauerstoff,
76,934	- Stickstoff und
0,063	- Kohlensäure.

648. Den Wassergehalt der Luft bestimmt man, wenn des Wassers. man auf ähnliche Weise, wie bei der des Sauerstoffs, verfährt und Luft durch ein gewogenes Rohr leitet, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten ist. Schneller findet man ihn vermittelt des Hygrometers oder Psychrometers. Er ist sehr verschieden und nimmt im steigenden Verhältniß mit der Temperatur der Luft zu, wenn diese in gehöriger Berührung mit Wasser war; bei 0° z. B. kann darin 0,7, bei 15° 1,7, bei 30° 4,1 und bei 37½° 6,2 p. C. dem Maasse nach enthalten sein. Die Quantität Wasser, welche die Luft bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen kann, richtet sich nach der Spannung (Tension) des Wasserdampfs, wovon die Lehre in der Physik abgehandelt wird.

Die atmosphärische Luft ist ein Gasgemenge.

649. Das beständige Verhältniß des Stickstoffs zum Sauerstoff, 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 nie, daß ein mechanisches Gemenge dieselben Eigenschaften hat, als eine chemische Verbindung; einer chemischen Verbindung des Sauerstoffs z. B. wird dieser schwieriger entzogen, als einem Gemenge. Ein künstliches Gemenge von 20,8 Th. Sauerstoffgas und 79,2 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. Der beste Beweis, daß die Luft ein Gemenge ist, ergibt sich aus ihrem Verhalten zum Wasser; 100 Maafs Wasser lösen 5 bis $5\frac{1}{2}$ Maafs Luft auf, die man durch Kochen austreiben kann; diese Luft enthält 31—32,8 p. C. Sauerstoffgas; ist die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung, so wird sie als solche vom Wasser aufgelöst und die im Wasser enthaltene Luft müßte genau wie die atmosphärische Luft zusammengesetzt sein; es ist aber etwas mehr Sauerstoff darin enthalten, weil das Auflösungsvermögen des Wassers für das Sauerstoffgas größer als für das Stickstoffgas ist.

Mengung der Gasarten mit einander.

650. 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 spec. Gew. verhält sich wie 1,1057 : 0,972), beide Gasarten in der Luft gleichförmig gemengt sind. Eine solche gleichförmige Mengung 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 bc , 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.

651. Aus der Barometerhöhe kann man das Gewicht der Atmosphäre berechnen. Beim Druck von 28 Zoll beträgt das Gewicht derselben, welche über einem Preussischen Quadratfuß Fläche befindlich ist, 2088 Pfund, worin, wenn sie wasserfrei ist (s. ob. p. 487.), 480,1 Pf. Sauerstoff, 1606,6 Pf. Stickstoff und 1,3 Pf. Kohlensäure enthalten sind, und in dieser sind 0,36 Pf. Kohlenstoff enthalten. Durch den Respirations-, Verbrennungs- und Verwesungsproceß wird Sauerstoff in Kohlensäure umgeändert und man hat berechnet, in wie viel Zeit der Sauerstoff vollständig verzehrt werden könne. Nach einer Rechnung würden dazu über 600,000 Jahre nothwendig sein, nach einer andern 24000 Jahre, wenn man annimmt, daß ein Viertel der Erdoberfläche so viel als ein Boden von mittelmäßiger Fruchtbarkeit an vegetabilischen Substanzen producirt, und daß diese durch Verbrennen oder durch andere chemische Processe nach dem Absterben zersetzt werden, indem sie so viel Sauerstoff aufnehmen, als nöthig ist, damit sie Kohlensäure und Wasser bilden. Solche Berechnungen sind von geringem Werth, da sich auf eine andere Weise zeigen läßt, daß der Sauerstoff der Luft nur einen Kreislauf macht. Auf einem Boden, welcher wenig kohlenstoffhaltige Sub-

Gewicht
der
Atmosphäre.

Kreislauf
des
Sauerstoffs,

stanzen 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 ent-



halten, wie im Wasser. Ferner: bringt man frische Blätter in eine Flasche, die man vollständig mit kohlenensäurehaltigem Wasser füllt, und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so entwickeln sich sogleich Gasblasen, die man leicht für reines Sauerstoffgas erkennt, indem die Kohlensäure verschwindet; eben so wird in einem Luft-

gemenge, das bis zu 10 p. C. Kohlensäure enthalten kann und worin man eine im Wachstum begriffene Pflanze unter einer abgesperrten Glocke dem Sonnenlichte aussetzt, die Kohlensäure nach einigen Tagen vollständig zerlegt. Der Kohlenstoff wird also von der Pflanze aufgenommen und der Sauerstoff als Gas ausgeschieden, so daß der Sauerstoff, welcher bei Verbrennung oder beim Verwesen organischer Substanzen sich mit dem Kohlenstoff verbindet, durch den chemischen Proceß, welcher beim Wachsthum der Pflanze Statt findet, der Luft wieder zurückgegeben wird.

des
Stickstoffs,

Auch der Stickstoff scheint einen solchen Kreislauf zu machen; die stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzen geben beim Verbrennen derselben Kohlensäure, Stickstoff und Wasser und auch beim Verwesen geben sie, wenigstens in vielen Fällen, nicht Ammoniak, sondern Stickstoff; es ist daher, wenigstens zum Theil, der Stickstoff selbst, welcher beim Wachsthum der Pflanzen gebunden wird; bei mehreren Pflanzen hat man schon nachweisen können, daß dieses wirklich der Fall ist.

des
Wasserstoffs
vermittelt
der
Pflanzen.

Einen solchen Kreislauf macht auch der Wasserstoff der Pflanze; denn Wasser muß beim Wachsthum aller der Pflanzen zersetzt werden, in welchen als wesentlich Verbindungen vorkommen, die keinen Sauerstoff oder nicht hinreichend Sauerstoff enthalten, um mit dem

Wasserstoff Wasser zu bilden, z. B. beim Wachsthum der Nadelhölzer, welche Terpenthinöl und Harze enthalten.

652. 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 Austrocknen von Sümpfen 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. oben p. 80.). Vegetabilische Substanzen zersetzen sich unter Wasser, indem Kohlensäure und Grubengas sich bilden (s. oben p. 432.); 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 geleitet wurde, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten war, um ihr vollständig alles Wasser zu entziehen, 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 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 Maasse nach. Mehrere stickstoffhaltende Substanzen, z. B. Harnstoff, zersetzen sich, indem neben anderen

Beimengungen der Luft.

Flüchtige Oele.

Miasmata.

Contagia.

Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff.

Ammoniak.

Producten Ammoniak gebildet wird; dieses ist jedoch in so geringer Menge in der Luft enthalten, daß man es durch die gewöhnlichen Mittel nicht darin entdecken kann. Außerdem schweben kleine feste und flüssige Körper in der atmosphärischen Luft, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn in ein verdunkeltes Zimmer durch eine kleine Oeffnung ein Strahl des Sonnenlichts hineinfällt. So führt ein märsiger Luftstrom festes Wasser, Schnee, ein stärkerer Sandkörner und Kalktheile weit weg, meilenweit von der Seeküste entfernt fiel auf Schiffen der Staub der Wüste Sahara und die Asche des Vesuvs nieder. So werden Kochsalz und andere in Wasser gelöste Substanzen, wenn ein Tropfen ihrer Lösung verdampft, weit von dem Orte der Verdampfung durch Winde fortgeführt, wie es beim bewegten und schäumenden Meerwasser und der Soole, welche von den Reisern der Gradirwerke heruntertröpfelt, der Fall ist.

Feste Substanzen
Sonnenstäubchen.
Asche des Vesuvs.
Kochsalz.

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, werden an einer andern Stelle angeführt werden.

Entwicklung von Wärme und Licht bei der Verbrennung.

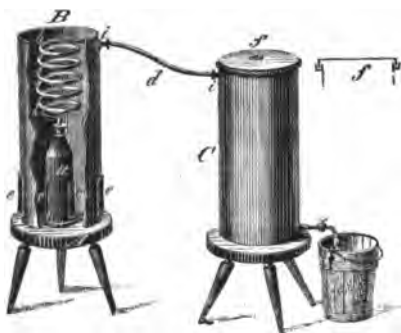
653. Aus der Zusammensetzung der Substanzen, welche wir zum Verbrennen anwenden, ergibt sich, daß bei ihrer Verbrennung Kohlensäure und Wasser gebildet werden, die mit dem Stickstoff der Luft, deren Sauerstoff zur Verbrennung verwandt wird, sich mengen. Zwei Erscheinungen begleiten diesen chemischen 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, wie viel

Wasser dadurch erwärmt wird; also bei Verbindung der brennbaren Körper mit Sauerstoff, wenn ein Gewichtstheil derselben sich mit Sauerstoff verbindet, wie viele Gewichtstheile Wasser dadurch um 1° erwärmt werden; um wie viel Grade eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers dadurch erwärmt wird, kann man alsdann leicht aus der Wärmecapacität desselben berechnen. So giebt man die Wärme, welche entwickelt wird, wenn reine Kohle sich mit Sauerstoff verbindet, zu 7912 an, d. h. ein Pfund Kohle entwickelt so viel Wärme, daß 7912 Pfund Wasser dadurch um 1° erwärmt werden. Diese Zahlen bezeichnet man mit dem Namen **Wärmeeinheiten**. In den meisten Fällen kann man für diese Bestimmungen einen mit Wasser gefüllten Cylinder *B* von ungefähr

Wie die Wärme, welche bei chemischen Processen sich bildet, angegeben und

bestimmt wird.

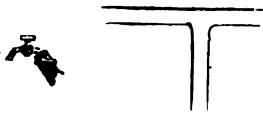
Der Verbrennungsapparat.



26 Zoll Höhe anwenden. In der Mitte des Bodens ist wasserdicht ein cylindrisches, oben spitz zulaufendes Gefäß aus Zink *a* befestigt. Mit letzterem ist oben ein spiralförmig gewundenes kupfernes Rohr *bb* verbunden, welches bei *i* aus dem Cylinder austritt. Unten kann man in das Gefäß *a* eine Lampe, mit Spiritus, Aether, Oel gefüllt, ein Wachs- oder Talglicht, Röhren in welche sich durch Wasserstoff reducirtes Eisen, Kobalt oder Nickel befinden, hineinbringen, deren Gewicht vor dem Entzünden bestimmt wird. Die Wärme der durch das Rohr *b* strömenden Gasarten wird so vollständig an das Wasser abgegeben, daß dadurch kein Luftzug hervorgebracht werden

Der
Aspirator.

kann. Man muß daher mit dem Ende *i* vermittelst des Rohres *d* einen Apparat verbinden, durch den Luft durch das Rohr hindurchgezogen wird, einen sogenannten Aspirator. Ein mit Wasser gefüllter Zinkcylinder *C*, dessen Deckel *f* in die mit Wasser gefüllte Rinne hineinpaßt, so daß dadurch ein luftdichter Verschluss bewirkt wird, kann dazu angewendet werden. Oeffnet man den Hahn, so fließt das Wasser heraus und in die Stelle desselben tritt Luft, welche durch das Gefäß *a* und das Rohr *b* und *d* gehen muß, hinein. Statt dieses Gefäßes kann man noch zweckmäßiger zwei gewöhnliche Gasbehälter (s. oben p. 7. §. 7.) anwenden; mit dem Ende *i* verbindet man ein Rohr, welches sich in zwei Schenkel



endigt und jeden derselben verbindet man mit dem Rohre *l* eines Gasbehälters; in die Oeffnung *i* des Gasbehälters steckt man einen

mit einem Hahne versehenen Kork; diesen Hahn öffnet man zuerst und darauf den Hahn des Rohres *l*, ist der eine Gasbehälter entleert, so verschließt man denselben und öffnet die Hähne des andern und füllt den erstern von Neuem. Man kann auf diese Weise sich einen ununterbrochenen Luftstrom verschaffen.

In das Rohr *i* des Zinkcylinders *C* stellt man ein Thermometer, um die Temperatur der ausströmenden Luft zu beobachten; der Cylinder *B* ist mit einem Deckel verschlossen, durch den gleichfalls Thermometer gehen, die mehr oder weniger tief in die Flüssigkeit hineinragen, welche man durch einen Stab, an dem unten ein Blech befestigt ist, umrührt, damit die Temperatur allenthalben dieselbe sei. Das Gewicht des Wassers bestimmt man, so wie das des Gefäßes, und da die Wärmecapazität des Wassers nahe $10\frac{1}{2}$ Mal so viel beträgt als die des Zinkes und Kupfers, so dividirt man das Gewicht des leeren Apparats mit dieser Zahl und rechnet die so erhaltene Zahl zum Gewicht des Wassers hinzu. Um die Abkühlung oder Erwärmung durch die Luft zu beseitigen, beginnt man den Versuch, wenn das Wasser

etwa 5° unter der Temperatur des Raumes ist, in welchem man den Versuch anstellt, und beschließt ihn, wenn die Temperatur 5° darüber ist, so daß die Wärme, welche das Gefäß während der ersten Hälfte der Operation von der Luft erhielt, während der zweiten Hälfte derselben wieder zurückgegeben wird. Was vom Brennmaterial nicht verbrannt wurde, wird gewogen.

Hat man Brennmaterialien, welche in einem solch kleinen Raum, wie der innere Cylinder ist, dessen Durchmesser ohngefähr 4 Zoll beträgt, nicht regelmäßig und vollständig verbrennen, z. B. Torf, Holzsorten, Steinkohlen, Coaks zu untersuchen, so muß man diesen Apparat so vergrößern, daß der Cylinder *a* die Größe eines kleinen Ofens erhält, der unten einen Rost hat, auf welchen man von der Seite das Brennmaterial aufwirft; zur Hervorbringung des Luftzugs, also als Aspirator, kann man große mit Wasser gefüllte Tonnen anwenden. Durch Versuche, die mit solchen und ähnlichen Apparaten angestellt worden sind, hat man gefunden, daß an Wasser um 1° erwärmt wird durch Verbrennung von

1 Th. reiner Kohle	7912 Th.
1 - Holzkohle	7500 -
1 - Wasserstoff	34800 -
1 - Kohlenoxydgas	2634 -
1 - Grubengas	13185 -
1 - Aetheringas	12030 -
1 - Alkohol	6909 -
1 - Aether	9431 -
1 - Baumöl	9862 -
1 - Eichenholz	2970 -
1 - vollkommen trocknes Holz	3597 -
1 - lufttrockn. Holz (m. 20 p. C. Feuchtigk.)	2945 -
1 - - - (- 25 - -)	2700 -
1 - Steinkohle (die beste)	7050 -
1 - (fette von mittlerer Güte)	6000 -
1 - Coaks (von 15 p. C. Aschengehalt)	6600 -
1 - Torf (guter)	3000 -
1 - - (gewöhnlicher)	1500 -

Wie viel Wärme bei Verbrennen von Kohle, Wasserstoff, Alkohol, Holz u. s. w. sich bildet.

Temperatur
der Wasser-
stoffflamme
im
Sauerstoff-
gase,

654. Verbrennt eine Substanz, so ist es zuerst die entstandene Verbindung, welche die ganze gebildete 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. Die Wärmecapacität des Stickstoffs ist 0,2734, die der Kohlensäure 0,221 und die des Wasserdampfs 0,8407, d. h. dieselbe Wärmemenge, durch welche 1 Th. Wasserdampf um 1° erhitzt wird, erhitzt 0,8407 Th. Wasser um 1°. Da nun, wenn 1 Th. Wasserstoff sich mit 8 Th. Sauerstoff verbindet, 34800 Th. Wasser um 1° erwärmt werden, so werden dadurch 41394 Th. Wasserdampf um 1° oder 1 Th. Wasserdampf um 41394° erhitzt, also die 9 Th. gebildeten Wasserdampfs um $\frac{41394^\circ}{9} = 4599^\circ$.

in der atmos-
phärischen
Luft.

Hat man statt Sauerstoff zum Verbrennen atmosphärische Luft angewendet, so sind mit 23 Th. Sauerstoff, wenn man die übrigen Substanzen darin nicht berücksichtigt, 77 Th. Stickstoff oder mit 1 Th. Sauerstoff 3,348 Th. Stickstoff gemengt. Die Wärmemenge, durch welche 3,348 Th. Stickstoff um 1° erhitzt werden, erhitzt 0,915 Th. Wasser oder 1,088 Wasserdampf um 1°. Die mit 8 Th. Sauerstoff gemengte Stickstoffquantität bedarf also eben so viel Wärme, damit sie um dieselbe Temperatur erhitzt wird als 7,22 Th. Wasser oder 8,704 Wasserdampf; die Temperatur des Gemenges von Stickstoffgas und Wasserdampf ist demnach $\frac{41384}{9+8,704} = 2338^\circ$. Bequemer macht man diese Rechnung, wenn man die Wärmecapacität der durch den Verbrennungsproceß erhitzten Gasarten auf die von Wassermengen zurückführt. 1 Th. Kohle verbindet sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu $3\frac{1}{3}$ Kohlensäure, deren Wärmecapacität gleich der von 0,810 Th. Wasser ist, die Temperatur der Kohlensäure beim Verbrennen der Kohle in Sauerstoffgas beträgt demnach $\frac{7912^\circ}{0,810} = 9768^\circ$.

und in der Luft $\frac{9768}{0,810 + 2\frac{1}{4} \cdot 0,915} = 3006^\circ$. 1 Th. Alkohol, worin 0,5212 Kohlenstoff, 0,1304 Wasserstoff und 0,34978 Sauerstoff enthalten sind, verbindet sich mit 2,0854 Sauerstoff zu 1,913 Kohlensäure und 1,1736 Wasser, die Wärmecapacität dieser Kohlensäure ist gleich der von 0,4228 Th. Wasser und die jenes Wasserdampfs gleich der von 0,9874 Wasser, die Temperatur der Alkoholflamme im Sauerstoffgase ist also $\frac{6909}{0,4228 + 0,9874} = 4335$ und in der Luft $\frac{6908}{0,4228 + 0,9874 + 2,0854 \cdot 0,915} = 2086^\circ$, und wenn der Alkohol 20 p. C. Wasser enthält, 1900° . Berechnet man auf dieselbe Weise die Temperatur des heißen Gasgemenges von wasserfreiem Holz, welches in der Luft brennt, unter der Voraussetzung, daß alle Bestandtheile desselben sich sogleich mit dem Sauerstoff verbinden, so erhält man eine Temperatur von 1703° . 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 keinen großen 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 angeführt worden ist, zeigt recht deutlich, warum z. B. eine viel höhere Temperatur beim Verbrennen der Substanzen im Sauerstoffgase als in der Luft oder beim Verbrennen der Holzkohle als des Holzes erzeugt wird, und daß die Temperatur, welche hier für 0° berechnet ist, um so höher ist, je heißer die Luft und das Brennmaterial.

655. Die Temperatur der Wasserstoffflamme giebt einen Anhaltspunkt, um die Temperatur, wobei verschiedene Erscheinungen eintreten, ungefähr zu bestimmen. In der Wasserstoffflamme beim Verbrennen des Wasser-

Temperatur
des schmel-
zenden
Platins,

stoffs 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 Erdrinde tropfbar-flüssig war, und die Temperatur, welche wir in unseren Hohöfen und in unseren Porcellanöfen erreichen, ist daher niedriger als 2338°. Die Temperatur, wobei der Basalt flüssig war, und die Temperatur der Vulkane, da man den Basalt und die Lava vor dem Löthrohr vermittelt einer Spiritusflamme schmelzen kann, ist noch viel niedriger.

656. 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 (Öfen) geben, so geben sie ihre Wärme an die Wände der Kanäle ab und dienen zum Heizen; zwei Anwendungen, welche für das gewöhnliche Leben und für den Chemiker von so großer Wichtigkeit sind, dass ich darauf ausführlicher zurückkommen werde.

Wovon ist das
Licht einer
Flamme
abhängig?

657. 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°, 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 Platindraht 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. oben p. 20.) blasen läßt, ein so intensives Licht, daß es dem Sonnenlichte gleichkommt, obgleich das Wassergas seinen erhaltenen Wärmestoff noch mit dem Platin oder der Kreide getheilt hat, also beide eine niedrigere Temperatur haben, als das Wassergas allein. Das Licht, welches man mittelst der Kreide erhält, hat man mit Erfolg statt des Sonnenlichts für Mikroskope angewendet. 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.

658. Einige Körper brennen bei der gewöhnlichen Temperatur, andere dürfen nur ein wenig erhitzt werden, andere bedürfen einer sehr hohen Temperatur. Phosphor leuchtet in der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur, indem er sich mit dem Sauerstoff derselben verbindet. 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.

659. Brennt ein angezündeter Körper fort, so be- Fortbrennen

der
entzündeten
Substanzen.

ruht dieses darauf, daß die durch das Verbrennen eines Theils der Substanz erzeugte Temperatur die nächstliegenden Theile so stark erhitzt, daß 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, daß 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 daß das dem brennenden Eisen zunächstliegende Stück nicht so viel 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 etwas über 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 weit 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 es so viel Wärme weg, daß das Fortbrennen des Sauerstoffs und Wasserstoffs nicht mehr Statt finden kann. Dasselbe geschieht auch, wenn man zu 1 Maafs eines Gemenges, welches aus 1 Maafs Sauerstoffgas und 2 Maafs Wasserstoffgas besteht, 8 Maafs Sauerstoffgas oder 9 Maafs 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.

660. Selbst Eisen und andere Körper, welche sonst Pyrophore. 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. oben §. 37.) bei einer niedrigen Temperatur reducirt werden, welches schon bei 360° 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 zu-

sammen 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 Platinsalmiak mengt und bis zur Verkohlung erhitzt; die Kohle befindet sich durch das dazwischen liegende Platin 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, daß 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.

661. 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, daß entweder gar keine Verbrennung Statt findet, oder

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.

662. 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 werden 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.

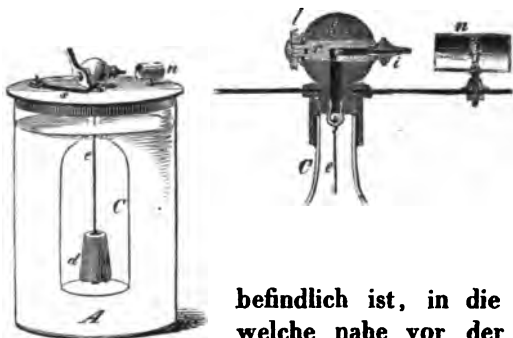
Entzündung
der
Pyrophore.

Sehr wichtig ist das Platin 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 Platin schmilzt noch schwerer als das Eisen. Die Entzündung des Wasserstoffs wird im Sauerstoffgas und sogar in atmosphärischer Luft sehr leicht dadurch bewirkt (s. oben §. 27.). So wie der Phosphor, weil er bei der gewöhnlichen Temperatur brennt, dem Gasgemenge jede Spur von Sauerstoff entzieht, so entzieht der Platinschwamm (fein vertheiltes metallisches Platin), welcher bei der gewöhnlichen Temperatur die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorbringt, den Gasgemengen, zu denen man hinreichend Sauerstoff hinzugesetzt hat, alles Wasserstoffgas.

Entzündung
von Knallgas
durch poröses
Platin.

663. Die Eigenschaft des Platinschwamms, in der atmosphärischen Luft das Wasserstoffgas zu entzünden, hat man zu einem jetzt allgemein verbreiteten Feuerzeuge benutzt. Den Platinschwamm bereitet man auf die Bd. II, 2. p. 338 angeführte Weise und steckt den Ring, worin er

Das Platin-
feuerzeug.



befindlich ist, in die Hülse *n*, welche nahe vor der Ausströmungsöffnung des Ansatzes *i* auf eine Messingplatte aufgeschoben ist. Durch dieselbe Platte geht der untere Theil des Hahnes *g*, an welchem eine Hülse, worin das Glasgefäß *C* eingekittet ist, angeschoben und in welchem ein Haken befestigt ist, an dem der Draht *e* hängt, welcher auf einem Querdraht den Zinkkolben *d* trägt. In dem gläsernen Gefäß *A* ist Schwefelsäure, die mit der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt ist, enthalten. Die atmosphärische Luft, welche anfangs in dem Gefäß *C* befindlich ist, läßt man, indem man ein Blättchen Papier vor die Hülse hält, so lange ausströmen, bis die Flüssigkeit in den Hals desselben hineingestiegen ist. Verschließt man alsdann den Hahn, so entwickelt das Zink so lange Wasserstoff, als es mit der sauren Flüssigkeit in Berührung ist, und drängt die Flüssigkeit aus dem Cylinder *C*, bis das Zink frei steht. Drückt man den Ansatz *l* herunter, so strömt das Wasserstoffgas durch den Kanal *v* auf den Platinschwamm, entzündet sich und brennt mit schwacher Flamme vor der Oeffnung des Ansatzes *i*; hebt man den Druck auf, so dreht die Feder *s* den Conus *r* so weit herum, daß der Hahn verschlossen ist, und Wasserstoff entwickelt sich von Neuem. 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, indem man einen Kolben über den ausgehängten Draht *e* herüber schiebt.

Man muß das Feuerzeug häufig gebrauchen, weil sonst der Platinschwamm Feuchtigkeit anzieht und nicht mehr zündet; durch Erhitzen desselben, indem man das herausströmende Wasserstoffgas mit einem brennenden Lichte anzündet, kann man ihm die verlorene Eigenschaft wieder ertheilen.

664. Platin zeigt die Eigenschaft, die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs bei der gewöhnlichen Temperatur zu bewirken, nicht allein im pulverförmigen Zustande, sondern auch als Draht, auch ist die kleinste Menge von Platinschwamm dazu hinreichend; ein Glas, welches man mit einer dünnen Schicht Platin dadurch überzieht, daß man es mit einer Auflösung von Chlorplatin in Alkohol überpinselt und bis zur vollständigen Zersetzung des Chlorplatins erhitzt, zeigt diese Eigenschaft schon. Platindraht und Platinblech zeigen sie gleichfalls, wenn ihre Oberfläche vollkommen rein ist, so daß Platin in jeder Form, wenn man es 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 Platin; dahin gehören Palladium, Rhodium, Iridium. Auch Gold bewirkt die Verbindung, aber erst bei 120° . Selbst poröse Kohle, z. B. Buxbaumkohle, bewirkt chemische Verbindungen, 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.

665. 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, über den man eine Kappe

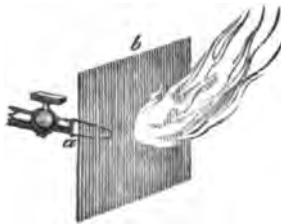
Verbindung
von Knallgas
durch
Platinblech,
durch
Platindraht.

Auslöschchen
durch
Entziehung
von
Sauerstoff,

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. Gasmengende, 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. Brennendes Eisen, wie ich angeführt habe, erlöscht in der Luft, weil ihm durch den Stickstoff zu viel Wärme entzogen wird; so verlöscht eine brennende Kohle, wenn man sie auf ein kaltes Eisen legt. So kann, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff durch ein sehr enges Rohr ausströmen läßt, das Gemenge vor demselben entzündet werden, ohne daß die Verbrennung im Rohr selbst sich fortsetzt. Am ausgezeichneten ist die Unterbrechung der Verbrennung eines Gasmengens durch ein Metallnetz. 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 Aetheringas (s. p. 195.) aus einem Gasbehälter ausströmen und hält etwas vom Hahn *a* entfernt ein solches Netz *b*, so daß der Strom des Gases hindurchgeht, so brennt das Gas, wenn es vor dem Netze entzündet wird, vor, aber nicht hinter demselben. — Man sieht aus diesem Versuch, daß das Gas, welches vor dem Netze

durch
Erkalten

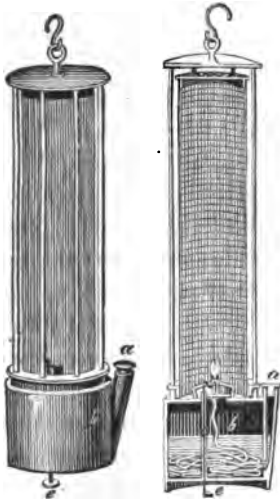
der Flamme
durch ein
Metallnetz.



brennt, da, wo es damit in Berührung kommt, so stark erkaltet wird, daß es dem hinter dem Netze befindlichen Gasmengenge nicht die zu seiner Verbrennung nothwendige Temperatur mittheilen kann.

666. Dieser Umstand hat die Erfindung einer sehr wichtigen Lampe, der Sicherheitslampe, veranlaßt, welche darauf beruht, daß man die Flamme einer Oellampe von allen Seiten mit einem Netze von Kupferdraht umgiebt, so daß die Luft nur durch das Netz zur Flamme kommen kann. In den Oelbehälter *b* kann man von außen durch die Oeffnung *a* Oel eingießen, und mit dem Drahte *e*, welcher durch den engen Kanal *o* geht, putzt man den Docht. Läßt man Grubengas aus einem Gasbehälter auf die Flamme der Lampe strömen, so

Die
Sicherheits-
lampe.



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 der Sicherheitslampe, von deren Einrichtung die hier beigefügte Ansicht und der Durchschnitt ein Bild geben. Kommt man mit einer solchen Lampe in eine Luft, welche aus einem detonirenden Gemenge besteht, so findet die Explosion nur innerhalb

der Lampe Statt, die Entzündung geht nicht durch das Netz zur Luft auferhalb der Flamme, und der Grubenarbeiter kann sich retten; die Grube wird dann durch einen künstlichen Luftzug, welchen man leicht hervorbringen kann, von dem explodirenden Gemenge gereinigt.

Die Flamme.

Verbindung
mit und ohne
Flamme.

667. 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 Weisglühhitze erzeugt wird, gasförmig werden. Brennendes Wasserstoffgas dagegen, 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

Die Wasser-
stofflamme.



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.

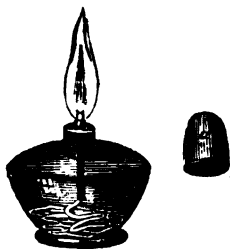
Der Docht.

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 Stä-



ben 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

Die Spiritus-
flamme.



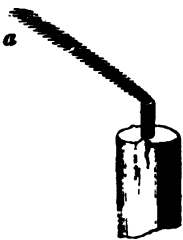
deutlich, wie er in der Mitte, wo der gasförmige Alkohol sich befindet, ganz dunkel bleibt, in der heißen Hülle aber, in welcher der Verbrennungsprocess Statt findet, weißglühend wird. Da der Alkohol leicht verfliegt, so löscht man die Flamme aus, indem man die Kappe *a*, wel-

che luftdicht auf die Lampe aufgeschliffen ist, darauf stellt.

668. 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 Aetheringase, so wie im gewöhnlichen Leuchtgase wird Kohle ausgeschieden, welche durch die Temperatur, die durch die Verbrennung eines Theils der brennbaren Substanzen entsteht, bis zum Weißglühen erhitzt, und erst, wenn mehr Luft zutreten kann, verbrannt wird. Eine ähnliche Zersetzung findet in allen Flammen unserer Lichter Statt.

Die Flamme
der Lichter.

In der Mitte der Flamme ist es 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. Hält 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 *a*, in welcher durch die Verbrennung der Kohle eine hohe Temperatur erzeugt wird, sehr intensiv. Hält man eine Messerklinge, eine Porcellanschaale, 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.

669. Leitet man die Verbrennung so, daß man zu einem mit leuchtender Flamme brennenden Körper nur so viel Sauerstoff zutreten läßt, daß bloß ein Theil derselben verbrennen kann, so gewinnt man eine große 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*, 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 gro-

Die Kienrufs-
darstellung.



ber Leinwand versehen ist; durch diese Leinwand findet der Zug 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 abschütteln. Ausser dieser Einrichtung hat man noch viele andere, 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. Auf diese Weise wird durch Verbrennen von Sesamöl in China die Tusche bereitet. Dem Kienrufs, so wie überhaupt der fein vertheilten Kohle, sind noch einige fremde Substanzen beigemengt, welche bei der unvollkommenen Verbrennung sich bilden; ich werde diese bei einer andern Gelegenheit anführen.

Destillation und Verkohlung des Holzes.

670. Ausser 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 aus-

Verbrennung
des Holzes.



getrieben 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 im Docht keine weitere Zersetzung Statt. Holz, Steinkohle und andere Substanzen dieser Art werden in ihrer Mischung bei der Destillation verändert und liefern sogar verschiedene Producte je nach der Temperatur, bei welcher sie 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.

671. Wird Holz in einer Retorte der Destillation **Destillation des Holzes.** 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, welcher aus Dämpfen, die sich verdichten, besteht, 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 dieses zuletzt 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, Holzspiritus (s. oben p. 266. §. 304.) und Brandöl aufgelöst sind, und eine ölartige, welche aus einem Gemenge von flüchtigen Oelen (Brandöl) und aus harzähnlichen Körpern (Brandharz) besteht; aus dieser gewinnt man Paraffin, Eupion, Kreosot und mehrere andere interessante Substanzen; beide Flüssigkeiten werden späterhin weitläufiger abgehandelt werden. 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 Kohlengehalt 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,

Warum ist die Quantität der Kohle verschieden?

sind es das Brandöl und das Harz, bei deren Verbrennung die Kohle ausgeschieden wird, wodurch die Flamme leuchtet.

672. 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.

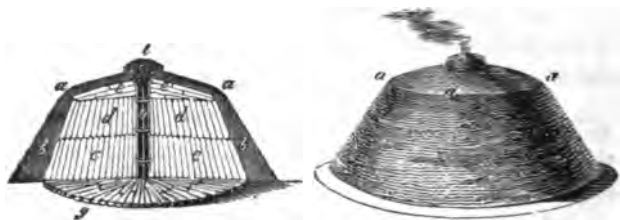
Asche.

673. 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 Großen zu verkohlen, welches am besten in stehenden Meilern (Holzstöfsen, worin die Scheite senkrecht stehen) geschieht. Der kreisförmige Boden, worauf

Verkohlung
des Holzes

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 drei Pfähle, 1 Fufs weit von einander entfernt, fest in den Boden ein, welche man durch Zweige so mit einander zusammenbindet, daß 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, daß der obere Theil des Meilers dadurch eine abgerundete Form erhält. Den ganzen Meiler bedeckt man mit Rasen oder nasser Kohlenlöschchen *b* (kleine Kohlen); nur unten am Fusse macht man eine Anzahl Löcher, damit Luft hineintreten kann. Oben in den Kanal *o*, welcher durch die drei 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 Löschen 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 jedesmal 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 *o* als verkohlt anzusehen, so bedeckt man diese Stelle mit dichter Lösche, damit durch diese der Zug nicht mehr Statt finden 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 Fuß des Meilers gelangt, wo zuletzt aus den untersten Löchern der Rauch herausschlägt. 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 Fusse des Meilers,

durch welche die Luft in den Meiler hineintritt, und durch die Löschedecke *b* den Zug und die ganze Operation leiten kann; indem man dadurch, daß man die Löschedecke dicker oder dünner legt, und dadurch, daß man Löcher verstopft oder öffnet, den Zug und die Verkohlung willkürlich 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 Gefäßen 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.

Verschiedene
Steinkohlen-
arten.

674. 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. Ist der Rückstand pulverförmig, so nennt man sie Sandkohlen; ist er zu einer festen Masse zusammengesintert, Sinterkohlen; schmilzt das Pulver, bläht sich auf und hat der poröse Rückstand die Form

Sandkohle,
Sinterkohle,

Form des Tiegels angenommen: Backkohlen. 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. Es besteht die

Backkohle von Obernkirchen	aus 90,40 Ko.	4,88 Wa.	4,72 Sa.
Backkohle von Newcastle	- 89,19 -	5,31 -	5,56 -
Sinterkohle	- 84,56 -	5,32 -	10,12 -
Sandkohle	- 78,32 -	5,38 -	16,30 -

Die Steinkohlen enthalten gewöhnlich zwischen 1,5 bis 2 p. C. Stickstoff, z. B. die Backkohle von Obernkirchen 1,68 p. C., welcher von dem angegebenen Sauerstoffgehalt noch abzuziehen ist.

Digerirt man fein gepulverte backende Kohle längere Zeit mit Aether, so zieht dieser einen harzähnlichen Körper aus und die Kohle verliert an ihrer backenden Eigenschaft. Untersucht man die Schichten ein und desselben Steinkohlenlagers, so beobachtet man zwischen der dichteren Steinkohle stärkere und dünnere Schichten von sogenannter mineralischer Holzkohle, die manchmal nur mit dem Mikroskop zu erkennen sind. Sie besteht aus dünnen Fasern und ist eine Sandkohle. Hieraus könnte man schliessen, daß die backende Eigenschaft der Kohle von einem beigemengten harzähnlichen Körper herrührt, welcher, indem der Faserstoff der vorweltlichen Pflanzen sich zu dieser Faserkohle zersetzt, aus dem Harz derselben entstanden sei. Als solcher harzartiger Körper ist schon der Bernstein bekannt und da aus der anatomischen Beschaffenheit des größten Theils der in der Steinkohle enthaltenen zersetzten Hölzer folgt, daß sie zu den Nadelhölzern gehörten, so würde der Körper, welcher das Harz geliefert hat, vorher eine terpenthinartige Substanz gewesen sein.

Ein harz- oder bernsteinähnlicher Körper kann Ursache des Backens sein.

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, eine stark backende Steinkohle giebt daher viel und mit schön leuchtender Flamme brennendes Gas.

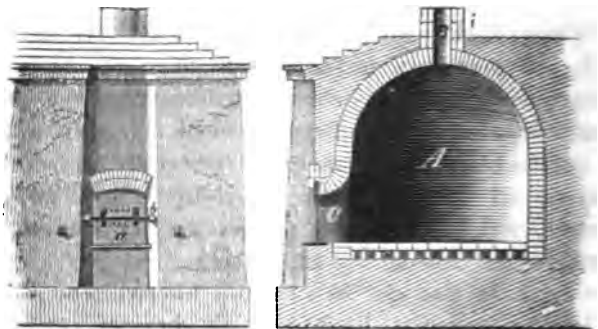
Verschiedene
Anwendung
der verschie-
denen Stein-
kohlenarten.

675. Je mehr Kohle in der Steinkohle enthalten ist, um so gröfser ist ihre Heizkraft. Giebt sie nur wenig Gas, so ist sie, wenn sie unmittelbar mit den Körpern, die man erhitzen will, in Berührung kommt, z. B. beim Ziegelbrennen, sehr gut zu verwenden; dagegen leistet sie bei Flammenöfen weniger. Für diese sind Sinterkohlen am besten anwendbar, denn obgleich Backkohlen mehr brennbares Gas geben würden, so verstopfen sie, indem sie schmelzen, die Zwischenräume des Rostes. Mit einer Sandkohle von geringem Kohlegehalt kann man weder schnell noch stark heizen. Die gröfste Hitze geben die verkohlten Steinkohlen, die Coaks.

Darstellung
der
Coaks.

676. Die Verkoakung geschieht entweder in Meilern und ist dann der Holzverkohlung mehr oder weniger ähnlich, oder in Oefen. Letztere Methode ist die bessere und sowohl bei gröfsern Kohlen als bei ganz kleinen anwendbar: kleinere Kohlen werden ihres geringeren Preises wegen gewöhnlich dazu verwendet.

Die Oefen sind 9 Fufs hoch, haben 9 Fufs unten



im Durchmesser. Von der vorhergehenden Operation sind sie noch so warm oder werden so stark angewärmt, daß sich die hineingeworfene Kohle entzündet. Hundert Scheffel Kohle breitet man gleichartig auf dem Boden aus und setzt die Thür *a* vor, welche man mittelst zweier Keile, die man zwischen die Stange *b* und die Thür *a* einschlägt, an ihre eiserne Zarge (den in der Ofenöffnung eingemauerten eisernen Rahmen) dicht anreibt. Die Fugen verschmiert man mit Lehm. Luft dringt so viel durch die nicht ganz dichten Wände des Ofens hinein, daß die aus der Kohle sich entwickelnden Gasarten verbrennen und die für die weitere Gasentwicklung nöthige Wärme sich bildet. Je nachdem die Kohlen mehr flüchtige Bestandtheile haben und der Schornstein niedriger ist, öffnet man successiv die Löcher in der Thür *a* nach 16 oder 24 Stunden. Die Kohlschicht ist 2 Fufs hoch, die der zusammengebackenen Coaks $1\frac{1}{4}$ Fufs. Gegen das Ende der Operation, welche ohngefähr 72 Stunden dauert, bekommt die Masse perpendiculäre Risse. Wenn keine Gasentwicklung mehr Statt findet und die Oberfläche etwas Asche zeigt, so nimmt man die Thür weg, die Coaks heraus und füllt den Ofen wieder, nachdem er 2 — 3 Stunden erkaltet ist. 100 Scheffel Steinkohlen geben ungefähr 100 — 112 Scheffel Coaks, wovon 1 Scheffel 48 Pfund wiegt. Gewöhnlich pflegt man 6 Oefen und zwar in zwei Reihen an einander zu bauen.

677. Bei der Destillation besteht das tropfbar-flüssige Produkt aus zwei Flüssigkeiten, wovon die eine Wasser, welches etwas kohlenaures und schweflichtsaures Ammoniak aufgelöst enthält, und die andere Theer ist. Der Theer besteht aus einer Auflösung von harzähnlichen (Brandharze) und flüchtigen, den flüchtigen Oelen ähnlichen Körpern (Brandöle); die flüchtigeren gewinnt man daraus durch Destillation mit Wasser und wendet sie zur Auflösung von Kautschuck an. Man gewinnt daraus Naphtalin, Phenol, wie schon angeführt wor-

Flüssige
Producte
der
Destillation,

den ist, und mehrere andere Substanzen, die späterhin noch zu erwähnen sind, wie das Anilin. 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, dafs es in dieser Hinsicht alle gewöhnliche Erleuchtungsmittel übertrifft. Da man in vielen europäischen Hauptstädten dieses Gas zur Erleuchtung im Grofsen darstellt, so halte ich es für passend, die Methode der Darstellung hier kurz anzuführen.

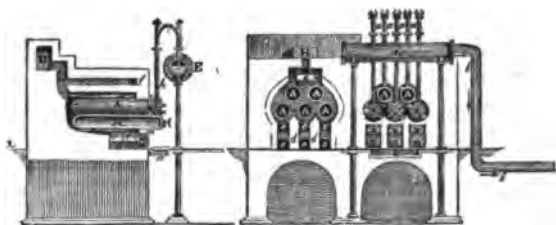
Gasarten
bei der
Destillation.
Leuchtgas.

678. 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 erhitzte Röhren geleitet, in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt werden. Das meiste und beste Gas kann man von der Cannelkohle, einer sehr stark backenden Steinkohle, erhalten; 1 Pfund derselben 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. Ausserdem bildet sich durch den Schwefelkies, welcher den Steinkohlen

beigemengt ist, Schwefelwasserstoffgas, wovon das Gas, welches zum Erleuchten angewandt werden soll, sorgfältig gereinigt werden muß.

679. Je nach dem Verbrauch an Gas baut man mehrere Oefen neben einander. In jedem Ofen *) werden 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 vorn offen. Durch einen eisernen Deckel, welchen man leicht wegnehmen und wieder anlegen kann, können sie, indem die Fugen mit Lehm verstrichen werden und der Deckel noch durch eine Schraube, die durch einen Bügel geht, fest angeschoben wird, luftdicht verschlossen werden. In diese Cylinder wirft man die Steinkohlen, welche, wenn das Gas ausgetrieben worden ist, in poröse Coaks ver-

Leuchtgas aus
Steinkohlen.
Oefen und
Cylinder sur
Destillation.



wandelt 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.

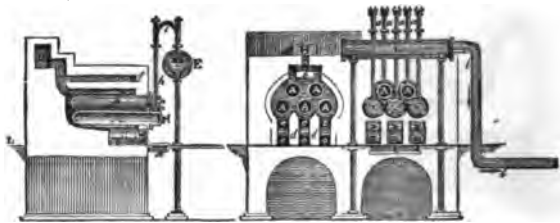
680. Das Gas, welches sich entwickelt, entweicht Fortleitung

*) Der erste Theil der Zeichnung ist der Durchschnitt eines Ofens, der zweite die vordere Ansicht zweier Oefen.

der
Destillations-
produkte.

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 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.

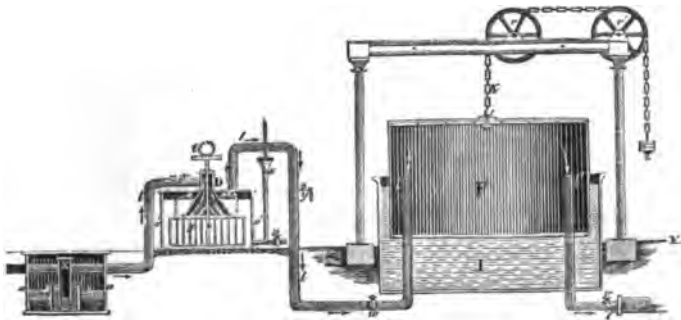
Absonderung
der
verdichteten
Flüssigkeiten.



Reinigung
des
Gases.

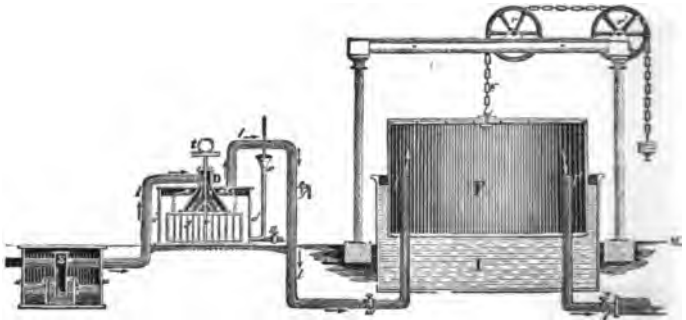
681. Das Gas geht, da es durch diese Einrichtung vollkommen von der Luft ausgeschlossen ist, in dem horizontalen Rohre weiter fort in den Reinigungsapparat *D*; dieser besteht aus einem großen cylindrischen Gefäße, welches vollkommen luftdicht verschlossen werden kann, und an dessen Deckel eine trichterförmige Vorrichtung angebracht ist. Durch die Spitze des Trichters geht eine Stange *v*, welche vermittelt eines Rades *t* und einer Kur-

bel bewegt werden kann; an dieser Stange befindet sich unten ein Rahmen *g* mit Querstäben. Dieses Gefäß wird durch das Rohr *x* 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 gesunken 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 Bleioxvd kann man leicht untersuchen, ob das Gas noch Schwefelwasserstoffgas enthält. An dem Rohre *l*,



wodurch das Gas weiter geleitet wird, bringt man nämlich ein Rohr mit einem Hahn *y* an, und taucht dies Rohr in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxvd; 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 *x* 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 außerhalb. Daher steht die Flüssigkeit im Rohre *S* tiefer als außerhalb, und man hat deshalb das Rohr *h* 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 Gefäße von derselben Größe wie *D* an, welche aber mit Heu, das man mit Kalkbrei benetzt hat, angefüllt werden; am Boden derselben läßt man das Gas hineinströmen und oben geht es durch ein anderes Rohr wieder heraus. Sehr zweckmäfsig ist es, das Gas, ehe es gewaschen wird, abzukühlen, indem man es durch Röhren leitet, die mit kaltem Wasser umgeben sind und durch zufließendes Wasser kalt erhalten werden, wobei noch flüssige Producte verdichtet werden.

682. Von dem Reinigungsgefäße geht das Gas nun weiter in den Gasbehälter *F*; dieser wird aus Eisenblechstücken, die mit einander vernietet 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 *r r'* 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 *J*. Je mehr Gas sich entwickelt, desto höher steigt er, 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 *).

683. 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. Sollte der Gasbehälter zu leicht sein, so beschwert man ihn mit Gewichten. Der Druck, welchen man anwenden will, ist dadurch regulirt, 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

Fortleitung
des Gases zum
Gebrauch.

*) Der innere Durchmesser der Cylinder beträgt 1 Fuß, alle übrigen Theile des Apparates sind nach demselben Maaßstabe gezeichnet, den Gasbehälter ausgenommen, wobei der Maaßstab nur halb so groß ist, so daß der Durchmesser des Gasbehälters gewöhnlich 33 bis 40 Fuß beträgt.

Gas zu den Orten hin, wo man es benutzen will. Im Winter muß man das Gas, ehe es in die Stadt geleitet wird, durch Röhren, die in der freien Luft stehen, leiten, damit sich aller Wasserdampf, der bei der Temperatur der Luft sich daraus ausscheiden kann, niederschlägt, sonst verstopfen sich leicht die Röhren, die aus den unter der Erde liegenden das Gas zu den Brennern führen, durch Eis, welches man jedoch leicht durch etwas hineingegossenen Alkohol auflösen kann.

Leuchtgas
aus Oel.

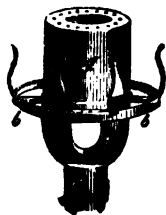
684. Werden fette Oele (Baumöl, Mohnöl u. a.) in einer Retorte, bei der Temperatur, bei welcher sie kochen, destillirt, so bleibt wenig Kohle zurück. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus fetten Säuren und anderen Verbindungen, welche an einem anderen Orte angeführt werden sollen; von Gas wird wenig entwickelt, 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 kleinen Coaks- oder Ziegelsteinstückchen 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. (s. oben p. 318. §. 403.)

Aus Harz und Theer gewinnt man gleichfalls, indem man einen ganz ähnlichen Apparat wie zum Oel anwenden kann, ein Gas, welches eben so schön brennt, wie das Oelgas.

685. Das Leuchtgas lässt man entweder durch eine Oeffnung ausströmen oder durch eine grössere Anzahl, die in einem kugelförmigen Knopf *c* so gegen einander geneigt eingebohrt sind, dass die Flammen sich nicht vereinigen (Hahnenspornflamme). Gewöhnlich pflegt man 3 Löcher zu bohren und diese durch einen dünnen Schnitt *s* zu vereinigen, wodurch man eine fächerförmige Flamme erhält (Fledermausflügelflamme). Das meiste Licht erhält man bei einer Flamme, die wie die der

Die
Brenner.



Oelflamme durch einen doppelten Luftzug unterhalten wird. Durch das Rohr *a* strömt das Gas zwischen zwei Cylinder, welche oben durch eine Decke verbunden sind, in der 12—16 kleine Oeffnungen sich befinden. Auf den Ring *bb* wird ein ähnlicher Glascylinder wie bei den Oellampen aufgesteckt. Jede Flamme hat einen eignen Hahn.

Der künstliche Luftzug.

Der Luftzug. 686. Bei einem brennenden Lichte stört ein Zutritt 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.

Die Geschwindigkeit der warmen Luft in einem Schornstein. 687. In der Physik wird gezeigt, daß der Weg, welchen ein Körper auf der Erdoberfläche in der ersten Secunde durchfällt, $15\frac{1}{8}$ Fufs beträgt und daß die Geschwindigkeit, welche ein Körper erlangt hat, der einen bestimmten Weg a zu durchfallen hat, $\sqrt{15\frac{1}{8} \cdot 4 \cdot a}$ oder $7,906 \sqrt{a}$ beträgt, ferner, daß die äußere Luft mit einer Geschwindigkeit in einen Schornstein hineinströmt, 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 äußeren Luft reducirt wird, verschieden von der Länge des Schornsteines ist, oder was dasselbe ist, verschieden ist von der Länge einer Luftsäule von der Temperatur der äußeren Luft, welche den Schornstein füllt. Da 1 Theil Luft sich von $0^\circ - 100^\circ$ um $0,3665$ oder um $\frac{1}{273}$ ausdehnt, so ist also, wenn die Temperaturgrade der Luft des Schornsteins a , die der äußern Luft b , die Höhe des

Schornsteins h genannt wird, die Differenz der beiden Luftsäulen $h - h' = h \frac{1 + 0,003665 \cdot b}{1 + 0,003665 \cdot a} = \frac{h(a-b)}{273+a}$ wenn die Temperatur der Luft über 0° und $h - h' = h \frac{1 - 0,003665 \cdot b}{1 + 0,003665 \cdot a} + \frac{h(a+b)}{273+a}$, wenn sie unter 0° ist. Der Schornstein habe z. B. eine Höhe von $27\frac{1}{3}$ Fufs, die Luft darin eine Temperatur von 100° , und die äufsere Luft 0° , so wird die Luftsäule von $27\frac{1}{3}$ Fufs, wenn sie bis 0° erkaltet wird, nur eine Höhe von $\frac{27\frac{1}{3}}{1+0,003665 \cdot 100} = \frac{27\frac{1}{3}}{1,3665} = 20$ Fufs haben; folglich würde die Luft mit einer Geschwindigkeit in den Schornstein hineinströmen, mit welcher ein Körper fällt, nachdem er $27\frac{1}{3} - 20$ Fufs, also 7,3 Fufs gefallen ist, oder mit einer Geschwindigkeit von $\sqrt{15\frac{1}{3} \cdot 4 \cdot 7,02} = 7,906 \sqrt{7\frac{1}{3}} = 21\frac{1}{3}$ Fufs in der Secunde. 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, und ist die Höhe des Schornsteines 4 Mal gröfser, so wird sie 84,6 Cubik-Fufs betragen. Aus diesen Berechnungen, welche nur angeführt sind, 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 ankommt; 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, daß, 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, daß ich gezwungen bin, hier bei der atmosphärischen Luft eine kurze Beschreibung derselben einzuschalten.

Spiritus- und Oellampen mit doppeltem Luftzuge.

Spirituslam-
pen mit
doppeltem
Luftzuge.

687. 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 Platte verbunden sind, vermittelt des gezahnten Rades *e* und der gezahnten Stange *g*, hoch und niedrig gestellt werden. An der Stange *g*

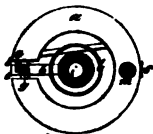


ist nämlich unten eine Querstange *o*, und an dieser ein Ring befestigt, auf welchen der Docht *cc* gesteckt wird; damit die Querstange auf und nieder gehen kann, ist der Behälter *b* angebracht. Dieser steht mit dem Spiritusbehälter *aa* nur durch das Rohr *k* in



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 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 *z* statt. Der Docht muß vollkommen gerade geschnitten werden und nie einen verkohlten Rand haben. Wenn

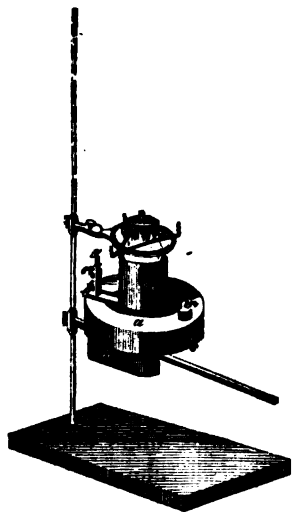
Probe dieser Lampen.

die Lampe genau nach diesem

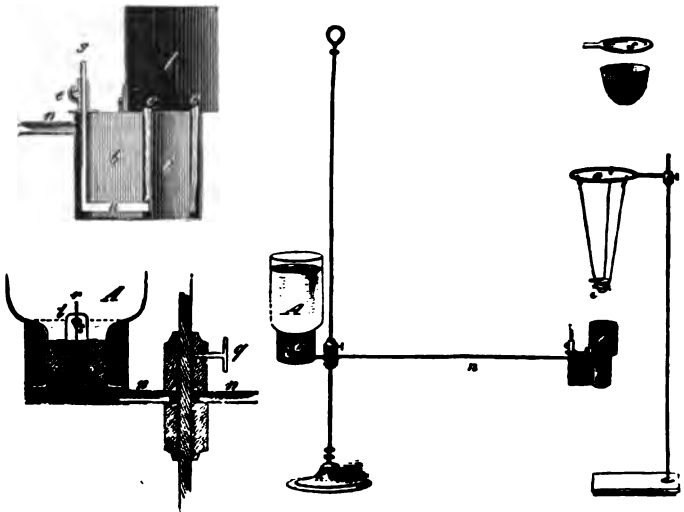
1 Fuß Rheintl.

Maasse ausgeführt wird, so schmilzt man darüber in einem kleinen Platintiegel, in welchen 20 bis 25 Grammen Wasser hineingehen, und welcher ungefähr eben so viel wiegt, 55 Grammen kohlen saures Natron in ungefähr 15 Minuten; eine Lampe, mit welcher man nicht wenigstens 12 Grammen schmelzen 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.



Sehr zweckmäfsig ist es, den Spiritusbehälter von dem Dochte so viel als möglich zu entfernen. Der Behälter *b* steht durch ein enges Rohr *n* mit dem Behälter *a* in Verbindung; in diesem steht umgekehrt die Spiritusflasche *A*; sie ist mit einem Kork *o* verschlossen, in dessen Mitte ein metallenes Rohr befindlich ist, durch welches der Draht *r* geht; auf diesen ist ein Kegel *s* aufgesteckt; das eine Ende, dem Kegel zunächst, geht durch



ein enges Loch des Bügels *t*. Wenn man die Flasche gefüllt hat, so zieht man Draht herunter, so dafs der Kegel die Oeffnung verschliesst und man, ohne dafs von der Flüssigkeit etwas ausfließt, die Flasche umkehren kann. Stellt man sie in den Behälter *a*, so drückt die Spitze des Drahts gegen den Boden und hebt den Kegel, so dafs von der Flüssigkeit so viel ausfließen kann, dafs ihre Oberfläche mit dem unteren Rande der Flasche gleich steht, und dieser Stand bleibt beständig derselbe, denn in dem Verhältnifs, wie von dem Spiritus verbraucht wird, steigt Luft durch das Rohr in die Flasche hinein und eine entsprechende Menge Spiritus fließt heraus.

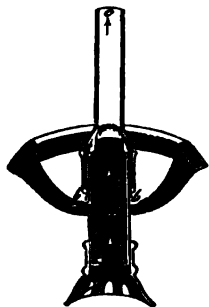
Man

Man thut wohl, diese Lampe zuerst so zu stellen, daß die Oberfläche des Spiritus so hoch als möglich am Dochte herauf geht, ohne daß jedoch ein Ueberfließen beim Brennen Statt finden kann und befestigt sie dann mit einem Kitt auf dem Tisch. Die Gegenstände, welche man erhitzen will, ruhen auf getrennten Gestellen; die Platintiegel hängt man am besten in Platindrähten auf, die man an den Ring eines Gestells befestigt.

687. Ganz ähnlich, wie die Verbrennung in dieser Oellampe mit doppeltem Luftzuge. Lampe, ist die des Oels in den gewöhnlichen Sinumbra-Lampen. Durch den Kanal *e* tritt das Oel aus dem Oelbehälter, 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, so daß stets ein Theil desselben überfließt. abzuhelpen ge-

sucht. Der hohe Preis solcher Lampen indessen, und die schwierigen Reperaturen, welche bei denselben häufig vorkommen, haben es verhindert, sie mehr zu verbreiten, als es bisher geschehen ist. Seit einiger Zeit läßt man vermittelt einer Feder das Oel hinaufdrücken und diese Einrichtung, welche einfach und sicher ist, bewährt sich.

Lampen mit
unten einge-
bogenem Cy-
linder.

688. Ein ausgezeichnet weißes Licht, welches sich besonders gut zu optischen Versuchen eignet, erhält man, wenn man zum äußern Theil der Flamme heiße atmosphärische Luft strömen läßt. Man bewirkt dies am bequemsten, wenn man einen Glascylinder anwendet, welcher an einer Stelle *aa* eingebogen ist. Derselbe wird in einen messingenen Ring *c* eingeschoben, welcher dagegen federt und der mit dem Ring *o* durch drei Arme verbunden ist. Dieser federt wiederum gegen den Cylinder *B*, worin der Docht sich befindet, so daß sowohl der Ring *c* als der Glascylinder hoch und niedrig gestellt werden können. Wie bei der vorher erwähnten Lampe findet ein Luftstrom *s* inwendig und ein Strom *i* außerhalb Statt; dieser wird aber an der Stelle *aa*, welche durch die Flamme eine hohe Temperatur erhält, stark erhitzt. Die Stellung des Dochts geschieht durch eine unten an dem Rohre *B* angebrachte Einrichtung.



Spiritusgas-
lampen.

689. Eben so interessant für die Theorie der Flamme als zweckmäfsig für den Gebrauch sind die sogenannten Spiritusgaslampen, wozu man eine Auflösung von etwa 1 Theil Terpenthinöl in 7 Th. Alkohol von $97\frac{1}{2}^{\circ}$, so wie man ihn durch Rectification des stärksten käuflichen Spiritus über Kalkerde erhält, anwendet; der käufliche löst nämlich zu wenig Terpenthinöl auf. Aus Terpenthinöl, welches sich beim Verbrennen mit dem Alkohol verflüchtigt, scheidet sich so viel Kohle aus, daß die Flamme intensiv weiß leuchtet. Mit der Flüssigkeit füllt man bei den einfachen Lampen eine große Kugel *a*, durch welche oben ein messingenes Rohr *b* hindurch geht, das gut darin befestigt ist; in dieses Rohr wird ein so dicker Docht gesteckt, daß er das

Rohr ganz füllt und bis *c* hinaufreicht; da das Rohr, so weit es mit der Flüssigkeit in Berührung ist, viele Löcher hat, so zieht sie sich, so wie oben etwas verdampft, schnell in dem Docht in die Höhe. Oben auf dieses Rohr steckt man einen hohlen metallenen Knopf *e*, unterhalb desselben sind in dem Rohre 8—10 enge Löcher *i*. Erhitzt man nun mit einer gabelförmigen Spirituslampe das Rohr etwas unterhalb *c*, so strömen die brennbaren Dämpfe bald aus den Löchern *i* heraus, entzünden sich und er-

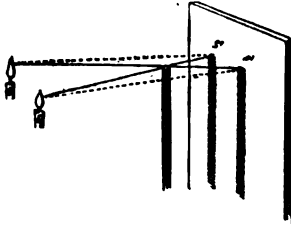


hitzen die Kugel *e*, von welcher durch die guten Leiter so viel Wärme dem Theil zugeführt wird, welcher zunächst mit dem Docht in Berührung ist, daß die darin enthaltene Flüssigkeit im Kochen erhalten wird. Bei einer gewissen Größe der Löcher wird durch die Flamme selbst dieses Herausströmen regulirt; ist es zu stark, so erhält die Flamme eine mehr horizontale Richtung, die Kugel wird weniger erwärmt und weniger Wärme wird nach unten geleitet und das Ausströmen bald schwächer; wird es zu schwach, so trifft fast die ganze Flamme die Kugel und ihre Temperatur steigt. Um das Gefäß, wenn die Flüssigkeit verzehrt ist, wieder zu füllen, muß man die Kugel *e* abschrauben und den Docht herausnehmen. Bei Lampen mit mehreren Armen, sogenannten Kronen, ist die Flüssigkeit in einem gemeinschaftlichen Behälter enthalten, woraus zu jedem Rohr, worin der Docht steckt, ein besonderes Leitungsrohr führt. Diese Lampen verbreiten ein ausgezeichnet schönes Licht und brauchen weniger gereinigt zu werden als die Oellampen, in denen das Oel sich leicht verdickt, wenn sie nicht häufig gebraucht werden; dagegen ist das Brennmaterial selbst kostbarer.

690. Das Licht, welches verschiedene Flammen verbreitet, bestimmt man am bequemsten, wenn man je zwei

Methode,
die Lichtstärke

von Flammen mit einander vergleicht. In einiger Entfernung von einem zu bestimmen.



Licht *s*. Zu einer genauern Vergleichung ist nothwendig, daß die Schatten so dicht als möglich an einander liegen und alles fremdes Licht abgehalten wird. Man nimmt deshalb einen Kasten von 9 Zoll Höhe und Breite und 8 Zoll Tiefe, dessen hintere Wand aus weißem Papier besteht und der vorn offen ist. Zwei schwarze hölzerne Stäbe von ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser stellt man gleich weit von der



Mitte des Papiers, die mit einem schwarzen Strich angegeben ist und $2\frac{2}{3}$ Zoll von dem Papier entfernt auf. Die Lichter stellt man so, daß die Ränder der Schatten auf dem Strich sich berühren. Nimmt man zwei Lichter von genau derselben Beschaffenheit, so ist die Entfernung derselben von den Schatten, wenn diese gleich beleuchtet sind, dieselbe. Nimmt man statt des einen Lichtes zwei, drei oder vier von derselben Beschaffenheit, so verhalten sich die Entfernungen, in welche man diese Lichter bringen muß, um gleiche Beleuchtung des Schattens wie durch das eine zu bewirken, wie $\sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ u. s. w., so daß man durch diesen Versuch dasselbe beweisen kann, was man, indem man von den Gesetzen der Ausstrahlung ausgeht, folgert, daß das Licht nach den Quadraten der Entfernung vom leuchtenden Gegenstand abnimmt. Vermittelst dieses Gesetzes bestimmt man leicht die Lichtstärken der Flammen. Man stellt diese in solchen Entfernungen, daß die Schatten gleich erleuchtet sind, mißt die Entfernung der Flammen von dem Schatten, welchen sie erleuchten, mit

einem gewöhnlichen Maafsstabe und nimmt von dem Maafsverhältnifs die Quadratzahl. Ein Wachslight mußte z. B. 1 Fufs von dem beleuchteten Schatten entfernt werden, wenn eine Oellampe 2 Fufs davon entfernt war, die Entfernungen verhalten sich also wie 1 : 2. und die Lichtstärke wie wie 1 : 4. Die Lichtstärke von Wachs, Stearinsäure, Talg und Oel (in einer Lampe mit eingezogenem Cylinder brennend, s. oben §. 688.) auf diese Weise für dieselbe Brennzeit und dieselbe Gewichtsmenge bestimmt, verhält sich wie 1 : 0,93 : 0,82 : 2, und die von 45 Cub.-Fufs Leuchtgas aus Steinkohlen ist gleich der von 1 Pfund Oel. Berechnet man die Kosten dieser Erleuchtungsmittel nach den gewöhnlichen Preisen, wornach 1000 Cub.-Fufs des Steinkohlengases ungefähr 3 Thlr., also 45 Cub.-Fufs nahe 4 Sgr. kosten, so verhält sich der Kostenaufwand, um gleiche Helligkeit zu erzeugen, beim Wachslight, Talglicht, bei der Oellampe und Gasflamme wie 10 : 3,5 : 1 : 1,14. Das Licht einer Talgflamme ist stets wechselnd in dem Verhältnifs, wie sich die Schnuppe bildet, so dafs die Stärke desselben sehr bald auf die Hälfte heruntersinkt, während die des Wachs- und Stearinsäurelichts constant bleibt. Das Abfallen des Dochtes bei den letzteren bewirkt man dadurch, dafs man diesen mit etwas salpetersaurer Wismuthoxydlösung tränkt, wovon der schwere Rückstand ein Umbiegen des verkohlten Theils des Dochtes bewirkt, der dadurch mit der Luft in Berührung kommt und verbrennt. Eine Oellampe giebt bald eine gröfsere, bald eine geringere Menge Licht, auf dieselbe Menge Oel berechnet, wenn man den Docht mehr oder weniger in die Höhe schraubt, bei einer übrigens vollständigen Verbrennung, und die Gasflammen geben nur bei einer bestimmten Höhe die grösste Menge Licht und diese Höhe ist nach der Natur des Gases verschieden. Um die grösste Menge Licht zu erzeugen, muß man nach diesen Versuchen nur so viel Luft zur Flamme zulassen, als eben zum Verbrennen nöthig ist, damit so viel als möglich Kohlenstoff ausgeschieden werde, aber doch auch hinreichend, damit dieser vollständig verbrenne und die

Verhältnifs
der
Lichtmenge
zu den
Kosten
bei
Wachs-,
Stearinsäure-,
Talg-,
Oel-
und
Gaslicht.

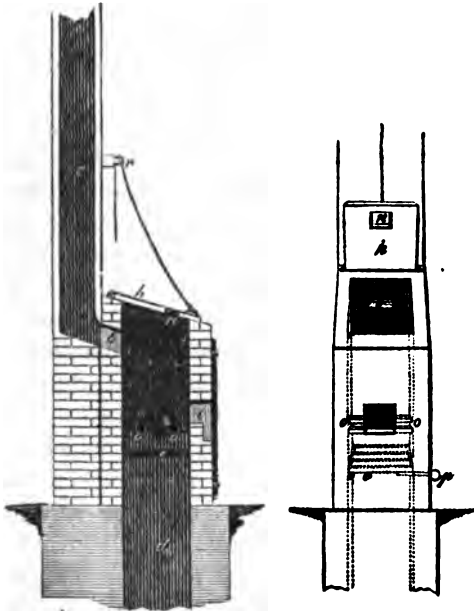
Temperatur der Flamme so hoch als möglich steigern. Diese drei Bedingungen sind am vollständigsten bei den Lampen mit eingezogenem Cylinder erfüllt, wenn der Docht $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser hat.

Mit demselben Apparat kann man sich leicht überzeugen, daß eine Flamme das Licht der andern fast ganz vollständig hindurchläßt, denn ein Schatten, durch zwei Flammen erleuchtet, ist gleich stark erleuchtet, man mag beide Flammen neben einander stellen oder die eine so hinter die andere, daß das Licht der hintern vollständig durch die vordere hindurch gehen muß, um zum Schatten zu gelangen; ja sogar durch 7 Flammen geht das Licht, ohne merklich geschwächt zu werden, hindurch. Bei den Lampen mit doppeltem Luftzuge erhält also der beleuchtete Gegenstand, sowohl vom hintern Theil der Flamme als vom vordern, sein Licht, so daß im Allgemeinen, welches auch die Form der Flamme sei, kein Licht dadurch verloren geht.

Tiegelöfen.

Tiegelöfen. 691. 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. 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 Rösten 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 r , 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. Unterhalb 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 Charrotte (feuerfestem Thon) ausgefüllt 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 groß, 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 verschließt man die Oeffnung *i* mit einem Stein, und legt auf den Rost gleichfalls einen Stein, worauf man den Tiegel stellt.

Muffelöfen.

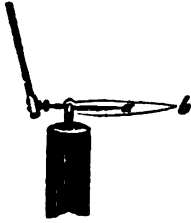
692. Will man eine Substanz beim Zutritt der Luft erhitzen, so stellt man eine Muffel, ein Gefäß aus feuerfestem Thon, welches die Form eines Backofens hat, auf die Stangen *o*, so daß die Oeffnung der Muffel in *i* sich befindet. Die Substanzen, welche man beim Zutritt der Luft erhitzen will, setzt man in einem Schälchen in die Muffel; die atmosphärische Luft strömt durch *b* 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.



693. 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 beendigt 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.

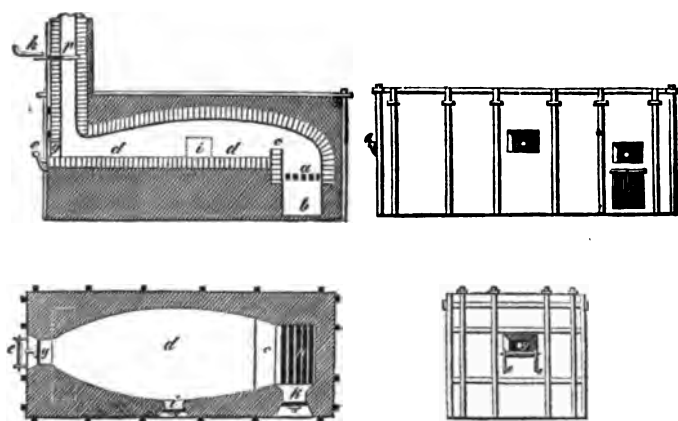
694. Für viele Untersuchungen ist es sehr wichtig, ^{Das Löthrohr.} schnell kleine Quantitäten bis zu einer hohen Temperatur erhitzen zu können; dazu bedient man sich des Löthrohrs, mit welchem man einen Strom Luft in eine Flamme hineinbläst. Man kann damit die verschiedenen Versuche leicht anstellen, 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 äufsere 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.

Der
Flammenofen

695. Was in der Löthrohrflamme im Kleinen geschieht, geschieht im Grofsen im Flammenofen. Je nachdem die Flamme des Brennmaterials, welche durch den Flammenofen streicht, noch brennbare Substanzen oder schon Ueberschufs an Sauerstoffgas enthält, wirkt sie desoxydirend oder oxydirend. 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 *k* 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 die Stange ruht, sich leicht bewegen läßt, um die Masse im Ofen herumzurühren und nach beendigter Operation herauszuholen. Hat man die Masse eingetragen, so verschließt man die Oeffnungen *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 Charnotte ausgefüllt sind, und woran aufserhalb, 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 kohlensauren 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 rufende Flamme herausschlägt, welche also noch viel brennbare Substanzen enthält. Bei wichtigen Schmelzprocessen werden hin und wieder die dazu nöthigen Flammenöfen, von denen jetzt nur die allgemeine Theorie erwähnt ist, angeführt werden.

Gebälseofen.

Der Gebälseofen. 696. Die höchste Temperatur erhält man in einem Ofen, wenn man von verschiedenen Punkten Luft in die 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, daß 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* ausgefüllert werden muß, so wie durch den

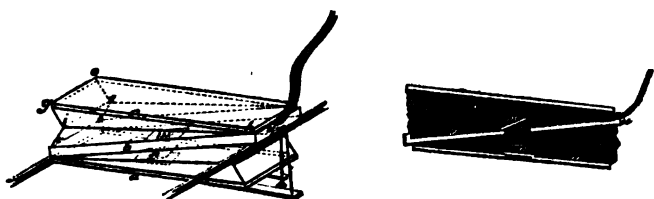


Thonbeschlag, gehen 8 Löcher *o*, welche in derselben Höhe vom Boden angebracht werden müssen. In der Mitte steht auf einem Stein ein größerer oder mehrere kleinere Tiegel, welche man erhitzen will. In das Rohr *a* wird ein Rohr gesteckt, welches mit einem Blasebalg in Verbindung steht. Die Luft, welche in den Raum *b* hineingepreßt und darin stark erwärmt wird, dringt durch die Löcher *o* in den Schmelzraum, und erzeugt darin eine solche Hitze, daß man, wenn der Ofen nach diesem Maafsstabe 1 Fuß Rheintl. 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 Größe, z. B. von der eines Cubik-Zolls, sind. Man erreicht dies leicht, wenn man sie ungefähr bis zur bestimmten Größe zerschlägt, und dann durch zwei Siebe sibt; 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 Koh-

len 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.

Das Gebläse.

Das Gebläse. 697. Einen viel stärkern Luftstrom und folglich eine raschere Verbrennung und höhere Temperatur als durch den Luftzug kann man durch Gebläse erhalten, so daß man nur durch diese viele Versuche im Kleinen anstellen und die Darstellung des Eisens aus den Erzen im Großen bewirken kann. In vielen Fällen erhält man dadurch die nöthige Hitze schneller und kann sie beliebig rasch verstärken wie beim Schmiedefeuer. Die Blasebälge, welche man im gewöhnlichen Leben, in den Schmieden z. B. anwendet, sind nur unbedeutend von denen, deren man sich in den chemischen Laboratorien bedient, verschieden; diese sind nur 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 und eine Breite von $2\frac{1}{4}$ 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 darüber geleimt ist. Vier von diesen Brettern sind

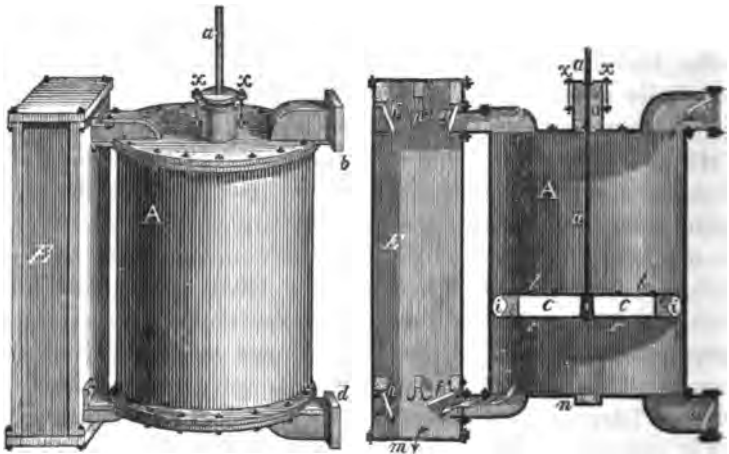


ganz gleich und bilden Dreiecke *hig*; zwei andere sind einander gleichfalls gleich und bilden Vierecke *giso*. Die Ecke bei *i*, sowohl bei den Dreiecken als den Vierecken, ist so stumpf, daß die dreieckigen und viereckigen Bretter zugleich an die Platten angelegt werden können, ohne daß sie sich berühren. Die mittlere Platte *b* und die untere *a* haben Klappen, *n* und *m*, welche sich sehr leicht öffnen, und, damit sie gut schließens, unten mit Tuch belegt sind. Die mittlere Platte ist rund herum mit einem Rahmen eingefast 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 selbe 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, hineinsteckt 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.

698. Das Bedürfnis, beim Hohofen einen gleichmäßigen und starken Windstrom anzuwenden, hat insbesondere zur Vervollkommnung der starken Gebläse im Allgemeinen geführt, so daß jetzt die Cylindergebläse, welche sich als die vorzüglichsten erwiesen haben, auch

Das Cylinder-
gebläse.



bei

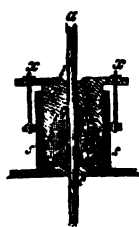
bei anderen Processen die älteren Gebläse verdrängen, deren Einrichtung sich mehr oder weniger der der gewöhnlichen Blasebälge nähert, und die ich als zu untergeordnet hier übergehe. Das Cylindergebläse besteht aus einem gegossenen eisernen hohlen Cylinder *A* mit überstehendem Rande, auf welchen der obere und untere Deckel aufgeschroben wird. Die Deckel haben rechts die Klappen *bd* für die einströmende, und links die Klappen *gf* für die ausströmende Luft; mit mehreren Schrauben *i* ist nämlich der hölzerne Rahmen *u* an die für diesen Zweck bestimmten Theile des Cylinders befestigt. Die Fläche dieses Rahmens, auf welche das Ventil durch seine Schwere, oder durch eine drückende Feder auffällt, ist mit Filz überzogen. Die Klappen, bestehen aus zwei über einander geleimten Holzplatten *ce*, auf welche oberhalb eine lederne Platte *a* aufgeleimt und aufgenagelt, und unterhalb eine Platte von Filz aufgeleimt ist. Filz- und Lederplatten stoßen zusammen, wo das Holz aufhört, und werden dort durch die Schrauben *i* befestigt, damit das Oeffnen und Schließsen der Klappen leicht von Statten geht. Der obere Deckel hat in der Mitte eine runde Oeffnung für die Kolbenstange *a*, welche oben mit einem Cylinder *ss* umgeben ist; unten in diesen Cylinder ist ein messingener Ring *c* eingelegt, über den man Flechten *oo* aus Hanf legt, welche durch einen anderen messingenen Ring *rr*, mittelst der Schrauben *xx*, zusammengedrückt werden. In die Fuge *i* zwischen der Stange und dem Ring *r* wird Oel eingegossen, damit die Stange *a* sich luftdicht und mit der geringsten Friction auf- und niederbewegt. Sie ist unten mittelst eines Splints in den hohlen abgestumpften Kegel, der sich unten an der Kolbenplatte *rr* befindet, befestigt; an diese Platte ist nahe am Rande ein aufrechtstehender Ring angegossen, auf welchem nun die obere Platte *ll* liegt. Der Zwischen-

Construction
desselben.

Die Ventile.



Die Ventile.



Die
Stopfbüchse.

und niederbewegt. Sie ist unten mittelst eines Splints in den hohlen abgestumpften Kegel, der sich unten an der Kolbenplatte *rr* befindet, befestigt; an diese Platte ist nahe am Rande ein aufrechtstehender Ring angegossen, auf welchem nun die obere Platte *ll* liegt. Der Zwischen-

raum zwischen beiden Platten ist mit Holz *cc* ausgefüllt, wodurch ein schädlicher Raum, worin nämlich Luft zurückbleiben kann, vermieden wird. Rund um den auf-

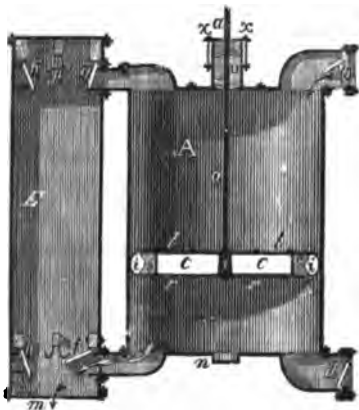
Die Liederung.



rechtstehenden Ring liegen zwei Holzringe *e* und ein eiserner Ring *t*. Zwischen den Holzringen und den eisernen Platten liegen zwei runde lederne Scheiben *v*, welche durch eine große Anzahl kleiner Bolzen *n* damit verbunden sind, die durch den eisernen Ring, das Leder, das Holz und die Platte gehen, und durch Schrauben angezogen werden können. In der Mitte liegen die Ränder der Lederscheiben an einander, und der Zwischenraum zwischen dem Leder und den Holzringen wird mit Wolle *i* dicht ausgefüllt, so daß der umgeschlagene Theil der Lederscheiben dicht an die Wände des Cylinders angepreßt wird. Das Leder muß stark sein, und der Cylinder durch Graphit inwendig schlüpfrig gemacht werden, damit keine zu starke Friction Statt findet, und das Leder sich nicht zu bald abnutzt.

Wie die Wirkung erfolgt.

699. Wird nun die Kolbenstange *a* gehoben, so öffnet sich das Ventil *d*, und atmosphärische Luft tritt unterhalb des Kolbens.



Die Luft oberhalb des Kolbens, welche zusammengedrückt wird, verschließt die Klappe *b*, öffnet die Klappe *g*, und strömt in den aus eisernen Platten zusammengesetzten Behälter *B* hinein; geht der Kolben wieder herunter, so verschließt sich das Ventil *g*, das Ventil *b* öffnet sich, die äußere Luft strömt oberhalb des Kolbens ein, und die Luft unterhalb entweicht in den Kasten, indem sich die Platte *f*

strömt oberhalb des Kolbens ein, und die Luft unterhalb entweicht in den Kasten, indem sich die Platte *f*

öffnet und die Platte *d* verschließt. Damit die Platten *g* und *f* nicht zu weit aufschlagen, so schlagen sie gegen Federn *p* an. Häufig pflegt man mit dem Kasten noch ein zweites Gebläse zu verbinden, dessen ausströmende Klappen alsdann *k* und *h* sind.

700. Da beim Anfang des Herunter- und Heraufsteigens des Kolbens die Geschwindigkeit am geringsten ist, und, so wie der Kolben der Mitte sich nähert, zunimmt, so strömt der Wind aus der Oeffnung *m* nicht gleichmäfsig heraus. Für die meisten Schmelzprocesse ist ein gleichmäfsiger Strom durchaus erforderlich; man kann dieses bis zu einem gewissen Grade erreichen, wenn man in einen gemeinschaftlichen Kasten die Luft von drei Gebläsen strömen läfst. Diese Einrichtung wird oft angewandt, wenn man sich der Wasserkraft bedient, welche eine Welle mit drei Krummzapfen in Bewegung setzt, vermittelt welcher die Kolben auf und nieder bewegt werden.

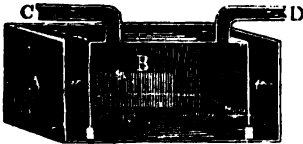
Der Wind aus dem Gebläse ist ungleichmäfsig,

wird daher regulirt

durch Anwendung von drei Cylindern,

Um einen gleichförmigen Windstrom zu erhalten, bedient man sich am zweckmäfsigsten eines grofsen Luftbehälters *B*, welcher auf einigen Untersätzen ruht und mit Wasser abgesperrt wird; er besteht gewöhnlich aus luftdicht zusammengeschobenen eisernen Platten, und steht in einem etwas gröfseren, wasserdicht ausgemauerten Raum *A*.

durch den Wasserregulator,



Die Luft strömt aus dem Gebläsekasten durch das Rohr *D* ein, drückt das Wasser *rr* inwendig herunter, und strömt durch die Oeffnung *C* wiederum aus, welches um so gleichmäfsiger geschieht, je gröfser der Inhalt des Luftbehälters *B* zum Inhalt des Gebläsecylinders ist. Statt dieses Regulators wendet man einen aus Eisenblech luftdicht zusammengenieteten Ballon oder weiten Cylinder an, an dessen einer Seite man die Luft eintreten, und an der anderen wieder austreten läfst; um einen hinreichend gleichmäfsigen Strom zu erhalten, ist es nothwen-

durch den trocknen Regulator.

dig, daß sein Inhalt 40 bis 50 Mal größer als der des Gebläsecylinders sei.

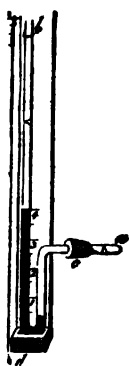
Aus dem Rohr *D* geht die Luft nun in die Windleitungen, welche mit Hähnen, Ventilen oder anderen Vorrichtungen versehen sind, um die Quantität der Luft, welche ausströmen soll, zu reguliren.

Bestimmung
der Wirkung
des Gebläses
aus dem Inhalt
des Cylinders,

701. Die Luftmenge, welche ein Gebläse giebt, bestimmt man gewöhnlich, indem man den Inhalt des Cylinders ermittelt, und davon den Raum abzieht, welchen der Kolben und die Luft einnehmen, die bei Auf- und Niedergang des Kolbens oberhalb und unterhalb desselben und in den Hälsen der Ventile zurückbleibt, welche also in dem schädlichen Raum enthalten ist; da diese aber im verdichteten Zustande ist, so muß man diesen gleichfalls in Rechnung bringen. Aus der Anzahl der Auf- und Niedergänge (Doppelhübe) des Kolbens in einer Minute bestimmt man die Luftmenge in Cubikfusen, und daraus das Gewicht derselben, da 1 Cubikfuß bei 0° und 760^{mm} Barometerstand $2\frac{3}{4}$ Loth wiegt (oder genau 2,7467 Loth = 0,0858 Pfund), worin 0,6345 Loth (= 0,01983 Pfund Sauerstoff enthalten sind. Da aber nie das Gebläse vollkommen dicht ist, insbesondere die Liederung stets Luft durchläßt, auch die Einströmungsklappen sich früher schliessen, ehe die Luft im Cylinder die Dichtigkeit der äußern Luft erlangt hat, so giebt diese Berechnung nur ein annäherndes Resultat; die durch Rechnung gefundene Menge ist stets zu groß. Aus dieser Rechnung ersieht man zugleich, wie wichtig es ist, den schädlichen Raum so viel als möglich zu vermindern.

aus dem Druck
der Luft vor
der Ausströ-
mung.

702. Eine andere Berechnung, welche für die Theorie der Windleitung und der Gebläse von Wichtigkeit ist, beruht auf dem Verhältniß zwischen der Geschwindigkeit, womit die Luft ausströmt, und dem Druck, unter welchem sie sich befindet.



703. Um den Druck, welcher in den **Windmesser** verschiedenen Theilen des Gebläseapparats Statt findet, zu bestimmen, bedient man sich am zweckmäfsigsten eines gebogenen Glasrohres, welches auf einer messingenen Platte befestigt und worauf unten eine Theilung angebracht ist. An dem Ende *a* ist es verschlossen, aber zur Seite mit einer Oeffnung versehen; am anderen Ende *b* ist es mit einem Kork verschlossen, indem zur Seite gleichfalls eine Oeffnung angebracht ist. Die kleinen Oeffnungen gestatten einen freien

Luftzutritt und verhindern bei einiger Vorsicht das Ausfliefsen des Quecksilbers, so dafs man dieses Instrument auf Reisen bequem anwenden kann. Das Rohr wird bis zu einem bestimmten Punkt mit Quecksilber gefüllt, und an verschiedenen Theilen des Gebläseapparats können Oeffnungen von der Gröfse des Korks *c*, welche man mit einem Stöpsel dicht verschliesst, eingebohrt werden. Bei einer Untersuchung nimmt man diesen weg, steckt den Kork *c* ein, und stellt, indem man sich nach dem Loth *d* richtet, das Glasrohr perpendiculär. Durch den Druck der Luft wird das Quecksilber in dem einen Rohre herunter und in dem andern hinauf gedrückt, und der Unterschied in der Höhe der beiden Quecksilbersäulen giebt demnach den Druck im Gebläseapparat an.

lassen sich leicht verschliesen.

704. Die Geschwindigkeit, womit die Luft in den luftleeren Raum ausströmt, ist, wie in der Physik gezeigt wird, gleich der, welche ein Körper erlangt, wenn er einen Weg durchfallen hat, der gleich der Länge einer Luftsäule von gleichmäfsiger Dichtigkeit ist, welche den Druck, worunter die ausströmende Luft sich befindet, bewirkt. Ist die Luft unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 28 Zoll ($2\frac{1}{3}$ Fufs), so beträgt die Höhe dieser Luftsäule bei 0° , da das Quecksilber bei dieser Temperatur 10461 mal schwerer als Luft ist, $2\frac{1}{3} \cdot 10461 = 24409$ Fufs. Die Geschwindigkeit wird also $7,906 \sqrt{24409} = 1260$ Fufs betragen (s.

Geschwindigkeit der ausströmenden Luft.

I. p. 530). Da in demselben Verhältniß, wie der Druck steigt, das Gewicht der zusammengedrückten Luft sich vermehrt, so ist, welches der Druck sei, die Geschwindigkeit, womit die Luft in den luftleeren Raum strömt, stets dieselbe, die Quantität aber verhält sich wie der Druck. Bei verschiedener Temperatur nimmt aber das Gewicht der Luft ab oder zu nach der Ausdehnung, so daß diese in Rechnung gebracht werden muß, also bei einer Temperatur von $+t^{\circ}$ ist die Geschwindigkeit $7,906 \sqrt{24409(1+0,003665.t)}$. Findet das Ausströmen einer dichteren Luft in eine weniger dichte Statt, so ist die Geschwindigkeit der ausströmenden dichteren gleich der eines Körpers, welcher einen Weg durchfallen hat, der gleich der Luftsäule ist, um welche die dichtere Luft mehr zusammengedrückt ist, da so viel von der Wirkung der dichteren aufgehoben wird als der Druck der weniger dichten beträgt. Findet man, daß der Druck der dichteren 32 Zoll, der der weniger dichten, z. B. der atmosphärischen, 28 Zoll beträgt, so beträgt die Luftsäule, wodurch die dichtere Luft mehr zusammengedrückt ist, $\frac{4}{3}$ oder $\frac{1}{3}$ der Länge der Drucksäule, folglich beträgt die Ausströmungsgeschwindigkeit $7,906 \sqrt{24409} \cdot \frac{1}{3} = 1235 \sqrt{\frac{1}{3}}$. Es sei P der Druck der Luft, P' der Druck der ausströmenden Luft, so ist, wenn man die Temperatur noch in Rechnung bringt, die Formel für die Ausströmungsgeschwindigkeit $1235 \sqrt{(1+0,003665.t)^{\frac{P' - P}{P}}}$ Fufs in der Secunde. Im Gebläse wird P' durch den Windmesser gefunden. Bei 20° und 28 Zoll Barometerhöhe, und bei 4 Zoll Höhe der Windmessersäule, würde die Geschwindigkeit $1235 \sqrt{(1+0,003665 \cdot 20) \cdot \frac{32 - 28}{32}} = 452,1$ Fufs betragen. Bestimmt man die Größe der Ausströmungsöffnung, so kann man auch die Quantität der Luft dem Maafse, und daraus dem Gewichte nach bestimmen; ist sie z. B. 3 Quadratzoll, so beträgt die ausströmende Luft $452,1 \cdot 12 \cdot 3$ Cubikzoll oder 9,4 Cubikfufs.

Da diese von der Dichtigkeit und der Temperatur wie im Gebläse ist, so müssen beide bei der Bestimmung der Gewichtsmenge in Rechnung gebracht werden. Bei den andern Gasarten oder Dämpfen verhält sich die drückende Luftsäule derselben umgekehrt wie die specifischen Gewichte; die Ausströmungsgeschwindigkeit des

Wasserstoffs ist also $1235 \sqrt{\frac{1}{0,0691} \cdot \frac{P' - P}{P'}}$ Fufs, also

für das angeführte Beispiel $1260 \sqrt{14 \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{8}}$. Bei einem Druck im Wasserkessel von 56 Zoll, wozu eine Temperatur des Dampfes von $121^{\circ},4$ nöthig ist und bei 28 Zoll Barometerstand beträgt die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasser-

dampfes $1235 \sqrt{(1 + 0,003665 \cdot 121,4) \cdot \frac{1}{0,622} \cdot \frac{56 - 28}{56}}$.

Directe Bestimmungen gehen stets weniger Luft als die Rechnung, welches hauptsächlich von der Form der Oeffnung und der Gröfse des Drucks abhängig ist. Oeffnungen in dünnen Platten vermindern die Geschwindigkeit am meisten, cylindrische Ansätze weniger, und am wenigsten konische, sehr schwach sich zuspitzende Ansätze. Bei $2 \frac{1}{8}$ Zoll Druck im Gebläseapparat strömen bei Platten 0,510, bei cylindrischen Ansätzen 0,682, bei konischen 0,794; bei dem doppelten Druck, also bei $5 \frac{1}{4}$ Zoll, bei Platten nur 0,505, bei cylindrischen Ansätzen 0,637, und bei konischen 0,742 Theile von der Quantität, welche die Rechnung ergibt, aus. Der Feuchtigkeitszustand der Luft ist für die Geschwindigkeit der Ausströmung von so geringem Einflufs, dafs man ihn vernachlässigen kann.

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 Statt finden, indem die Verbindung geschieht, in die zweite diejenigen, welche durch die Eigenschaften der gebildeten Verbindung hervorgebracht werden.

Unter
welchen
Bedingungen
eine chemi-
sche Verbin-
dung sich
bilden
kann:
bei
unmittelbarer
Berührung;

705. Die chemische Verwandtschaftskraft wird nur thätig, wenn die Substanzen, welche man verbinden will, mit einander in unmittelbare Berührung gebracht werden; es müssen entweder die Substanz selbst oder die gebildete Verbindung flüssig oder gasförmig sein, damit durch diese nie die unmittelbare Berührung gehindert wird; oder man muss letztere durch Reiben bewirken. So erhält man z. B. das feste Schwefelquecksilber durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel.

bei
derselben
und grosser
Verwandt-
schaft findet

Bei vielen Substanzen, deren Verwandtschaft zu einander bei einigen sehr gross ist, findet selbst bei der innigsten Berührung die Verbindung nicht Statt. Setzt man Sauerstoff und Wasserstoff zu einander in dem Verhältniss, in welchem sie sich zu Wasser verbinden, so mengen sie sich, wie alle Gasarten, nach kurzer Zeit so innig, dass die einzelnen Atome von Wasserstoff und Sauerstoff neben einander liegen. Diese haben, wie es bei gasförmigen Körpern der Fall ist, den höchsten Grad der Beweglichkeit, werden also nicht durch Cohäsionskraft verhindert, sich zu vereinigen und die Verwandtschaft des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Wasser ist dem Druck von vielen 1000 Atmosphären gleich zu setzen. Wie lange man dieses Gemenge stehen lassen mag, man

die
Verbindung
bei einigen
Körpern
dennoch
nicht Statt.

bemerkt keine Verbindung beider Substanzen, auch wenn eine Säure oder Basis, die große Verwandtschaft zum Wasser hat, z. B. Schwefelsäure, Kali oder Kalkerde in das Gemenge gebracht wird, die durch ihre prädisponirende Verwandtschaft wirken könnten. Selbst durch den Druck von mehr als 50 Atmosphären, wenn man ihn nur allmählig steigerte, hat man die Verbindung nicht hervorbringen können. Es ist also in diesem Fall eine Ursache vorhanden, welche bewirkt, daß die chemische Verwandtschaftskraft zwischen Sauerstoff und Wasserstoff nicht wirksam werden könne. Bringt man Platin mit rein metallischer Oberfläche hin-
 ein, so findet an der letztern die Verbindung sogleich Die hindernde Ursache wird Statt. Die Oberfläche wirkt also so auf die Atome der Gase ein, daß die hindernde Ursache aufgehoben wird. Ein Gemenge von Alkohol und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft verhält sich auf dieselbe Weise wie das Wasserstoff- und Sauerstoffgemenge. Platinschwarz be-
 wirkt in diesem die Verbindung zu Essigsäure. Schwefelichte Säure und Sauerstoffgas, mit einander gemengt, durch gewisse (Contact-) Substanzen, verbinden sich nicht, aber mittelst porösen Platins oder Wassers oder einer Basis bewirkt man die Verbindung. Auch in der salpetrichen Säure ist das eine Atom Sauerstoff in einem solchen Zustand, daß es sich mit mit denen jene in unmittelbare Berührung kommen, weggeräumt. der schweflichten Säure sogleich verbinden kann. Löst man Benzoësäure in Alkohol auf und kocht selbst diese Lösung, so findet keine Einwirkung Statt, obgleich die Atome der Benzoësäure und des Alkohols in unmittelbarer Berührung sind; setzt man dagegen zu der Auflösung Salzsäure hinzu, so bildet sich Benzoëäther, ohne daß die Salzsäure dabei eine Veränderung erleidet.

706. Es folgt aus diesen und ähnlichen Thatsachen, daß die Ursache, weshalb wegen chemische Verbindungen von Substanzen, die große Verwandtschaft zu einander haben und in unmittelbarer Berührung mit einander sind, nicht Statt findet, durch eine andere Substanz, mit der sie zugleich in unmittelbare Berührung kommen, weggeräumt wird. Daß eine Anziehung zwischen al-

len Substanzen Statt finde, kann man durch vielfache Versuche zeigen; zwischen luftförmigen und festen am besten durch das Verhalten der Holzkohle gegen die verschiedenen Gasarten. Da 1 M. Buxbaumkohle 35 M. Kohlensäuregas absorhirt und der Raum, in welchen sie eindringen kann, $\frac{1}{8}$ von dem der porösen Kohle beträgt, also 56mal kleiner ist als der, welchen die gasförmige Kohlensäure einnimmt, so ist bei 12°, wobei die Kohlensäure durch einen Druck von 36,7 Atmosphären flüssig wird, mehr als $\frac{1}{2}$ der Kohlensäure an den Wänden der Zellen im tropfbar flüssigen Zustande. Diese Thatsache zeigt sowohl die Gröfse der Anziehung als auch dafs luftförmige Körper an der Oberfläche von festen oder flüssigen sich in einem ganz andern Zustande befinden, als wenn sie frei sind. Auch die Anziehung, von festen Körpern zu festen oder flüssigen, die in Auflösung sich befinden, kann man durch das Verhalten der Kohle zu gefärbten und riechenden Auflösungen, z. B. an der Lösung des Fuselöls in Alkohol leicht nachweisen. Da die Verbindungen nur durch unmittelbare Berührung (Contact) der wirkenden Substanzen, z. B. des Platins, erfolgen, so nennt man sie **Contactsubstanzen** und diese Art von Verbindungen **Verbindungen durch Contact**. Das Platin ist für die Theorie dieser Erscheinung bei weitem am wichtigsten gewesen, und zwar ist die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs vermittelt desselben die auffallendste Erscheinung. Dafs nur, wenn eine unmittelbare Berührung Statt findet, die Verbindung eintritt, sieht man daraus, dafs bei dem unmerklichsten Ueberzug ein Platinblättchen diese Eigenschaft nicht mehr besitzt, z. B. wenn es durch Angreifen mit der Hand einen Fettüberzug erhält, und hieraus folgt auch, dafs die Verbindung, wenn die Temperatur nicht so hoch steigt, dafs das Gemeuge sich dadurch verbinden kann, so vor sich geht, dafs nur die Theile von Wasserstoff und Sauerstoff, welche am Platin liegen, sich verbinden, dafs, wenn die Verbindung Statt gefunden hat,

Contactsubstanzen wirken zum Theil durch ihre anziehende Oberfläche und zugleich durch eine besondere noch nicht erforschte Eigenschaft.

Verbindungen, bewirkt durch

Platin als Contactsubstanz.

in ihre Stelle andere Theile treten, und in deren, wenn sie Wasser gebildet haben, wiederum andere, so dafs alle Theile, welche sich verbunden haben, in unmittelbarer Berührung mit dem Platin gewesen sind. Je gröfser die Oberfläche des Platins ist, um so viel mehr Theile kommen auf einmal mit dem Platin in Berührung, und um so rascher geht die Verbindung vor sich; je poröser demnach das Platin ist, um so wirksamer ist es. Andere Substanzen, welche, was das specifische Gewicht anbetrifft, dem Platin nahe stehen, z. B. Gold, zeigen diese Erscheinung nicht so wie das Platin; ja Substanzen, welche man noch poröser, also mit einer gröfseren Oberfläche, darstellen kann, wie das Platin, z. B. Kalkerde, Magnesia, und die aufserdem noch eine Verwandtschaft zu dem sich bildenden Wasser haben, besitzen diese Eigenschaften durchaus nicht. Es folgt daraus, dafs das Platin auf eine eigenthümliche Weise in einem Grade verhältnifsmäfsig zu ähnlichen Körpern einwirke, dafs wir diese Einwirkungen nicht von den bekannten Eigenschaften desselben, so wie der übrigen ähnlich wirkenden Substanzen ableiten können. 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; denn Metalle, wie Zink, zersetzen Wasser, aber nicht Essigsäure und diese Substanzen. 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

Innige Verbindungen durch Contactsubstanzen

können bei niedriger Temperatur sich bilden.

abgeleitet werden kann *) und es erklärt uns dieses, wie die Contactsubstanz die Bildung inniger Verbindungen, welche wir in Pflanzen und Thieren veranlassen, bewirkt.

Wie Wärme
und

707. Die Wärme bewirkt in manchen Fällen dasselbe wie die Contactsubstanz, z. B. die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, ohne daß man berechtigt ist, auf eine Vermehrung der chemischen Verwandtschaft zwischen den sich verbindenden Substanzen zu schliessen. Ueberhaupt ist die Temperatur, welche die Körper bedürfen, um sich mit einander zu verbinden, nicht von ihrer Verwandtschaftskraft abhängig; Stickstoffoxyd z. B., obgleich es nur sehr schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, verbindet sich damit, während schweflichte Säure oder Wasserstoffgas bei der gewöhnlichen Temperatur keine Verbindung mit ihm eingeht.

Contact-
substanzen
wirken, ist
unbekannt.

Zwischen der Wirkung, welche die Wärme ausübt, und der von Contactsubstanzen, 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 sich verbinden, die eine chemische Verwandtschaft zu einander haben, sowohl durch erhöhte Temperatur, als durch eine Contactsubstanz aufgehoben werde.

Maass der
chemischen
Verwand-
tschaftskraft.

708. Die Gröfse einer Kraft bestimmt man, indem man ermittelt, wie viel von einer andern Kraft nöthig ist, sie aufzuheben. So ist die Kraft, womit Wasser bei 100° luftförmigen Zustand annimmt, gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 28 Zoll oder von 14¼ Pfund auf

*) So kann z. B. die höchste Schwefelungsstufe des Zinns, das Musivgold, nur gebildet werden, wenn man Schwefel und Zinn mit einem andern 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, daß eine Temperatur dadurch entsteht, bei welcher das Musivgold zerlegt wird, und man nur die niedrigere Schwefelungsstufe erhält.

den Quadratzoll. Bei der chemischen Verwandtschaftskraft ist es bisher noch nicht gelungen, ausgenommen für wenige Fälle, solche Bestimmungen zu machen; eben so wenig ist man im Stande zu ermitteln, um wie viel die chemische Verwandtschaftskraft der einen Substanz größer ist als die einer andern zu einer dritten. Zink hat größere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Kupfer, wir können aber nicht angeben, um wie viel sie größer ist. Doch besitzen wir verschiedene Mittel, chemische Verwandtschaftskraft aufzuheben und es soll hier wenigstens angedeutet werden, wie es wohl möglich ist, genauere Zahlenwerthe zu ermitteln.

709. Flüssigkeiten bringen durch ihre Auflösungskraft chemische Zerlegungen hervor. Löst man das saure schwefelsaure Kali, welches zwischen dem neutralen und doppelt schwefelsauren Kali steht, in so viel warmem Wasser auf, daß die Auflösung nicht ganz concentrirt ist, so krystallisirt aus der Auflösung neutrales schwefelsaures Kali heraus, und doppelt schwefelsaures Kali bleibt aufgelöst zurück. Die Verbindung von jodsaurem Natron mit Jodnatrium 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.

Chemische Verbindungen getrennt durch das Lösungsvermögen,

710. Auch beim Festwerden einer flüssigen chemischen Verbindung kann eine chemische Zerlegung Statt finden; die Anziehung der einzelnen Theile (Cohäsionskraft) des einen Bestandtheils gegen einander kann dabei so vermehrt werden, daß sie die schwache chemische Verwandtschaftskraft desselben zu dem anderen Bestandtheil überwindet. Dieser seltene Fall scheint bei der Bildung des grauen Roheisens vorzukommen; es soll daher

durch Krystallisationskraft,

sein Krystallwasser abgeben. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt unter einem Druck von 28 Zoll sein letztes Atom Wasser bei 221° ab, wobei Wasserdampf einer Quecksilbersäule von 633 Zoll das Gleichgewicht hält. Das Quecksilberoxyd giebt seinen Sauerstoff bei ungefähr 400° ab, das Quecksilber übt also bei dieser Temperatur eine so große Anziehungskraft aus, daß der Sauerstoff nicht gasförmigen Zustand annehmen kann. Nehmen wir die Dichtigkeit des Sauerstoffs im Quecksilberoxyde gleich der des Wassers an, so würde die Kraft, welche nothwendig ist, den luftförmigen Sauerstoff bei der Temperatur, bei welcher das Quecksilberoxyd zersetzt wird, bis zu dieser Dichtigkeit zusammenzudrücken, ungefähr gleich dem Druck von 1700 Atmosphären oder einer Quecksilbersäule von 47600 Zoll Höhe oder von 24225 Pfund auf den Quadratzoll sein, vorausgesetzt, daß das Sauerstoffgas unter diesem Druck bei dieser Temperatur nicht flüssig wird.

Die bei
chemischen
Verbindungen

frei
werdende
Wärme
kann

als
Maafs der
chemischen
Verwandtschaftskraft
dienen.

712. Leitet man zu erhitztem porösen Kupfer Sauerstoffgas, so verbindet es sich damit unter Entwicklung von so viel Wärme, daß Glühhitze entsteht; leitet man zu erhitztem Kupferoxyd Wasserstoffgas, so verbindet dieses sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds unter denselben Erscheinungen, und versetzt man Wasser mit Kalium, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Kalium und Wärme und Lichtentwicklung findet Statt. Die Summe der Wärme, welche frei wird, wenn der Sauerstoff mit dem Kupfer, der Sauerstoff des Kupferoxyds mit dem Wasserstoff und der des gebildeten Wassers sich mit dem Kalium verbindet, beträgt, wie man es für andere Fälle leichter zeigen kann, so viel als durch die directe Verbindung des Kaliums mit dem Sauerstoff gebildet wird. Hieraus würde folgen, daß, je größer die chemische Verwandtschaft ist, um so viel mehr Wärme bei der Verbindung entwickelt werde und daß die Wärme als Maafs für die chemische Verwandtschaftskraft dienen könne. Bei der Verbrennung (Oxydation)

dation) einfacher Körper zeigen die gewöhnlichsten Erscheinungen, daß die Wärmeentwicklung mit der Verwandtschaft zusammenhängt. Dieselbe Sauerstoffmenge, die mit Kohle, Wasserstoff oder Eisen eine so hohe Temperatur erzeugt, vereinigt sich mit Stickstoffoxyd unter einer Wärmeentwicklung von wenigen Graden. Ueber die Quantität Wärme, welche bei Verbindung einfacher Körper mit Sauerstoff frei wird, sind nur folgende wenige hierher gehörende Beobachtungen vorhanden, aus denen schon hervorgeht, daß die Quantität der frei werdenden Wärme mit der Größe der chemischen Verwandtschaft zunimmt. Verbindet sich 1 Gewichtstheil Sauerstoff mit

Quantität
der
entwickelten
Wärme
bei
Verbindung
einfacher
Körper,

Zink zu Zinkoxyd, so entwickeln sich	5290	Wärmeeinh.,
Wasserstoff zu Wasser, - - -	4350	-
Kobalt zu Kobaltoxyd, - - -	3995	-
Nickel zu Nickeloxyd, - - -	3723	-
Schwefel zu schweflichter Säure,	2571	-
Kupfer zu Kupferoxyd, - - -	2512	-

Bei der Kohle weiß man wohl, wie viel Wärme sie giebt, wenn sie sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure, aber nicht, wie viel, wenn sie sich damit zu Kohlenoxydgas verbindet, und bei der letzten Verbindung sind die Wärmeeinheiten unstreitig größer als die oben angeführten, denn reines Kohlenoxydgas entwickelt nicht viel Wärme bei seinem Verbrennen, so wie überhaupt der Sauerstoff, welcher mit einer Oxydationsstufe sich verbindet, um eine höhere zu bilden, weniger Wärme entwickelt als bei Bildung der ersten frei wird; auch ist dieser Sauerstoff alsdann durch eine geringere Verwandtschaftskraft gebunden.

Bei den Verbindungen der Basen mit Säuren hat man gleichfalls gefunden, daß, je größer die chemische Verwandtschaft, auch um so größer die frei werdende Wärme ist; so hat man gefunden, daß wenn man Kupferoxyd, Zinkoxyd und Magnesia in dem Verhältniß nimmt, wie

bei Verbindung zusammengesetzter Körper.

sie sich mit Säuren verbinden und sie zu sehr verdünnter Schwefelsäure, die im Ueberschuß angewendet wird, hinzusetzt, eine gewisse Menge Wasser beim Zusatz von Kupferoxyd, um $1^{\circ},37$, von Zinkoxyd um $2^{\circ},21$ und von Magnesia um $8^{\circ},41$ erwärmt wird. Diese Bestimmung kann man in einem geräumigen Platintiegel machen, in welchen man 100 Gramm. Wasser gießt, und den man, um das Erkalten durch die Luft zu verhindern, in ein mit Werg gefülltes Glas stellt; das Gewicht des Tiegels und des Spatels zum Umrühren bestimmt man und bringt es für die Wärmebestimmung als Wasser in Rechnung, welches auch mit dem Theil des Thermometers, welcher in die Flüssigkeit eingetaucht wird und mit den Substanzen, deren Wärmeentwicklung man bestimmt, geschehen muß; sind es Flüssigkeiten, so bringt man sie in Glaskugeln hinein, feste Substanzen müssen sehr fein gepulvert hineingeschüttet werden, damit sie sich schnell verbinden.

Wie wird die Wärmeentwicklung bestimmt?

Wie wird die Wärmemenge angegeben?

Die Temperaturzunahme betrug bei den bisherigen Versuchen oft nur $1\frac{1}{2}$ — 5° , selten 10° und etwas mehr. Am zweckmäßigsten ist es, die Wärmemenge nach den atomistischen Verhältnissen anzugeben; man hat z. B. durch den Versuch gefunden, daß ein Gewichtstheil wasserfreie Schwefelsäure, wenn sie sich mit einem Atom Wasser verbindet, 280,7 Theile Wasser um 1° erwärmt. Das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure zu einem Atom Wasser verhält sich wie 501,17 : 112,5; also die Wärme, welche frei wird, wenn 1 Atom Schwefelsäure, S , sich mit 1 Atom

Wasser, H , verbindet, erwärmt 2205 $\left(\frac{280,7 \cdot 501,17}{112,5}\right)$

Atomistische Wärmeeinheiten.

Atome Wasser um 1° ; diese Zahlen kann man atomistische Wärmeeinheiten nennen. Es betragen nach den bisherigen Versuchen die atomistischen Wärmeeinheiten, wenn sich verbindet

1O mit 1Zn zu Zn : 4702

1O - 2H - H : 3866

1O - 1Co - Co : 3551

1O	mit	1Ni	zu	Ni	:	3409
2O	-	1S	-	S	:	2285
1O	-	1Cu	-	Cu	:	2234
1S	-	1H	-	H ⁺ S	:	1250
H ⁺ S	-	1H	-	H ⁺ S	:	424
1S	mit	NH ⁺ H	in	Wassergelöst	zu	NH ⁺ H ⁺ S : 3914
1S	-	K	-	-	-	K ⁺ S : 3928
1S	-	Na	-	-	-	Na ⁺ S + 10H : 3962
1S	mit	CaH	zu	Ca ⁺ S + 2H	:	4113
Ca ⁺ S	-	2H	-	Ca ⁺ S + 2H	:	168
1H	-	1Ca	-	CaH	:	726
1S	-	Ca	-	Ca ⁺ S	:	4671

Bei der Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit Kali, Natron oder Ammoniak, wenn diese sich mit der größten Menge Wasser verbunden haben, entwickelt sich nahe dieselbe Wärmemenge, woraus man jedoch nicht schliessen darf, dafs auch die wasserfreien Basen dieselbe Wärmemenge geben, wenn sie sich mit Säuren verbinden, denn bei der Verbindung der Basen mit Wasser kann eine ungleiche Wärmequantität frei geworden sein, welche wieder an das sich ausscheidende Wasser abgegeben werden mufs. Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, $MgS + 7H$, mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, NH^+HS , so findet keine bemerkbare Wärmeentwicklung Statt, obgleich ein Doppelsalz, $MgS + NH^+HS + 6H$, gebildet wird; aber auch in diesem Fall wird chemisch gebundenes Wasser ausgeschieden. Es steht zu hoffen, dafs, da sehr ausgezeichnete Naturforscher sich jetzt mit diesen Untersuchungen beschäftigen, bald, was noch dunkel ist, aufgeklärt werden wird.

Sollte es sich zeigen, dafs die Wärmeentwicklung ein genaues Maafs für die chemische Verwandtschaftskraft ist, so kann man aus der Wärme, welche sich bei

Die
chemische
Verwandtschaftskraft,

in Höhen
einer Queck-
silbersäule
aus der
Wärmeent-
wicklung
berechnet.

der Verbindung des Wassers mit der schwefelsauren Kalkerde, dem schwefelsauren Kupferoxyd und andern Salzen entwickelt, bestimmen, welchem Druck, angegeben entweder in Pfunden auf den Quadratzoll oder in Längen einer Quecksilbersäule, eine atomistische Wärmeinheit entspricht. Die Verwandtschaftskraft der schwefelsauren Kalkerde zum Wasser ist gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 35 Zoll (420 Lin.), und die Wärme, welche bei der Verbindung desselben mit Wasser frei wird, beträgt 168 atomistische Einheiten; 1 atomistische Wärmeinheit ist also = 2,5 Lin. Quecksilbersäule.

Zerlegung
chemischer
Verbindungen
durch
Elektricität,

713. Setzt man chemische Verbindungen der Einwirkung der getrennten Elektricität aus, so werden selbst die stärksten Verwandtschaften dadurch aufgehoben und die Verbindungen zerlegt, und da die chemische Verwandtschaftskraft eine anziehende ist, so wird vermöge dieser Einwirkung den Bestandtheilen eine zurückstofsende Kraft mitgetheilt. Die Lehre von dem Zusammenhange der elektrischen Erscheinungen mit den chemischen ist von grossem Umfange und läfst sich, ohne ungründlich und undeutlich zu werden, nicht von dem übrigen Theile der Elektricitätslehre trennen, so dafs sie erst im physikalischen Theile dieses Lehrbuchs abgehandelt werden wird.

durch Licht.

714. Einige wenige chemische Verbindungen, wie die des Chlors mit Silber und die des Sauerstoffs mit einigen edlen Metallen werden durch das Licht zerlegt. Die interessanteste Zerlegung durch das Licht findet in der organischen Natur Statt, indem vermittelt der Chlorophyllkugeln die Kohlensäure und das Wasser zersetzt werden; es ist eins der wichtigsten Probleme der Chemiker, diese Zersetzung ohne Mitwirkung der organischen Natur hervorzubringen, dessen Lösung aber bisher ohne alle Hoffnung auf Erfolg versucht worden ist.

Selbst bei
unmittelbarer
Berührung
der Atome
in chemischen

715. Es giebt eine grosse Anzahl von Verbindungen, die gleich zusammengesetzt, in welchen die Elemente aber auf eine verschiedene Weise mit einander verbunden sind. So haben wir eine grosse Anzahl von

Kohlenwasserstoffen, die 2H auf 1C enthalten und die sich dadurch von einander unterscheiden, das 1 At. des einen aus $2C_4H$, des andern aus $4C_8H$, des dritten aus $16C_{32}H$, des vierten aus $10C_{20}H$ u. s. w. besteht. Die Ursache der Gruppierung und Verbindung dieser Atome ist in den Substanzen zu suchen, aus welchen sie entstanden sind und diese sind wiederum durch Vermittelung der Lebenskraft und Contactsubstanzen gebildet. Haben diese Atome sich einmal gebildet, so haben sie eine gewisse Beständigkeit, so das nur unter ganz besondern Umständen der eine Kohlenwasserstoff in den andern übergeht. Ein aufklärendes Beispiel für diese Gruppen sind der Alkohol und Holzäther, welche nicht allein dieselbe procentische Zusammensetzung haben, sondern bei denen auch im gasförmigen Zustande dieselbe Anzahl Elementar-Atome enthalten ist. Aus der Bildung beider Substanzen sieht man aber, das 1 Maafs Alkoholgas, $1C_3H\frac{1}{2}O$, aus 1 M. Aetheringas, $1C_2H$, und 1 M. Wassergas, $1H\frac{1}{2}O$, 1 M. Holzäthergas, $1C_3H\frac{1}{2}O$, aus 2 M. Holzätheringas, $2\cdot\frac{1}{2}C_1H$, und 1 M. Wassergas, $1H\frac{1}{2}O$, besteht. Obgleich die Elementar-Atome in sehr naher Berührung sind, so ändert sich die eine Substanz doch nicht in die andere um, der überwiegenden chemischen Verwandtschaft folgend. Bei unorganischen Verbindungen kommt der Fall häufig vor, das dieselben Elemente sich zu innigern vereinigen können. Wenn man den Gadolinit, ein Mineral, in einem verschlossenen Rohre so erhitzt, das weder die Luft Zutritt hat, noch eine Gasart entweichen kann, so bemerkt man, wenn man eine gewisse Temperatur erreicht hat, eine Entwicklung von Wärme und Licht, so das das ganze Mineral verglimmt. An Gewicht hat es weder ab- noch zugenommen; es war vorher durch Salzsäure zersetzbar, nach dem Verglimmen nicht mehr. Auf dieselbe Weise verhalten sich verschiedene antimonsaure Salze, z. B. das Kupferoxydsalz; auch das Eisenoxyd zeigt dasselbe Verglimmen und wird dadurch in Säuren viel

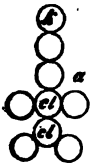
Verbindungen ist oft die überwiegende Verwandtschaft zu Bildung neuer Verbindungen nicht wirksam;

sie wird es durch erhöhte Temperatur,

schwerer löslich. Setzt man zu einer Lösung von kiesel-saurem Kali oder Natron eine Alaunlösung, so erhält man eine kiesel-saure Verbindung als Niederschlag, indem in der Flüssigkeit schwefel-saures Kali oder Natron zurückbleiben. Dieser Niederschlag läßt sich durch die gewöhnlichen Säuren, z. B. Salpetersäure, leicht zersetzen, erhitzt man ihn aber bis zum Schmelzen, so wird er durch die stärksten Säuren, z. B. Schwefel-säure, nicht angegriffen. Dieselben Elemente können also lose und innigere Verbindungen eingehen. So können im Allgemeinen Substanzen aus Elementen bestehen, die, wenn die über-wiegende chemische Verwandtschaft einzelner Elemente derselben thätig werden könnte, in ganz andere Verbindungen zerfallen würden. Pikrinsal-petersäure und ihre Salze und viele Verbindungen, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasser-stoffarten gebildet werden, zersetzen sich bei erhöhter Temperatur unter Explosion und Lichtentwicklung, indem die über-wiegende Verwandtschaft des Sauerstoffs der Salpe-tersäure zum Kohlenstoff und Wasserstoff wirksam werden kann. Knallsaures Silberoxyd, unbedeutend erhitzt, zer-legt sich unter starker Lichtentwicklung in Silber, Kohlen-ox-yd-gas und Stickstoffgas, indem die Verwandtschaft des Sau-er-stoffs zum Kohlenstoff, welche die Summe der Verwandt-schaft der übrigen über-wiegt, thätig werden konnte. Chlors-aur-es Silberoxyd zerlegt sich unter starker Lichtentwicke-lung und Explosion in Chlorsilber und Sauerstoff: offenbar ist die Verwandtschaft des Chlors zum Silber viel grö-ßer wie die des Sauerstoffs zum Silber und zum Chlor und die der Chlorsäure zum Silberoxyd; denn nicht al-lein entweicht ein gasförmiger Körper, der viel Wärme absor-birt, sondern es erhitzt sich dabei das gebildete Chlorsilber noch zur starken Rothglüh-hitze. Wir sind berechtigt anzunehmen, daß durch die Lage der Atome das Chlor verhindert ist, sich mit dem Silber zu ver-binden und diese Lage kann durch die Wärme verän-dert werden, so wie es auch durch eine Contactsub-

durch
Contactsub-

stanz geschehen kann, wofür die Zersetzung des chlorsauren Kali's mittelst Metalloxyde der beste Beweis ist. Stellt man in ein Metallbad ein Rohr mit chlorsaurem Kali und Kupferoxyd und ein anderes mit bloßen chlorsaurem Kali und versieht beide mit einem Entbindungsrohr, so wird bei einer gewissen Temperatur das chlorsaure Kali durch das Kupferoxyd vollständig zersetzt, während bei derselben Temperatur das bloße chlorsaure Kali keine Spur Sauerstoff entwickelt; mengt man dagegen das chlorsaure Kali mit Kieselsäure, so verhält es sich beim Erhitzen wie bloßes chlorsaures Kali. Die



Wirkung des Kupferoxyds kann man sich durch die beigefügte Atomengruppe versinnlichen. Bei *a* liege ein Theilchen Kupferoxyd, welches auf das Chlor und das Kali eine andere Anziehung ausübt als auf die Sauerstoffatome, so wird das Kalium und Chlor in eine solche Lage

kommen, daß ihre Anziehung nicht mehr durch die dazwischen liegenden Sauerstoffatome gehindert wird.

Daß ferner die relative Lage der Atome durch eine Substanz verändert werden kann, zeigt am klarsten die Weinsäure in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht, die, je nachdem sie mit Wasser, einem Alkali, arsenichter Säure oder Antimonoxyd verbunden ist, ein verschiedenes Drehungsvermögen auf die Polarisations-ebene ausübt, welches, wie man aus dem optischen Verhalten und der Krystallform des Quarzes weiß, von der Anordnung der Atome abhängig ist.

Die Zersetzung des oxydirten Wassers durch Mangansuperoxyd und andere Metalloxyde, durch Platin und andere Substanzen rührt unstreitig ebenfalls von der Anziehung des zersetzenden Körpers auf die Atome des Wasserstoffsuperoxyds her und da die Wärmeerzeugung, welche dabei Statt findet, zeigt, daß 1 At. Sauerstoff mit den 2 At. Wasserstoff sich zu einer innigeren

Verbindung vereinige, also die Verwandtschaft der beiden At. Wasserstoff zu dem einen Sauerstoff, um Wasser, gröfser als zu den beiden andern, um Wasserstoff-superoxyd zu bilden, ist; so wird eine geringe Veränderung in der Lage der Theile, die durch den zersetzenden Körper (Contactsubstanz) hervorgebracht wird, die Trennung des Sauerstoffs bewirken. Ist diese Substanz Silberoxyd, so kann dieses, da es die Wärme vom zersetzten Wasserstoffsuperoxyd zuerst erhält, dadurch zersetzt werden, weil es damit in unmittelbarer Berührung sein mußte. Ebenso wirken bei der Zersetzung der unterchlorichtsauen Salze in Chlormetalle und Sauerstoff das Mangansuperoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Auf dieselbe Weise wird die Umänderung der Stärke in Stärkezucker, des Rohrzuckers in Fruchtzucker, das Zerfallen des Fruchtzuckers und Stärkezuckers in Kohlensäure und Alkohol durch Contactsubstanzen bewirkt, und besonders bei diesem Prozeß zeigt die starke Wärmeentwicklung, welche fast so viel beträgt, als wenn die dabei entstehende Kohlensäure durch Verbrennung von Kohle sich gebildet hätte, dafs die Zerlegung durch eine überwiegende Verwandtschaft der Elemente des Zuckers, um Kohlensäure und Alkohol zu bilden, bewirkt worden ist; wozu eine Veränderung der Lage der Theile durch eine Contactsubstanz als hinreichend angesehen werden darf. Ueberhaupt sind es bei der Zersetzung und Bildung der chemischen Verbindungen im thierischen Organismus, beim Keimen und bei der Entwicklung der verschiedenen Theile der Pflanzen, bei der Verdauung und den Veränderungen der assimilirten Substanzen hauptsächlich Contactsubstanzen, welche bei einer in enge Grenzen eingeschlossenen Temperatur wirksam sind, und es ist die Lehre von der Bildung und Zersetzung durch Contact eine der Grundlagen für die eigentliche organische Chemie.

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 Hilfsmittel der chemischen Zerlegung sind, welches für viele chemische Verbindungen eben so wichtig werden kann, wie die Elektrizität es geworden ist. Mit Recht hat man daher dieser Art der Zerlegung einen eigenen Namen gegeben, und sie Katalysis genannt; und so wie man sagt, daß eine chemische Verbindung durch Verdunstungskraft oder Lösungsvermögen zerlegt wird, so spricht man mit Recht von einer katalytischen Kraft, worunter nicht eine besondere der Materie eigenthümliche Kraft verstanden wird, sondern nur eine besondere Wirkungsweise der bekannten Anziehungskraft auf kleine Entfernungen oder derjenigen Anziehungskraft, welche wirksam ist, ehe die chemische Verwandtschaftskraft thätig ist.

716. 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.

Eine Substanz verbindet sich direct mit der andern: Chlor mit Phosphor, Kohle mit Sauerstoff, Säuren mit Basen. Eine Substanz entzieht einer chemischen Verbindung den einen Bestandtheil, indem der andere frei wird: Wasserstoff dem Kupferoxyd Sauerstoff, Wasser bildet sich und Kupfer wird frei; Eisen dem Chlorwasserstoff

Was wird unter Katalysis und katalytischer Kraft verstanden?

Chemische Verbindungen werden und sind gebildet:

durch die Naturforscher,

in Pflanzen und Thieren,

in der unorganisirten Natur,

durch directe Verbindung,

durch Zersetzung von Verbindungen,

wobei ein Körper aus-
geschieden
und frei wird
oder
auch eine
Verbindung
eingeht.
Doppelte
Wahlver-
wandschaft.

Chlor, Eisenchlorür bildet sich und Wasserstoff wird frei. Oder der ausgeschiedene Bestandtheil geht auch eine Verbindung ein: ein Schwefelmetall verbindet sich mit Sauerstoff zu schweflichter Säure und einem Oxyde. Zwei einfache Substanzen wirken zugleich auf eine zusammengesetzte und bilden zwei neue Verbindungen: Chlor über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle geleitet verbindet sich mit dem Metall der Thonorde und die Kohle mit dem Sauerstoff derselben zu Kohlenoxydgas. Zwei Verbindungen tauschen ihre Bestandtheile gegen einander aus: Chlorwasserstoff und Quecksilberoxyd geben Quecksilberchlorid und Wasser; schwefelsaures Kali und salpetersaure Baryterde geben schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Kali.

Bei diesen und noch einigen andern weniger häufig vorkommenden Fällen ist die Summe der Verwandtschaften der gebildeten Verbindungen die gröfsere, wenn dabei keine der chemischen Verwandtschaftskraft entgegenwirkende Kräfte thätig sind, wie Unlöslichkeit und Löslichkeit im Wasser, die Verdunstungskraft und andere schon erwähnte Kräfte. Bei überwiegender chemischer Verwandtschaft wird auch Wärme frei, die aber, wenn z. B. ein kohlen-saures Salz durch eine stärkere Säure zerlegt wird, durch das Thermometer nicht angezeigt wird, weil die Kohlensäure, um luftförmigen Zustand anzunehmen, Wärme verschluckt.

Reihfolge
mehrerer
Substanzen
in Bezug
auf ihre Ver-
wandschaft.

717. Für die einfachen so wie für die zusammengesetzten Körper kann man diejenigen, womit sie sich verbinden, nach ihrer Verwandtschaft in Reihen zusammenstellen; für den Sauerstoff würde man etwa folgende Reihe erhalten:

Chlor, Brom, Gold, Silber, Quecksilber, Arsenik, Kupfer, Schwefel, Blei, Phosphor, Zinn, Cadmium, Eisen, Zink, Wasserstoff, Kohlenoxydgas, Mangau, Kohle, Kiesel, Aluminium, Magnesium, Calcium, Barium, Natrium, Kalium.

Zu jedem nächstfolgenden Körper in der Reihe hat der Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft, also für das Kalium die grösste. Bei einer hohen Temperatur ist die Reihenfolge etwas verschieden, indem die Verwandtschaft zur Kohle alsdann die grösste ist. Für die übrigen Substanzen gilt diese Reihe auch nur im Allgemeinen; denn während für Chlor der Sauerstoff der erste Körper der Reihe ist, ist er für den Schwefel zwischen Kupfer und Blei zu stellen.

Für die Schwefelsäure würden die Basen folgende Reihe bilden:

Wasser, Eisenoxyd, Thonerde, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Ammoniakhydrat, Bleioxyd, Magnesia, Kalkerde, Natron, Kali, Baryterde;

und für das Kali die Säuren diese Reihenfolge:

Kohlensäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure.

Bei der Verwandtschaft der Säuren und Basen wirken besonders andere die chemische Verwandtschaft vermindernde Kräfte ein. So fällt Kali die Baryterde aus mehreren leichtlöslichen Salzen, die Baryterde dagegen verbindet sich mit der Schwefelsäure des schwefelsauren Kali's; Essigsäure entzieht der Salpetersäure das Quecksilberoxyd, weil eine unlösliche Verbindung ausgeschieden wird, die Cohäsionskraft und das Lösungsvermögen also hebe eine gewisse Grösse der chemischen Verwandtschaftskraft auf. Schwefelsäure zerlegt das oxalsaure Bleioxyd und die Oxalsäure verbindet sich mit der Kalkerde des in Wasser aufgelösten schwefelsauren Kalks. Für Säuren und Basen gelten also auch solche Reihen nur im Allgemeinen; wo daher diese Verwandtschaftsverhältnisse von Wichtigkeit sind, da müssen sie bei den einzelnen Substanzen noch besonders erwähnt werden.

718. In der gebildeten chemischen Verbindung sind die darin enthaltenen Substanzen stets nach einem bestimmten Verhältnisse vereinigt, und so innig, dass man mit dem besten Mikroskope, oder mit irgend einem an-

Charactere
einer
chemischen
Verbindung.

den 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, ist schon früher (s. §. 709 u. 711.) 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 andern Substanzen zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigt (unterschweflichte Säure). Von den krystallisirten Verbindungen sind nur die zusammenkrystallisirten isomorphen Substanzen (Substanzen von gleicher Krystallform) keine chemischen Verbindungen, aber diese sind auch nicht nach einem bestimmten Verhältnisse unter einander verbunden. Nur Substanzen verschiedener Natur vereinigen sich zu solchen Verbindungen. Chemische Verwandtschaft nennen wir die Kraft, wodurch solche Verbindungen gebildet werden.

Die verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen.

Ein einfacher Körper verbindet sich mit einem andern.

719. 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 andern 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 Substanzen, besonders das Cyan, liefern eine große Anzahl von Verbindungen. Die Verbindung des Chlors und Broms mit Wasser, des Jods mit Amylon, sind ganz einzeln stehende Fälle.

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 gleichmäÙig mit einander verbunden sind. Viele Beispiele sind schon früher angeführt worden, aus welchen hervorgeht, daß 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 läÙt sich, mit Kalkerde erhitzt (s. oben p. 148), 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, daß 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.

Vereinigen
sich 3 und 4
einfache Kör-
per mit
einander?

720. Ein einfacher Körper verbindet sich, wenige sel-

Chemische
Verbindungen
erster
Ordnung,

tene Fälle ausgenommen, wovon einige angeführt sind, 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.

zweiter
Ordnung,

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.

dritter
Ordnung,

Verbindungen dritter Ordnung kann man die Verbindungen der zweiten 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, z. B. der Gyps, welcher aus schwefelsaurer Kalkerde mit Wasser besteht, selten mit anderen Verbindungen. Die Verbindung von Cyansilber mit salpetersaurem Silberoxyd 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.

721. Die Benennungen Salz, Basis und Säure rühren aus einer älteren Periode der Wissenschaft her; es ist bei den Sauerstoffverbindungen vorläufig angedeutet, was man darunter versteht. Mit der Entdeckung der Wasserstoffsäuren 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.

722. 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 stets auf 100 Th. Blei 7,725 Th. Sauerstoff. Die verschiedenen Verhältnisse, in denen sich die Körper verbinden, und wie man sie erhält, können nur bei den Körpern selbst angeführt werden. Der Sauerstoff und das Wasser vereinigen sich mehr als die übrigen Körper in mannigfaltigen Verhältnissen mit anderen Substanzen; so vereinigt sich mit dem Mangan der Sauerstoff in fünf Verhältnissen, das Chlor aber nur in zwei. Säuren vereinigen sich mit Basen in der Regel nur in einem, Verbindungen

Chemische
Verbindungen
finden nur in
bestimmten
Verhältnissen
Statt.

in mehreren Verhältnissen sind sehr selten; die Chromsäure vereinigt sich mit der Kalkerde in einem, mit dem Kali in drei verschiedenen Verhältnissen. Unter den Doppelsalzen kennt man nur bei den Mineralien verschiedene Verhältnisse, in welchen dieselben Salze sich verbinden.

Verbindung
der Körper
dem Maasse
nach.

723. Bei den Substanzen, deren specifisches Gewicht man im gasförmigen Zustande bestimmen kann, läßt sich die Zusammensetzung und das Gesetz, wonach diese Statt findet, dem Maasse und dem Gewichte nach angeben. Zuweilen kann man auch das Verhältniß angeben, in welchem im gasförmigen Zustande der Raum, den 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:

	Maass.		Maass.		Maass.
Verbindungen	1 Stickstoffgas	mit	1 Sauerstoffgas	zu	2 Stickstoffoxydgas
gasförmiger	1 Chlorgas	-	1 Wasserstoffgas	-	2 Chlorwasserstoffgas
Körper dem	1 Bromgas	-	1 -	-	2 Bromwasserstoffgas
Maasse nach.	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 salpetrichem Salpetersäuregas.
	1 Stickstoffgas	mit	3 Wasserstoffgas	zu	2 Ammoniakgas,
	1 Arsenikgas,	mit	3 Sauerstoffgas	zu	1 arsenichtsauerm Gas.
	1 Schwefelgas	-	3 Chlorgas	-	3 Chlorschwefelgas.
	1 Schwefelgas	mit	6 Sauerstoffgas	zu	6 schwefelichtsauerm Gas
	1 -	-	6 Wasserstoffgas	-	6 Schwefelwasserstoffgas.

1 Phos-

Maass.		Maass.		Maass.
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 einnimmt, in einem einfachen Verhältnisse zu dem Raum steht, welchen die Gase vorher einnahmen; 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 4 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, daß sie sich auf alle Verbindungen der angeführten Substanzen anwenden läßt, theils dadurch, daß unsere Versuche über das Verhältniß zwischen dem Raum, welchen die Körper, wenn sie gasförmig werden, einnehmen, und der Wärme, welche dabei gebunden wird, diese Be-

trachtungsweise 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. ob. p. 318. §. 404), 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.

Aufser den angeführten Verhältnissen, kennt man noch folgende, bei denen aber das spezifische 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 andern Reihe kennt man das spezifische Gewicht der Verbindung und das einer von den darin enthaltenen Substanzen; so enthält:

1	M. Chlorzinngas, Chlortitangas oder Chlorkieselgas	2	M. Chlor.
1	- Antimonchlorürgas oder Chlorborgas	1½	-

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.

Bei Verbindung fester oder tropfbar-flüssiger Körper unter einander findet kein

724. Bei der Verbindung tropfbar-flüssiger und fester Körper unter einander findet weder bei den sich verbindenden Substanzen noch bei der gebildeten Verbindung ein einfaches Maafsverhältniß Statt, gewöhnlich eine Zusammenziehung, sehr selten eine Ausdehnung und wohl

nie keine Volumveränderung; Schwefel, dessen spec. Gew. 2,0 und Kohle, deren spec. Gew. als Diamant 3,5 oder als Graphit 2,2 beträgt, verbinden sich zu Schwefelkohstoff, dessen spec. Gew. 1,27 ist; 1 Maafs fester Kohlenstoff demnach mit 9,5 M. festen Schwefel zu 17,8 M. Schwefelkohlenstoff; bei dieser Verbindung hat also eine starke Ausdehnung Statt gefunden. Chlor, dessen spec. Gew. 1,33 und Kalium, dessen spec. Gew. 0,87 beträgt, verbinden sich zu Chlorkalium von 1,915 spec. Gew., also 1 M. festes Kalium mit 0,591 M. flüssigem Chlor zu 0,543 M. Chlorkalium; bei der Verbindung hat also eine starke Zusammenziehung Statt gefunden. Bei der Verbindung des Jods mit Kalium und einigen andern Metallen, so wie bei der des Schwefels mit mehreren Metallen findet eine schwache Ausdehnung, bei Verbindung des Schwefels mit andern eine schwache Zusammenziehung Statt und bei Verbindung vieler Salze unter einander nur eine höchst unbedeutende Volumenänderung. Selbst bei Körpern von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Krystallform, wie beim Schwefelkies und Strahlkies, beim Arragonit und Kalkspath, ist das spec. Gew. verschieden, und zwar bei denen, die im regulären System krystallisiren, stets etwas höher; aber auch aus der Anordnung der Atome, wodurch die Krystallform bedingt ist, lassen sich die Differenzen nicht erklären, denn bei isomorphen Körpern, z. B. bei der kohlen-sauren Magnesia und kohlen-sauren Kalkerde müßten sich die spec. Gew. wie die Atomgew. verhalten, also da der Kalkspath ein spec. Gew. von 2,712 hat, so müßte das der kohlen-sauren Magnesia 2,31 betragen, es beträgt aber 3,01.

einfaches
Maafsverhältniß
Statt.

725. 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

Verbindung
der Körper
dem Gewichte
nach.

einfachen Verhältnisse so nahe Zusammensetzung, daß man es für diese, ohne Fehler von Einfluß zu begehen, annehmen darf; 100 Th. Sauerstoff verbinden sich nach dem Mittel von einer Reihe sehr genauer Versuche mit 12,48, von einer andern mit 12,515 und einer andern mit 12,516 Wasserstoff; nimmt man 12,5 an, so ist das Verhältniß des Sauerstoffs zum Wasserstoff wie 8 : 1. Bei andern Verbindungen, z. B. dem Bleioxyde und andern Metalloxyden, deren Zusammensetzung man sehr genau ermitteln kann, ist man nicht im Stande, dem Gewichte nach ein einfaches Verhältniß nachzuweisen.

Warum kein
einfaches Ge-
wichtsverhält-
niß bei der
Verbindung
einfacher Kör-
per Statt fin-
det, weiß man
noch nicht.

726. 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 zeigen, daß das Suchen nach diesem Grunde nicht außerhalb des Gebiets des Naturforschers liege. Die Gewichtsbestimmungen, welche wir machen, beruhen auf der Anziehung, welche zwischen der Masse der Erde und zwischen den Gewichten der abzuwägenden Substanzen Statt findet; also wenn die Gewichte z. B. aus Blei bestehen, und die abzuwägende Substanz Schwefel wäre, auf der anziehenden Kraft der Erde zum Blei, und der Erde zum Schwefel. Würden wir aber, statt auf der Erde, die Wägung auf einem Weltkörper vornehmen, welcher z. B. aus Platin bestände, so würde nun die Anziehung des Platins zum Blei und zum Schwefel das Gewichtsverhältniß beider bestimmen. Wenn also das Platin 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 Substan-

zen 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 Platinmasse oberhalb, und bei einer zweiten Wägung unterhalb der Wage anbringen, daß die Anziehung des Platins 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 Platin, benutzen, indem man um 12 Uhr Mittags und 12 Uhr Mitternachts die Wägung anstellt. Ist z. B. die Anziehung 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 Platin 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 andern Grund zur Erklärung der zusammengesetzten Verhältnisse bei den Verbindungen der Körper dem Gewichte nach aufzusuchen haben.

Berechnung einer Chlor-, Brom- u. s. w. Verbindung aus der Sauerstoffverbindung. 727. Aus der Verbindung der Körper dem Maasse nach und aus den vielen Beispielen von Zersetzungen, welche früher angeführt sind, folgt, dafs, wenn man einige wenige Verbindungen genau untersucht hat, man die Zusammensetzung einer grossen Anzahl anderer Verbindungen, welche man vermittelt der untersuchten 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, dafs, indem der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden, das ausgeschiedene Metall und die ausgeschiedene Substanz, welche mit dem Wasserstoff verbunden war, sich vereinigen; würde auch nur eine sehr kleine Menge des Metalls oder der andern 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 12,5 Th. Wasserstoff zu Wasser, und 12,5 Th. Wasserstoff verbinden sich mit 442,65 Th. Chlor zu Chlorwasserstoff, und mit 201,17 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 442,65 Th. Chlor oder 201,17 Th. Schwefel mit dem Metall des Oxyds verbinden.

Berechnung der Sauerstoffverbindung aus der Chlor-, Brom- u. s. w. Verbindung. 728. 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 Zusam-

mensetzung 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.

729. 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 andern Metallen und Salzen, welche andere

Bestimmung
der Zusam-
mensetzung
der Salze,

vermittelt
Ausfällen eines
Metalls durch
ein anderes,

Säuren enthalten, stets mit denselben Erfolgen anstellen, woraus also folgt, dafs, da das eine Metall nur in die Stelle des anderen tritt, das Verhältnifs 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. 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.

durch
Zersetzung
vermittelt
eines
Chlormetalls,

eines Salzes. 730. 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 Ver-

hältnifs auch bei dem neutralen salpetersauren Natron Statt finden mufs.

731. 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, neutrale 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 Verhältnifs wie 5 : 1. Saure Salze nennt man solche, welche mehr Säure, basische, welche mehr Basis enthalten, als zu diesem Verhältnisse nothwendig ist. Diese Salze kommen sehr selten vor; was man früher dafür ansah, sind Doppelsalze, welche aus dem neutralen Salze und einer Verbindung des Wassers mit der Säure oder mit der Basis bestehen. Die Zusammensetzung der sauren und basischen Salze kann man nur durch Versuche, bei denen man Abwägungen machen mufs, ermitteln. Auch bei diesen hat man stets ein bestimmtes Verhältnifs gefunden; in den sauren ist gewöhnlich mit derselben Quantität Basis doppelt so viel Säure, und in den basischen mit derselben Menge Säure doppelt oder dreimal 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

Was ist ein
neutrales Salz?

ein saures,
ein basisches?

732. 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 an-

Verhältniszahlen für die
Verbindung
der Körper,
Atomen-
gewichte.

nimmt, und darnach die Verhältniszahlen 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:

Unzerlegte Körper.	Chemische Zeichen.	O = 100.	Unzerlegte Körper.	Chemische Zeichen.	O = 100.
Sauerstoff	O	100	Mangan . .	Mn	345,89
Wasserstoff	H	6,25		Mn	691,78
	H	12,5	Eisen . . .	Fe	339,21
Stickstoff .	N	87,90		Fe	678,42
	N	175,80	Nickel. . .	Ni	369,68
Schwefel .	S	201,16	Kobalt . .	Co	368,99
Selen . . .	Se	494,58	Zink	Zn	403,23
Phosphor .	P	196,14	Cadmium .	Cd	696,77
	P	392,28	Blei	Pb	1294,50
Chlor . . .	Cl	221,33	Zinn	Sn	735,30
	Cl	442,66	Wismuth .	Bi	1330,30
Brom	Br	489,15	Uran	U	746,36
	Br	978,30	Kupfer . .	Cu	395,70
Jod	J	789,75	Quecksilber	Hg	1265,82
	J	1579,50		Hg	2531,65
Fluor	F	116,90	Silber . . .	Ag	1351,64
	F	233,80	Palladium .	Pd	665,90
Kohlenstoff	C	75,00	Rhodium .	R	651,39
Bor	B	136,20	Iridium . .	Ir	1233,50
Kiesel . . .	Si	277,31	Platin . . .	Pt	1233,50
Kalium . . .	K	489,92	Osmium . .	Os	1244,49
Natrium . .	Na	290,90	Gold	Au	1243,01
Lithium . .	L	80,38	Titan	Ti	303,66
Barium . . .	Ba	856,88	Tantal . . .	Ta	1153,72
Strontium .	Sr	547,29	Vanadium .	V	855,81
Calcium . .	Ca	251,94	Wolfram . .	W	1183,00
Magnesium .	Mg	158,35	Molybdän .	Mo	598,52
Aluminium .	Al	171,17	Chrom . . .	Cr	351,82
	Al	342,34		Cr	703,64
Beryllium .	G	87,12	Tellur . . .	Te	801,76
	G	174,24	Antimon . .	Sb	806,45
Yttrium . .	Y	402,51		Sb	1612,90
Zirconium .	Zr	420,20	Arsenik . .	As	470,04
Thorium . .	Th	744,90		As	940,08

Das Cer, Lanthan, Didym, Erbium und Terbium sind noch nicht so rein dargestellt und so genau untersucht, dafs ihr Atomgewicht angegeben werden könnte.

733. Es ist eine sehr wichtige Frage, bis zu welchem Grade die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlenwerthe genau sind. Dieses hängt hauptsächlich bei gleichen Instrumenten und gleicher Geschicklichkeit und Genauigkeit der Beobachter und von den Eigenschaften der Verbindungen und der Methode, die man zur Bestimmung anwenden kann, ab, so dafs die Mittel, durch welche man diese Zahlen gefunden hat, bei den einzelnen Körpern zu erwähnen sind. Um zu zeigen, wie bei einem und demselben Körper gröfsere Genauigkeit durch Verschiedenheit der Methode erreicht werden kann, soll hier nur die Bestimmung des Atomgewichts der Kohle erwähnt werden. Entweder kann man es aus dem spec. Gew. der Kohlensäure ermitteln oder durch Glühen eines kohlen-sauren Salzes, oder eines Salzes, in welchem die Säure aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, oder indem man Kohle und verschiedene Kohlenwasserstoffarten oxydirt. Bei der Bestimmung des spec. Gew. der Kohlensäure und des Sauerstoffs sind vier Wägungen eines grofsen Ballons nothwendig und gröfsere Mengen Sauerstoff und reiner Kohlensäure müssen bereitet werden, was nicht ohne Schwierigkeit ist. Aufserdem mufs der Ballon, wenn er leer gepumpt worden ist und die Luft auf ihn drückt, seine Form nicht ändern*), sonst wird das spec. Gew. der Gasarten, die schwerer sind als die Luft, wie die Kohlensäure, zu hoch aus-

Werth der Zahlen, welche das Atomgewicht angeben.

Genauigkeit der Bestimmungen des Kohlenstoffatoms.

*) Dafs eine Veränderung Statt findet, kann man am besten zeigen, wenn man eine mit einem engen Rohr versehene gröfsere Glaskugel ganz mit Wasser füllt, und den Stand des Wassers im Rohr, wenn man dieses direct mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht hat und wenn die Kugel unter die Glocke der Luftpumpe gestellt worden ist, beobachtet, nachdem man in beiden Fällen durch Auspumpen einen luftleeren Raum hervorgebracht hat. Aus diesen und den andern angeführten Gründen eignet sich die Bestimmung des spec. Gew. der Gasarten wenig zur Bestimmung des Atomgewichts.

fallen. Der Werth dieser Fehler läßt sich nicht genau bestimmen, er kann jedenfalls bis zu 0,010 Grm. steigen Würde man nun 10 Grm. Sauerstoff angewendet und gefunden haben, daß sich das spec. Gew. des Sauerstoffs zur Kohlensäure wie 10 : 13,75 verhalte, so würde jedenfalls die erste Decimalstelle des Atomengewichts 75,0 unsicher bleiben; aus früheren mit Sorgfalt nach dieser Methode angestellten Versuchen wurde das Atomgew. zu 76,44, aus neueren zu 75,11 gefunden.

Wendet man kohlen-saures Bleioxyd an, so ist es zuerst sehrschwierig, die neutrale Verbindung ganz frei von der basischen zu erhalten und da die neutrale aus kleinen Krystallen besteht, so können diese leicht fremde Beimengungen, besonders Wasser, eingeschlossen enthalten. Nimmt man 16,709 Gramm. und beträgt der Gewichtsverlust 2,750, so ist das Atomgew. der Kohle, da der Sauerstoff des Bleioxyds zu dem der Kohlensäure sich wie 1 : 2 verhält, 75,0. Eine fremde Beimengung von 0,001 Grm. oder eine Unrichtigkeit im Abwägen, welche bei so großen Mengen hygroskopischer Körper leicht vorkommen kann, würde schon eine Unrichtigkeit in der ersten Decimale veranlassen und die Zahl, um welche die Zusammensetzung des Bleioxyds von der Wahrheit abweicht, verursacht eine doppelt so große Unrichtigkeit im Atomgewicht der Kohle. Bei Bestimmung des Gewichtsverlusts tritt wiederum eine Unsicherheit ein, so daß, wenn dieser 2,750 beträgt und man daraus das Atomgewicht der Kohle zu 75,0 findet, diese Zahl, vorausgesetzt, daß das Atomgewicht des Bleioxyds bis zur dritten Decimalstelle genau bestimmt ist, doch noch mit einem Fehler in der ersten Decimale behaftet sein kann. Aus Versuchen, nach dieser Methode angestellt, wurde das Atomgew. der Kohle zu 76,405 gefunden.

Auch bei der Bestimmung des Kohlenstoffatoms durch Glühen von einem Silbersalze, worin Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure oder Essigsäure enthalten ist, ist es sehr schwer, das Salz vollkommen frei von fremden Beimen-

gungen zu erhalten; und wenn auch der Abwägungsfehler in dem Verhältniß geringeren Einflufs hat, in welchem die darin enthaltene Kohlenstoffmenge gröfser ist als im kohlen sauren Salze, so ist dagegen die Bestimmung des Atomgewichts des Silbers dafür von um so gröfserem Einflufs. Das Kohlenstoffatom hat man aus diesen Salzen zu 75,854 gefunden.

Diamant anzuwenden, hat wegen Verbrennung desselben einige Schwierigkeiten in der Ausführung, wodurch die Genauigkeit beeinträchtigt wird, und dann hinterläfst er Asche, die ebenfalls zu bestimmen ist und eine Wägung mehr nothwendig macht, so dafs, da für die übrigen Operationen ein reiner Kohlenwasserstoff dieselben Vortheile gewährt, dieser vorzuziehen ist. Man kann Benzin und Naphtalin anwenden; Naphtalin ist aber vorzuziehen, weil man es leicht in gröfserer Menge vollkommen rein erhalten kann und der Kochpunkt so weit verschieden von dem des Wassers ist, dafs man es vollkommen wasserfrei erhält. Man verbrennt es in dem früher beschriebenen Apparat. Wenn man z. B. 1,6 Grm. davon anwendet, worin 1,5 Kohlenstoff enthalten sind, so kann man auf einer so empfindlichen Wage wägen, dafs das Gewicht bis auf 0,00005 Grm. genau zu bestimmen ist. Das Gewicht des Wassers kann man bis auf 0,00025 Grm. bestimmen und da der Wasserstoff nur $\frac{1}{8}$ davon beträgt, so ist der Fehler gegen die anderen verschwindend. Naphtalin giebt also ein so genaues Resultat wie reiner Kohlenstoff. Das Gewicht der Kohlensäure kann man auf 0,0005 Grm. genau bestimmen; wenn man daher 5,500 Kohlensäure erhält, worin also 4,000 Sauerstoff enthalten sind, so dafs, da die Kohlensäure 2 Atome Sauerstoff enthält, auf 200 Sauerstoff 75,0 Kohlenstoff kommen; so ist diese Bestimmung in der ersten Decimalstelle noch zuverlässig und in der zweiten erst unsicher. Durch Versuche, in der Absicht angestellt, um alle Fehler, wodurch man ein zu niedriges Atomgewicht erhält,

zu vermeiden, gaben nie über 75,2, genaue Versuche sehr nahe 75,0.

Bei den ersten Versuchen fällt auf das Atomgew. der Kohle der ganze Beobachtungsfehler; bei den letzten kann man die geringe Quantität der angewandten Kohle wenigstens 10 Mal genauer bestimmen, als bei den großen Mengen, die bei den andern Versuchen angewendet werden müssen, und der Fehler in der Bestimmung der Kohlensäure wird um mehr als $\frac{1}{3}$ bei der der Kohle vermindert.

Zu den genauesten Bestimmungen gehört die des Atomgewichts des Blei's; genaue Versuche geben ein Resultat, welches zwischen 1295,7 und 1293,2 schwankt, so daß also selbst bei einem Mittel aus mehreren Versuchen die Richtigkeit der ersten Decimalstelle nicht verbürgt werden kann. Ueberhaupt giebt die mittlere Zahl aus Versuchen nur selten eine größere Richtigkeit, wenn diese nicht nach verschiedenen Methoden angestellt sind, bei denen der Fehler auf entgegengesetzte Seiten fällt: so mußte das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach den frühern Bestimmungsmethoden stets zu groß ausfallen.

Beispiele von
Berechnung
nach diesen
Zahlen.

734. 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.

$$\text{Schwefelsaures Kali} = \begin{cases} \text{Kali} & = 489,92 \text{ Kalium,} \\ & = 100,07 \text{ Sauerstoff,} \\ \text{Schwefelsäure} & = 201,07 \text{ Schwefel,} \\ & = 300,00 \text{ Sauerstoff,} \\ & \hline & 1091,06. \end{cases}$$

$$\text{Salpetersaure Baryterde} = \begin{cases} \text{Baryterde} & = \{ 856,88 \text{ Barium,} \\ & \{ 100,00 \text{ Sauerstoff,} \\ \text{Salpetersäure} & = \{ 175,80 \text{ Stickstoff,} \\ & \{ 500,00 \text{ Sauerstoff,} \\ & \hline & 1632,68. \end{cases}$$

$$\text{Salpetersaures Kali} = \begin{cases} \text{Kali} & = \{ 486,92 \text{ Kalium,} \\ & \{ 100,00 \text{ Sauerstoff,} \\ \text{Salpetersäure} & = \{ 175,80 \text{ Stickstoff,} \\ & \{ 500,00 \text{ Sauerstoff,} \\ & \hline & 1264,72. \end{cases}$$

$$\text{Schwefelsaure Baryterde} = \begin{cases} \text{Baryterde} & = \{ 856,88 \text{ Barium,} \\ & \{ 100,00 \text{ Sauerstoff,} \\ \text{Schwefelsäure} & = \{ 201,17 \text{ Schwefel,} \\ & \{ 300,00 \\ & \hline & 1458,05. \end{cases}$$

also: 1091,06 : 1832,68 :: 10 Grm. : 14,96 Grm.

1091,06 : 1264,72 :: 10 Grm. : 11,59 Grm.

1191,06 : 1458,05 :: 10 Grm. : 13,36 Grm.

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

1458,05 : 1091,06 :: 5 Grm. : 3,74 Grm. und

1458,05 : 501,17 :: 5 Grm. : 1,72 Grm.

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 das Barytsalz z. B. 5 Grm., so war im Schwefelmetall 0,69 Grm. Schwefel enthalten, denn

1458,05 : 201,17 :: 100 : 13,79.

Bei einigen Verbindungen, welche häufig bei Berechnungen angewandt werden, ist es bequemer, die Zusammensetzung derselben in 100 Th. zu benutzen. So findet man leicht durch Rechnung aus der Tabelle, dafs in 100 Th. schwefelsaurem Baryt 13,79 Th. Schwefel ent-

halten sind; die erhaltene Menge an schwefelsaurem Baryt braucht man daher zur Schwefelbestimmung nur mit 13,79 zu multipliciren und mit 100 zu dividiren.

Die atomistische Theorie.

Theorie, das
Gesetz der be-
stimmten Ver-
hältnisse zu
erklären.

735. Dafs die Körper sich nach bestimmten Verhältnissen vereinigen, ist ein Gesetz, welches sich aus den Erscheinungen beweisen läfst; 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 *ἑσωρία*), 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 bisher als unzerlegt 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

tungen 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 unsern Mikroskopen, mit welchen höchstens noch Körper von $\frac{1}{800000}$ Zoll Durchmesser beobachtet werden können, gesehen zu werden.

736. 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, daß die Entfernung der inneren und äußeren Wand der Blase, wo sie am dünnsten ist, ungefähr $\frac{1}{800000}$ Zoll beträgt; der Durchmesser eines Theilchen Wassers, welches bei einer weiteren Theilung in Sauerstoff und Wasserstoff zerfallen würde, muß also noch kleiner als $\frac{1}{800000}$ Zoll sein.

737. Welche Mittel wir auch anwenden, so gelingt es nie, einen zusammengesetzten Körper so zu theilen, daß wir die chemisch mit einander verbundenen Substanzen zu trennen im Stande wären; so sind wir, wie weit wir ein Stückchen kohlen saure Kalkerde 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, daß, wenn wir Alles, was zu trennen 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 (ἄτομος unzerscheidbar, von α und τέμνειν schneiden), passend. Schon der Ausdruck Atome von kohlen saurem Kalk zeigt, daß der Chemiker und Physiker nicht damit das meint, was die älteren Philosophen (vor 1806) darunter verstanden, nämlich unendlich kleine Theile. Es ist gewissermaßen diese Art, die Materie im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande sich an ein-

Theilbarkeit
der
Materie.

Chemische
Verbindungen
sind durch
das Spalten
nicht zu
trennen.

Atome.

zelen 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.

738. In dem Raum, welcher zu unserm 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-saure Kalkerde von kohlen-saurer Kalkerde, 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 unserm Planetensystem angesammelt hat, und die einzelnen Massen von kohlen-saurer Kalkerde, welche einen gröfseren 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 unserm Planeten zeigt, thätig sind, so bemerken wir doch auferdem noch eine grofse 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 Anziehung 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 unsern Instrumenten wahrnehmen können, so können wir über ihre Gröfse, ihr Gewicht, ihre Gestalt und ihr Verhalten gegen einander nie direct Beobachtungen anstellen, sondern nur mittelbar darauf geführt werden.

739. Das Gesetz der bestimmten Proportionen erklärt man mittelst 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, angewandt auf die chemischen 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.

740. 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 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.

Wie bestimmt man die Anzahl der Atome?

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 letzte 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 Verhältniß 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 andern Verbindungen zusammenstellen, um diese Angaben zu unterstützen.

Als Beispiel
die Oxyda-
tionsstufen des
Mangans.

741. 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 Verhältniß auch in diesen andern Oxyden Statt, und aus dem Verhältniß, 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, daß in ihnen eine gleiche Anzahl Atome enthalten ist.

742. 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 andern wie 1 : 3 verhalten.

Anzahl der
Atome in
Salzen,

743. 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 Aetherarten 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 Naphtalin aus 20 Atomen Kohlenstoff und 16 Atomen Wasserstoff.

in den Koh-
lenwasser-
stoffarten.

Atomgewichte.

744. 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, daß, 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?

745. Vergleicht man das Verhältniß, in welchem sich die Körper dem Maasse 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 dreimal 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 Atomen, welche im gleichen Raum in den einfachen gasförmigen Körpern enthalten sind.




Bilden die einfachen Atome Gruppen?

746. 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 $\frac{1}{2}$ M. Schwefelgas mit 1 M. Sauerstoffgas zu 1 M. schwefel-

lichtsaurem Gas, so verbindet sich von 6 Schwefelatomen je ein Atom mit den beiden mit einander verbundenen Atomen Sauerstoff zu 1 Atom schweflichtsaurem Gase. Wie weit diese Vorstellungsart zweckmäfsig 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 Zinnobergases, welches darnach in 1 M. desselben $\frac{2}{3}$ M. Quecksilbergas und $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas enthält, macht es nothwendig, dafs 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 grofse Complication macht demnach die Annahme, dafs in demselben Raum die Anzahl von Atomen verschieden sein kann, für jetzt sehr wahrscheinlich.

























747. Bei der ersten Entwicklung der atomistischen Theorie dachte man sich die Atome der einfachen Körper als Kugeln, welche sich bei der chemischen Verbindung an einander legten. Bezeichnet man z. B. Sauerstoff mit

Wie hat man sich die Atome in den Verbindungen zu denken?

 und Kalium mit , so würde  Kali vorstellen: bezeichnet man Schwefel mit  und Chrom

mit , 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 unbekannt Elemente selbst können aus Kugeln bestehen; die zusammengesetzten Körper werden als Verbindungen solcher Kugeln eine andere Form zeigen.

Krystallform
gehört den
Atomen zu.

748. 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.

Ausscheidung
von Atomen
bei Verbindungen.

749. Bei derjenigen Verbindung, aus welcher ein Theil der Atome sich ausscheidet, z. B. beim Sulphobenzid, bei den Amiden, denken wir uns, daß im erstern Fall 1 Atom Benzin mit 1 Atom Schwefelsäure sich zusammenlegt, und daß da, wo 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff an einander

liegen, eine Ausscheidung Statt findet, während die andern Atome Wasserstoff und Sauerstoff, welche nicht in unmittelbarer Berührung mit einander stehen, sich nicht verbinden können. Eben so verbindet sich Salpetersäure mit Benzin und Naphtalin; verbindet sich aber noch ein zweites Atom Salpetersäure mit dem Naphtalin, 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 gröfsere Quantitäten Wasserstoff können sich ausscheiden, wie dieses am deutlichsten aus dem Verhalten des Chlors zum Naphtalin hervorgeht. Bei den Amiden tritt sogar der Fall ein, dafs 6 Atome Wasserstoff des Ammoniak's ausgetreten sind, wie bei der Euchromsäure und dem Hydrobenzamid.

Aus dem Austreten der Wasserstoffatome könnte man schliessen, dafs in der Atomgruppe eines Kohlenwasserstoffs die Kohlenwasserstoffatome nach innen, die Wasserstoffatome dagegen nach aussen lägen; eben so müßten auch die Sauerstoffatome bei den Säuren, z. B. der Salpetersäure, nach aussen und die Atome des Radicals nach innen liegen.

Chemische Formeln.

750. 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, 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

Chemische
Formeln.

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; $\text{Cu}\overset{\cdot}{\text{S}}$ bezeichnet demnach schwefelsaures Kupferoxyd. Aus demselben Grunde wählt man für den Schwefel einen geneigten Strich oberhalb des Buchstabens; z. B. $\text{Na}\overset{\cdot}{\text{S}}\text{Sn}$ 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 einfachen Substanz mit einem von einer anderen vorkommen, so bezeichnet man dieses bequemer, indem man einen Strich durch den Buchstaben macht; HH bedeutet zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden. Bei Salzen, Doppelsalzen und Schwefelverbindungen kommt häufig der Fall vor, daß man verschiedene Verbindungsstufen anzugeben hat, alsdann bezeichnet man das Verhältniß mit der entsprechenden Zahl, welche man neben die Punkte oder Striche stellt; z. B. $\text{K}\overset{2}{\text{C}}\text{r}$ bezeichnet das saure chromsaure Kali, in welchem Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 6 sich verhält, in welchem also 1 At. Kali, K , mit 2 At. Chromsäure, $2\overset{2}{\text{C}}\text{r}$, verbunden ist; $\text{Cu}\overset{3}{\text{S}}$ 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 $\text{K}\overset{2}{\text{S}}+\overset{2}{\text{Al}}\overset{3}{\text{S}}+24\text{H}$; 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 andern Basis wie 1:3 und zum Sauerstoff des Wassers wie 1:24, und außerdem noch, wie viele Atome die einzelnen Verbindungen enthalten. Dieses Beispiel zeigt zugleich recht deutlich, wie man durch diese Formel sogleich eine leicht aufzufassende und zu übersehende Vorstellung von der Zusammensetzung chemischer Verbindungen erhält, indem man aus' der obern Reihe das Verhältniß der Sauerstoffmengen ersieht und also mit einem Blicke die wesentlichsten Verhältnisse übersehen und auffassen kann.

Will man mehrere Atome von einer Säure mit zusammengesetztem Radical oder einem Salze oder einer andern complicirten Verbindung angeben, so schließt man die Formel dafür in Klammern ein und setzt die Anzahl der Atome vor diese, z. B. $\text{Pb}^3 2(4\text{C}6\text{H}3\text{O})$, wofür man auch $\text{Pb}^3 2.4\text{C}6\text{H}3\text{O}$ oder $\text{Pb}^3 2\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^3$ schreiben kann. Besonders ist dies nothwendig, wenn man bei Substanzen, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, die Zahlen vor die Buchstaben setzen muß, um Zersetzungen und Zusammensetzungen leicht übersichtlich zu machen. Statt die Zusammensetzung der Säuren in der Formel anzugeben, setzt man auch den Anfangsbuchstaben des lateinischen Namen der Säuren, also statt $4\text{C}6\text{H}3\text{O}$, welche die an Basen gebundene Essigsäure ist, $\bar{\text{A}}$, und dann kann man setzen $\text{Pb}^3 \bar{\text{A}}^2$.

LEHRBUCH
DER
C H E M I E

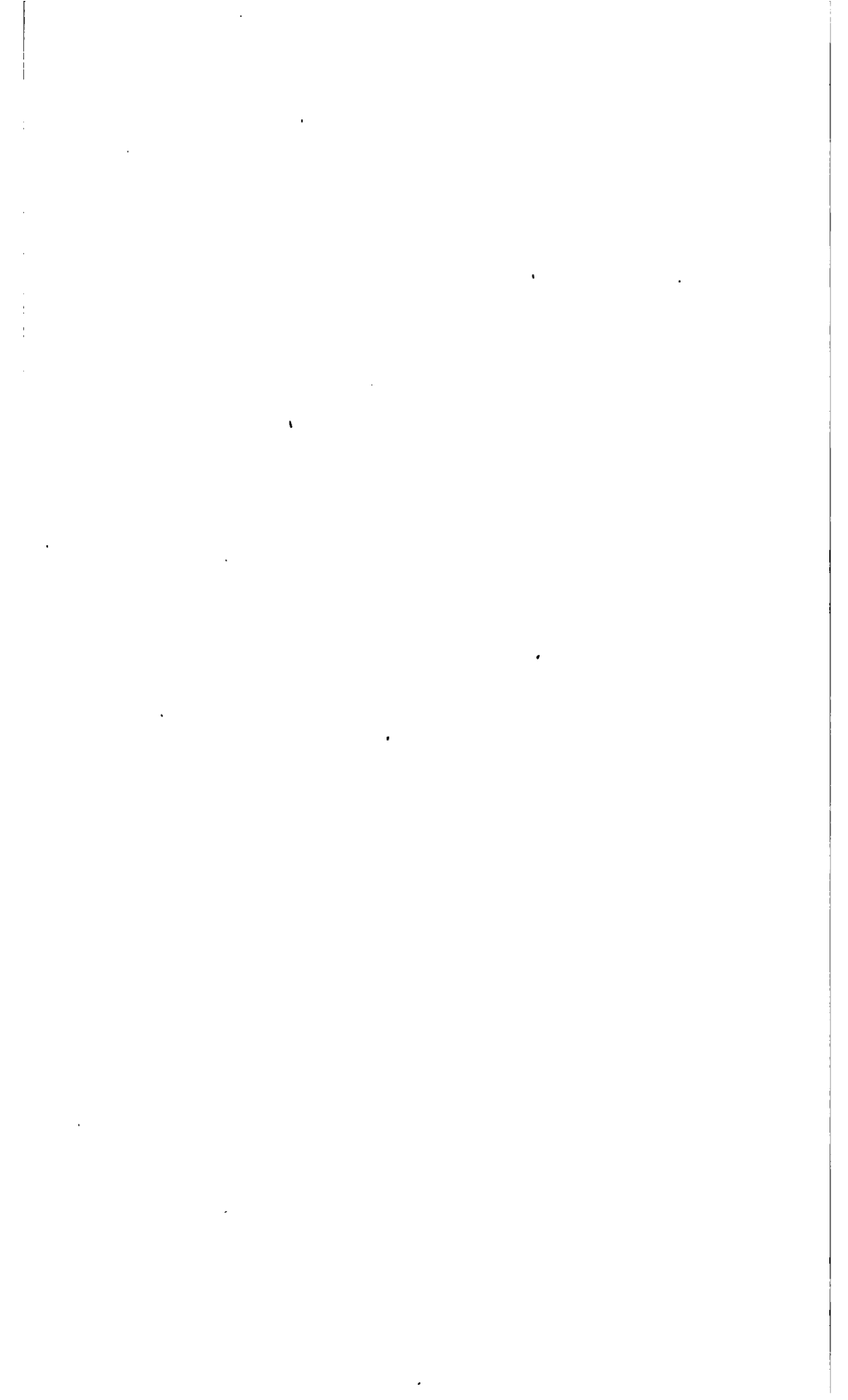
VON
E. MITSCHERLICH.

ERSTER BAND.
ZWEITE ABTHEILUNG.
D I E S Ä U R E N.

VIERTE AUFLAGE.

BERLIN, 1843.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.



DIE SÄUREN.

1. 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, daß, 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. Die Metalloide verbinden sich unter einander theils zu Säuren, theils zu Basen, theils zu indifferenten Substanzen. Die größte Anzahl der Säuren enthält Sauerstoff, welcher entweder mit einer einfachen Substanz (Radical) oder mit einer zusammengesetzten verbunden ist. Aber auch Schwefel, Chlor, Cyan verbinden sich mit Metalloiden, insbesondere mit dem Wasserstoff, welcher alsdann als Radical anzusehen ist, zu Säuren. Sauerstoffsäuren, in welchen das Radical ein Metall ist, giebt es nur einige wenige, während Säuren, die aus einem Metall und Schwefel, Chlor u. s. w. bestehen, häufiger vorkommen; diese Säuren werden bei den Metallen abgehandelt werden. Eine besondere Classe von Säuren sind diejenigen, in welchen eine Säure mit einer andern Substanz so verbunden vorkommt, daß diese in alle Verbindungen der Säure mit eingeht, ohne auf die Sättigungscapacität derselben Einfluß zu haben. Diese Säuren, so wie überhaupt solche Verbindungen, kann man zusammengesetzte (gepaarte) nennen.

I. Sauerstoffsäuren und Oxyde der Metalloide.

Verbindung
der Metalloide
mit Sauerstoff.

2. 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, daß, 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, stehen aber in so naher Beziehung zu den Säuren derselben Radicale, daß sie mit denselben abgehandelt werden müssen.

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.

3. Die Sauerstoffsäuren zerfallen in zwei Klassen:

Sauerstoff-
säuren mit ein-
fachem
Radical,

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, die Kieselsäure, welche aus Kiesel und Sauerstoff besteht.

mit zusam-
mengesetztem
Radical.

B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical; dahin gehört z. B. die Essigsäure, in der das Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die Cyansäure, in der es aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht.

Ob es Säuren oder überhaupt Substanzen giebt, deren Radical aus drei einfachen Körpern besteht, ist sehr ungewiß. Wahrscheinlich gehören die, in welchen man bisher ein solches Radical angenommen hat, zu den zusammengesetzten.

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.

4. 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 angeführt, daß die Gewichtsmengen des Sauerstoffs, welche sich mit derselben Quantität des Radicals verbinden, in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen; bei der schweflichten 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 schweflichtsauren 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 angeführ-

Sättigungscapacität der
Säuren,

wovon sie abhängig ist,

ten Verhältnifs 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, dafs der Sauerstoff derselben 19,96 beträgt.

Das Wasser
ist gegen
Säuren eine
Basis.

5. Das Wasser verhält sich gegen die stärkeren Säuren, wie eine Basis, und folgt in dieser Hinsicht den so eben angeführten Gesetzen, so dafs 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 wässerige, 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. Salpetriche Säure	= 1 - -	+ 1½ - -
3. Stickstoffoxyd (2 M.)	= 1 - -	+ 1 - -
4. Stickstoffoxydul (1 M.)	= 1 - -	+ ½ - -

1. Salpetersäure.

6. Im Salpeter, dessen Gewinnung ich bei den Salzen des Kali's anführen werde, ist Salpetersäure mit Kali (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, sie hat dann ein specifisches Gewicht von 1,522 und kocht bei 86°. Setzt 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 zweites Hydrat der Salpetersäure. specifisches Gewicht von 1,42, kocht bei 123°, und enthält 40 p. C. Wasser. Setzt man zur concentrirten Salpetersäure so viel Wasser hinzu, dafs 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 4 : 5. Diese Verhältnisse sind jedoch abhängig vom Kochpunkt und dieser ist wieder abhängig von der innern Oberfläche der Gefäße, so daß er zuweilen bis 134° gesteigert werden kann, welches durch die Kraft, womit die Flüssigkeit an der innern Wand adhärirt, hervorgebracht wird. Durch Platin, besonders in Form von Platinschwamm, erhält man einen niedrigeren und constanteren Kochpunkt; doch kann man auch selbst bei der Anwendung desselben eine Säure erhalten, welche 44 p. C. Wasser enthält und deren Kochpunkt nicht mehr steigt, also fast so viel, daß der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure wie 1 : 1 sich verhält.

Eigenschaften
der
Hydrate.

7. 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. Auch der wiederholten Destillation unterworfen, wird das erste Hydrat auf dieselbe Weise zerlegt. Durch ein weisglühendes 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 Salpetersäure und Sauerstoff.

Zerlegung der Salpetersäure durch Schwefelsäure.

8. 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.

9. 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 Hefigkeit 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 sind nur durch schwache Verwandtschaft darin verbunden.

10. Sehr viele salpetersaure Salze, z. B. salpetersaures Kupferoxyd oder salpetersaures Eisenoxyd, sind im ersten Hydrat unlöslich; dieses ist der Grund, weshalb wegen diese Metalle die concentrirte Salpetersäure nicht

Zerlegung der Salpetersäure.

zerlegen; denn wenn man so viel Wasser hinzusetzt, daß die salpetersauren Salze gelöst werden können, so findet die Zerlegung augenblicklich statt. Viele organische Substanzen werden von concentrirter Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser, von verdünnter Salpetersäure in Oxalsäure und Kohlensäure umgeändert, indem die Säure Sauerstoff an sie abgibt. Mehrere thierische 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 $\frac{2}{3}$ desselben, so daß Stickstoffoxyd gebildet wird, welches als Gas entweicht; nur verdünnte Salpetersäure wird durch Zink und Eisen so zerlegt, daß sie $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffs abgibt und Stickstoffoxydul sich bildet.

Theorie der
Salpetersäure-
darstellung,

11. Die Gewinnung der Salpetersäure aus dem Salpeter durch die Schwefelsäure beruht auf der größeren 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

wenn saures
schwefelsau-
res Kali,

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 abdestilliren. 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 Schwfsls.	{	47,3
peter	{ 53,39 Salpts. - 39,5				46,61 Kali		7,9
					8,9 Wasser		7,9
		=					
Schwfls.	{ 79,1 Schwfls. - 47,3	{	62,29 conc.	{	53,39 Salpts.	{	39,5
96,8	{ 17,7 Wasser - 15,75				8,9 Wasser		7,9

12. 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 abdestilliren, und die Temperatur des Gemenges bis 200° steigern, ohne daß Salpetersäure ausgetrieben wird. Erst jenseits dieser Temperatur wird der Salpeter zerlegt, un-

wenn neutrales schwefelsaures Kali gebildet wird.

gefähr bei derselben Temperatur, bei welcher das saure schwefelsaure Kali sich zersetzt. Erhitzt, giebt dieses zuerst eine Salpetersäure, deren Wassergehalt gröfser als der der gewöhnlichen Salpetersäure ist; dieser nimmt aber nach und nach ab, so dafs 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 salpetriche Säure, Sauerstoffgas und eine wasserhaltige Salpetersäure, 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 salpetriche Säure verbindet sich mit einem Antheile Salpetersäure zur salpetrichen 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 salpetrichen Säure wieder zu Salpetersäure.

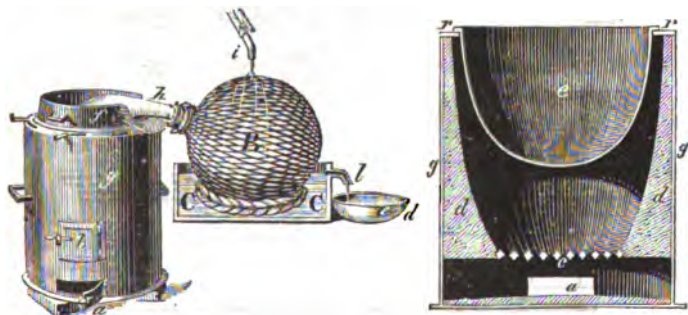
Darstellung
der Salpeter-
säure
im Kleinen,

13. Aus diesen Versuchen folgt, dafs, 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 mufs man die Retorte in einer Schaafe

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.

14. 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 Sandkapsel *e* gestellt, welche entweder in einem tragbaren Ofen *gg* oder in einem eingemauerten sich befindet. Diese Kapsel muß aus dem Ofen herausgenommen werden können, und daher oben mit einem Paar Haken versehen sein, wo die umgebogenen Enden einer großen Tiegelflange hineinpassen, damit, wenn die Retorte springt, man sie sogleich aus dem Feuer herausnehmen und aus dem

in größeren
Mengen in
chemischen
Laboratorien
und
Apotheken,

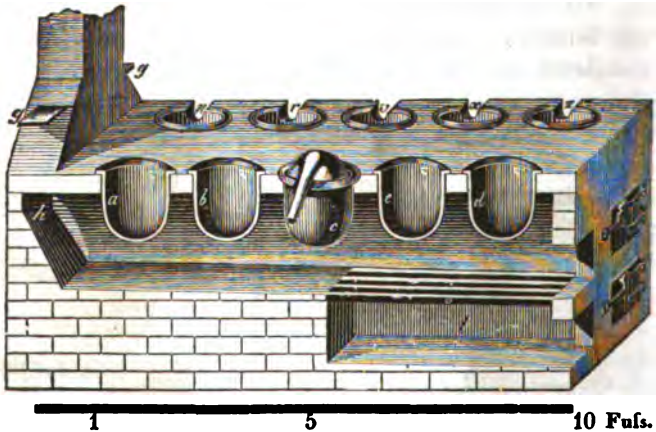


Laboratorium entfernen kann. An die Retorte legt man eine Vorlage, welche man so groß als möglich wählt, die aber nur einen sehr kurzen Hals haben darf, so daß der Hals der Retorte recht weit in die Vorlage hineingeht, und jeder überdestillirte heiße Tropfen in die schon übergegangene Flüssigkeit fällt. Die Vorlage umgibt man mit einem Fischernetze, welches man am Halse der Vorlage zusammenbindet, damit es recht dicht anschliesst. Auf dieses Netz läßt man aus einem Wasserbehälter, welcher ganz

so eingerichtet ist, wie der, den ich schon früher (p. 240 S. 277) erwähnt habe, aber nur nach einem größeren Maasstabe ausgeführt ist, Wasser herunterfliessen, dessen Strom man durch den Hahn regulirt. Das Netz bietet den großen Vortheil dar, dafs, indem alle Maschen sich mit Wasser füllen, über die ganze Vorlage fortdauernd frisches und kaltes Wasser langsam herüberfließt.

in Fabriken.

15. 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 Kapellen, gewöhnlich fünf, geheizt. Der Feuerraum bildet



einen gewölbten Kanal von 2 Fufs Höhe; hinten ist diese Höhe etwas geringer. Auf den Rost wird das Brennmaterial gelegt, welches man mehr oder weniger nach hinten schieben kann, um alle fünf Retorten gleichmäfsig zu erhitzen; auferdem regulirt man den Zug durch den Schieber *g*. 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 groß als möglich, damit die Abkühlung durch die Luft geschehen kann.

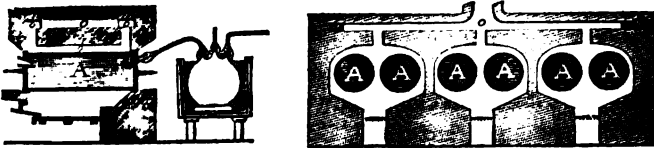
16. Der Salpeter wird, ehe man ihn anwendet, wie Die anzuwendenden Mengen. ich beim Salpeter selbst anführen werde, gereinigt. Er enthält zwar kein chemisch gebundenes, aber doch mechanisch eingeschlossenes Wasser, welches bis zu 2 p. C. steigen kann; gewöhnlich enthält er auch etwas Kochsalz. Die Schwefelsäure 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 außerdem noch einige andere fremde Bestandtheile, so daß, 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. Wendet man dies Verhältniß an, so wird gleich im Beginn fast alle Salzsäure, welche durch Zersetzung des dem Salpeter beigemengten Kochsalzes gebildet wird, zerlegt, indem Chlor entweicht, und nur der erste Antheil der übergehenden Salpetersäure ist etwas salzsäurehaltig, das übrige aber vollkommen frei davon. Um jenen von ihr zu reinigen, braucht man ihn nur so lange der Destillation zu unterwerfen, bis kein Chlor sich mehr entwickelt, dies ist der Fall, wenn ohngefähr der zehnte Theil abdestillirt ist. Am wenigsten verliert man von der Salpetersäure, wenn man sie von 1,4 spec. Gew. zu erhalten sucht, und das dazu nöthige Wasser in die Vorlage gießt; auf 30 Pfund Salpeter muß man alsdann 12 Pfund Wasser anwenden. Die Salpetersäure, welche man auf diese Weise erhält, ist klar und farblos, und vollkommen rein.

17. In die Retorte schüttet man zuerst den Salpeter; dann gießt man die Schwefelsäure mittelst eines Die Destillation. langen Trichters hinein, so daß 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, daß Staub oder andere Unreinigkeiten organischer Natur 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. 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 beendigt 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.

18. Statt der Glasretorten wendet man, wenn sehr grofse Mengen Salpetersäure dargestellt werden, eiserne Cylinder an. In einem Ofen bringt man mehrere Feuerungen neben einander an, und über jeden Rost mauert man zwei Cylinder *A* so ein, dafs sie rund herum von

Anwendung
eiserner
Cylinder.



der Flamme umspielt werden. Häufig wendet man statt zwei nur einen grossen Cylinder von 6 Fufs Länge und $2\frac{1}{3}$ Fufs Durchmesser an. Inwendig mauert man sie mit einer Schicht Steine von etwa 2 Zoll Dicke aus. Den Salpeter füllt man in die Cylinder ein, verschliesst diese mit einem Deckel, welchen man dicht anpafst, oder, was noch besser ist, wie bei den Retorten bei der Gasdarstellung, mit einer Schraube anpresst, und verkittet sie vollkommen luftdicht. Durch eine Oeffnung, welche man nachher wieder verstopft, giefst man die nöthige Schwefelsäure hinein. Der andere Deckel des Cylinders ist gleichfalls mit einer Oeffnung versehen, worin ein Rohr von Steingut mit Kitt befestigt wird, dessen anderes Ende in ein grosses rundes Gefäfs von Steingut geht. Dieses Gefäfs hat drei Oeffnungen; in die eine dieser Oeffnungen wird das Rohr eingekittet, in die andere ein Rohr, welches mit einem ähnlichen grossen Gefäfs in Verbindung steht, worin die Säure, die im ersten Gefäfs nicht hinreichend erkaltet wurde, verdichtet wird. Gewöhnlich pflegt man 8—10 solche Gefäfs von Steingut, das eine mit dem andern, auf diese Weise zu verbinden. Vor dem Ofen steht ein langer, vierkantiger Kasten, welcher mit Wasser gefüllt wird; in diesen stellt man das erste der Gefäfs. An dem einen Ende fliefst aus diesem Kasten das warm gewordene Wasser ab, indem an dem anderen Ende kaltes hineinströmt.

19. Vor einigen Jahren war das salpetersaure Natron *Darstellung*

aus
salpetersau-
rem Natron.

sehr viel wohlfeiler als der Salpeter; da außerdem das salpetersaure Natron 63,40 p. C. Salpetersäure, und der Salpeter nur 53,44 p. C. enthält, so stellte man damals allgemein 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 schwefelsaurem Natron nothwendig ist, nämlich auf 1067,933 Th. salpetersaures 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. Am leichtesten gewinnt man die Salpetersäure daraus, wenn man 2 Atome Schwefelsäure nimmt, nämlich auf 100 Th. salpetersaures Natron 115 Th. Schwefelsäure und außerdem noch 29 Th. Wasser. Bei der Destillation findet alsdann erst gegen das Ende derselben ein Steigen statt, das saure schwefelsaure Natron verbindet sich nämlich mit 3 Atomen Wasser, so daß zuerst eine sehr concentrirte Salpetersäure übergeht und gegen das Ende eine Säure, die durch das Krystallwasser des Salzes verdünnt ist. Da jetzt aber der Preis des salpetersauren Natrons zu dem des Salpeters sich wie 14:16 verhält, der Salpeter viel reiner ist und das schwefelsaure Kali, welches von den Alaunfabrikanten jetzt sehr gesucht wird, einen viel höheren Werth hat als das schwefelsaure Natron, so hat man die Darstellung der Salpetersäure aus dem salpetersauren Natron jetzt wieder aufgegeben.

Verunrei-
gung der Sal-
petersäure.

20. 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

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 Bleioxyd, noch Chlorblei, welche in der Säure aufgelöst bleiben, verflüchtigen sich mit der Säure, noch erleiden sie dadurch eine Veränderung. Das erste Hydrat enthält in der Regel salpetrichte Salpetersäure; selbst wenn man es mit vielem Wasser verdünnt, enthält die Auflösung noch salpetrichte Säure, was man leicht durch eine Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser erkennen kann. Die salpetrichte Säure zersetzt nämlich das Schwefelwasserstoff sogleich, indem Schwefel unter starker Trübung der Flüssigkeit sich ausscheidet, während die Salpetersäure nicht darauf einwirkt. Indem man die Säure eine Zeitlang kocht, kann man die salpetrichte Säure leicht entfernen.

21. Die Salpetersäure wird hauptsächlich zum Auflösen von Metallen verwendet. So benutzt sie der Kupferstecher zum Aetzen, der Probirer, um Gold von Silber zu scheiden, da sie das Silber auflöst, das Gold aber nicht verändert. Wegen dieser Anwendung hat man sie auch Scheidewasser genannt; je nach der Concentration unterscheidet man einfaches oder doppeltes Scheidewasser.

Anwendung
der
Salpetersäure.

2. Salpetrichte Säure.

22. Die salpetrichte Säure erhält man rein nur sehr schwer, am besten, indem man zur salpetrichten Salpetersäure, die man sehr stark erkaltet, allmählich so viel Wasser hinzusetzt, als die Salpetersäure bedarf, um das zweite Hydrat zu bilden. Die Flüssigkeit trennt sich alsdann in zwei Schichten, die untere, welche aus salpetrichter Säure besteht, ist dunkelblaugrün gefärbt, dünnflüssig und so flüchtig, daß man sie nicht aus dem Gefäße herausnehmen kann; die obere ist grasgrün und eine Auflösung von salpetrichter Säure im zweiten Hydrat.

Darstellung
der
salpetrichten
Säure.

Destillirt man diese Flüssigkeit, so erhält man die salpetrichte Säure rein. Die reine Säure ist indigblau. Unterwirft man sie der Destillation, so entwickelt sich Stickstoffoxydgas, indem salpetrichte Salpetersäure sich bildet, und ein Theil salpetrichte Säure geht unverändert über. Das Kochen derselben beginnt unter 0° und steigt allmählig bis zu $+28^{\circ}$. In Wasser von 0° ist sie in nicht unbedeutender Menge löslich; die Auflösung besitzt eine schwach bläuliche Farbe und entwickelt bei geringer Erwärmung große Mengen von Stickstoffoxydgas.

Wasserfreie
salpetrichte
Säure.

23. 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° erkaltet, eine Flüssigkeit, welche so flüchtig ist, daß man sie nur in einem zugeblasenen Gefäße aufbewahren kann: bei der gewöhnlichen Temperatur ist sie grün gefärbt, was darauf führt, daß sie außer salpetrichter Säure, salpetrichte Salpetersäure enthält; bei -20° farblos. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird diese Flüssigkeit 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. Auch bei der Einwirkung verschiedener Substanzen, die sich auf Kosten der Salpetersäure oxydiren, bildet sich bei einer gewissen Concentration derselben salpetrichte Säure. Läßt man Metalle, z. B. Kupfer, oder organische Substanzen, z. B. Stärke, auf Salpetersäure einwirken, so bildet sich wahrscheinlich da, wo die Salpetersäure in Berührung mit diesen Körpern ist, Stickstoffoxyd, welches, wenn die Salpetersäure sehr concentrirt war, einen Theil Salpetersäure zersetzt, indem sich salpetrichte Säure bildet, welche mit Salpetersäure zur

salpetrichten Salpetersäure sich verbindet und als solche übergeht. Da aber während der Einwirkung die Salpetersäure wasserhaltiger wird, so geht nach einiger Zeit reine salpetrichte Säure über und zuletzt nur Stickstoffoxyd.

24. Man kann durch Sättigung einer salpetrichte Säure haltenden Flüssigkeit mit Kali ein salpetrichtsaures Salz direct darstellen; am besten erhält man jedoch diese Salze durch Erhitzen von salpetersaurem Kali oder Natron. In einem hessischen Tiegel zersetzt man so lange salpetersaures Natron durch Glühen, 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 weißer Niederschlag ist salpetrichtsaures Silberoxyd; die bräunliche Färbung rührt von etwas Silberoxyd her, welches niedergeschlagen wird, wenn durch Zerstörung des salpetrichtsauren Salzes freies Natron entstanden ist. Man löst die geschmolzene Masse, welche aus salpetersaurem Natron, salpetrichtsaurem Natron und etwas Natron besteht, in Wasser auf, und fällt damit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; salpetrichtsaures 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 salpetrichtsaure Silberoxyd heraus. Reibt man dieses mit einer Auflösung von Chlormetallen, z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorblei, zusammen, so bildet sich Chlorsilber, der Sauerstoff des Silberoxyds tritt an die Metalle, und die salpetrichte Säure verbindet sich mit den Oxyden derselben. Das salpetrichtsaure Natron, die salpetrichtsaure Baryterde und die salpetrichtsaure Strontianerde kann man leicht in schönen Krystallen erhalten, welche an der Luft sich nicht verändern. Das

Darstellung
der
salpetricht-
sauren Salze,

des
Natronsalzes,

des Silber-
oxydsalzes,

der übrigen
Salze,

Eigenschaften
derselben.

salpetricht-
saurer Silber-
oxyd-Ammo-
niak.

det sich auf diese Weise in großer Menge am Ende der salpetrichtsauren Kali, das salpetrichtsaure Manganoxydul, die salpetrichtsaure Magnesia und die salpetrichtsaure Kalkerde sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfließen an der Luft. Das salpetrichtsaure Kali verbindet sich mit den meisten salpetrichtsauren Salzen zu Doppelsalzen. Löst man das Silbersalz in heißem concentrirten wässerigen Ammoniak auf, so erhält man beim Erkalten große Krystalle von salpetrichtsaurem Silberoxyd-Ammoniak. Das salpetrichtsaure 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 salpetrichtsaurer Bleioxyd mit Ueberschuss von Bleioxyd. Die salpetrichtsauren Salze der Erden und Alkalien verändern die rothe Farbe der Pflanzen in eine blaue. Setzt man zu den Auflösungen der salpetrichtsauren Salze eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder Essigsäure hinzu, so wird die salpetrichte 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 salpetrichtsauren Salze nicht. — Die salpetrichtsauren Salze sind hauptsächlich der salpetrichten 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
salpetrichte
Salpetersäure.

25. Die salpetrichte 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 salpetrichten Säure mit der Salpetersäure erhält man, wenn die Salpetersäure aus ihren Verbindungen entweder bei einer hohen Temperatur, bei der Rothglühhitze, ausgeschieden wird, oder wenn sie die zu ihrer Existenz nöthige Menge Wasser nicht erhalten kann. Die salpetrichte Salpetersäure bil-

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 übergegangen 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. Wenn man in einer Retorte, deren Hals *a* luftdicht verbunden ist, mit einem langen



Rohre *b*, dessen Spitze *d* in eine Flasche hineingeht, rauchende Salpetersäure sehr vor-

sichtig destillirt, so verdichten sich, wenn man das Rohr und die Flasche mit einer kaltmachenden Mischung umgiebt, zwei durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten, welche, wenn man sie mit einander schüttelt, sich wie Oel und Wasser gegen einander verhalten. Die leichtere Flüssigkeit ist salpetrichte Salpetersäure, in der eine kleine Menge des ersten Hydrats aufgelöst enthalten ist, wovon man sie durch eine vorsichtige Destillation trennt; die schwerere ist 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 salpetrichte Salpetersäure gleichfalls und zwar sehr rein und in großer Menge, 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 salpetrichte Salpetersäure auf dieselbe Weise, welche ich so eben angeführt habe, erkaltet.

Darstellung der salpetrichten Salpetersäure aus der rauchenden,

aus dem salpetersauren Bleioxyd,

26. Die salpetrichte Salpetersäure ist eine pomeranzengelbe Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht, und kocht bei

Eigenschaften derselben.

+28°; ihr Gas zeichnet sich durch eine intensiv rothe Farbe aus. Sie erstarrt bei $-13^{\circ},5$, wenn sie vollkommen frei von überschüssiger Salpetersäure ist; das spezifische Gewicht ihres Gases 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.

27. Die salpetrichte Säure vereinigt sich auf ganz ähnliche Weise, wie mit der Salpetersäure, auch mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen Verbindung, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, daß die salpetrichte Salpetersäure eine Verbindung zweier Säuren sei, und nicht etwa, wie es in einigen Lehrbüchern angenommen wird, eine eigene Oxydationsstufe des Stickstoffs bildet, die man salpetrichte Säure oder Untersalpetersäure genannt hat; für die Benennung Säure hat man um so weniger einen Grund, da man durchaus keine Verbindung einer Basis mit dieser Substanz kennt. Auch aus der Zersetzung der salpetrichten Salpetersäure durch Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrichte Säure folgt, daß sie eine salzartige Verbindung ist.

3. Stickstoffoxydgas.

Darstellung des Stickstoffoxyds.

28. Das Stickstoffoxyd erhält man, wie ich schon angeführt habe, bei der Oxydation vieler brennbarer Substanzen durch Salpetersäure; zur Darstellung desselben 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 salpetersäuren 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 Entwicklung desselben ist der Apparat, welchen ich schon früher bei der Darstellung des Wasserstoffgases (s. I, 1. p. 19. §. 20.) angeführt habe, der zweckmäßigste, 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 $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ dem Maafse nach davon absorhirt.

29. Das Gas ist farblos, wird bei einem Druck von 60 Atmosphären noch nicht flüssig, röthet die blauen Pflanzenfarben nicht, färbt, wie die Salpetersäure, die thierischen Substanzen gelb, und wirkt tödtend. 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 salpetricher Säure, zu salpetricher Salpetersäure, oder zu Salpetersäure.

Von dem zweiten Hydrat der Salpetersäure verdichten 100 Th., dem Gewichte nach, 90 Th. Stickstoffoxyd; ein Theil der Salpetersäure wird dabei zerlegt, und salpetriche Säure gebildet, welche sich mit der Salpetersäure vereinigt, wodurch die gewöhnliche rauchende Salpetersäure entsteht.

Bringt man auf einem Löffel Phosphor in eine Glocke mit Stickstoffgas, und berührt den Phosphor mit einem heifsen 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 Anbrennen mit Flamme statt, welche bei der letzten Gasart sehr grofs und schön leuchtend ist. Man braucht,

Eigenschaften
des Stick-
stoffoxyds;

es
verbindet sich
mit Sauerstoff,

zersetzt die
Salpetersäure,

wird zersetzt

durch
brennenden
Phosphor,

durch
glühende
Kohle.

um diesen letzten Versuch anzustellen, nur etwas Schwefelkohlenstoff in einen mit Stickstoffoxydgas gefüllten Cylinder hineinzugiefsen und darin verdampfen zu lassen. Mengt man Stickstoffoxydgas mit Wasserstoffgas, und bringt frisch geglühten Platinschwamm hinein, so verbindet sich das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoff zu Wasser, und mit dem Stickstoff zu Ammoniak.

Verbindet sich
mit Eisen-
oxydulsalzen
u. s. w.,

30. Die Eisenoxydulsalze 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, welche Farbe erst verschwindet, wenn die Oxydation vollendet ist, und das Gas durch Aufkochen ausgetrieben wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul absorbirt 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.

mit schwefel-
lichtsauren
Salsen.

31. Leitet man Stickstoffoxydgas in eine concentrirte Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak, Kali oder Natron, wozu man einen Ueberschuß an Basis hinzusetzt, so wird das Stickstoffoxyd absorbirt, 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. Stickstoffoxydul verbunden, und bei der Zersetzung wird 1 M. Stickstoffoxydul frei.

Zusammensetzung dieser Verbindungen.

KOS20 u. N2O
= KOS30 u. NO.

Diese Verbindungen zerlegen sich selbst durch die schwächsten Säuren, indem ein schwefelsaures Salz sich bildet und Stickstoffoxydul sich entwickelt; dasselbe findet statt, wenn man sie mit Bleisalzen oder anderen Salzen fällt. Platinschwamm, metallisches Silber, Kohlenpulver, Mangansuperoxyd, Auflösung von verschiedenen metallischen Salzen, z. B. vom schwefelsauren Zinkoxyd, bewirken diese Zerlegung gleichfalls, so daß diese Verbindungen ein recht schönes Beispiel von Zerlegung durch Contact darbieten.

Zerlegung dieser Verbindungen durch Contact.

Da das Kalisalz bei 130° Stickstoffoxyd und schweflichtsaures 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 schweflichtsauren Salzen dem Krystallwasser ähnlich verhält. Daß in diesen Verbindungen eine eigenthümliche Säure, die aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht, enthalten sei, ist nicht anzunehmen, da weder die angeführten Thatsachen dieses beweisen, noch ähnlich zusammengesetzte Verbindungen es wahrscheinlich machen.

Wie ist ihre Zusammensetzung anzusehen?

Nitroschwefelsäure ist nicht anzunehmen.

32. Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Basen kennt man bisher noch nicht mit Bestimmtheit. Bringt man es lange Zeit hindurch mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Berührung, so ändert es sich in Stickstoffoxydul und in salpetricher Säure um, welche sich mit dem Kali verbindet.

Auch mit Säuren hat man keine andere Verbindung als die mit Schwefelsäure bisher beobachtet, welche man jedoch auch nicht dadurch, daß man das Stickstoffoxyd mit der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure in Berührung bringt, erhalten kann; denn man kann es Monate lang mit derselben über Quecksilber stehen lassen, ohne daß eine Verbindung statt findet, während, wenn man etwas Sauerstoff hinzutreten läßt, die salpetriche Säure, die sich dann bildet, mit der Schwefelsäure sich vereinigt.

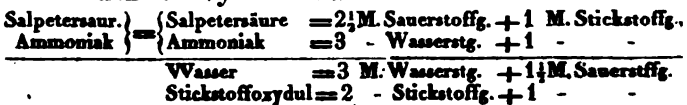
4. Stickstoffoxydul.

Darstellung
des Stickstoff-
oxyduls

33. 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 salpetersaure Ammoniak erhitzt man in demselben Apparate, welchen man zur Zerlegung des Quecksilberoxyds anwendet (s. L., 1. Abth., §. 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.

aus dem
salpetersauren
Ammoniak.

Das krystallisirte salpetersaure Ammoniak besteht aus Salpetersäure, Ammoniakhydrat 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.



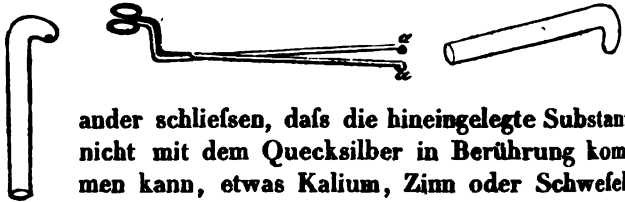
34. Das Stickstoffoxydul ist bei dem gewöhnlichen Eigenschaften desselben, Druck und der gewöhnlichen Temperatur gasförmig. Zerlegt man das salpetersaure Ammoniak auf ähnliche Weise, wie das Cyanquecksilber (s. Cyan), in einem verschlossenen Rohre, so erhält man in dem erkalteten Theile zwei Schichten, 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, berauscht eingeathmet. 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 einem Gasbehälter, 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 daß 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 läßt, 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 Zusam-
mensetzung
des Stickstoff-
oxyduls und
Stickstoff-
oxyds,

35. Läßt man über Quecksilber in eine, oben etwas gekrümmte Glasröhre Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul hineinsteigen, dessen Maafs man genau bestimmt, und bringt, vermittelt einer Zange, deren Enden aus zwei kleinen Löffeln *aa* bestehen, welche so dicht auf ein-



ander schliessen, daß die hineingelegte Substanz nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommen kann, etwas Kalium, Zinn oder Schwefelbarium in den oberen gekrümmten Theil derselben hinein, so verbinden sich diese Substanzen, wenn man sie vermittelt einer Spirituslampe erwärmt, mit dem Sauerstoff der Gasarten, und reines Stickstoffgas bleibt zurück, und zwar vom Stickstoffoxydul gerade so viel dem Maasse 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

Maasse 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.

36. Aus der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks folgt, daß 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 Ammoniaks, 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 müßte bei der Zerlegung des salpetersauren Ammoniaks, welches 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 Maass Stickstoffoxyd bedarf nämlich $\frac{3}{4}$ Maass 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
salpetrichen
Salpetersäure,

37. 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. Bei diesen Untersuchungen muß man übrigens auf dieselbe Weise verfahren, wie bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts organischer Körper durch Kupferoxyd (s. I, 1. p. 144, §. 170.). Die Salpetersäure ist nach diesem Versuche mit der salpetrichen Säure so verbunden, daß der Stickstoffgehalt in beiden gleich ist, und der Sauerstoff sich wie 5 : 3 verhält.

der
salpetrichen
Säure.

38. Glüht man salpetrichsaures Silberoxyd, so erhält man metallisches Silber und keine Spur von Wasser. Den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds kennt man durch andere Versuche. Aus dem Verluste beim Glühen kann man also die salpetrichte Säure, welche mit dem Silberoxyde verbunden war, berechnen und indem man eine gewogene Menge salpetrichsaures Silberoxyd so in einem Robre glüht, daß die Zersetzungsproducte mit glühendem Kupferoxyd in vollkommene Berührung kommen, bestimmt man das sich entwickelnde Stickstoffgas, welches man auffängt, dem Maafse nach, indem man auch hier auf ähnliche Weise wie bei der Stickstoffbestimmung organischer Substanzen verfährt. Aus einem solchen Versuche ergibt sich, daß die salpetrichte Säure auf 2 M. Stickstoff 3 M. Sauerstoff enthält, oder daß darin 62,86 Sauerstoff und 37,14 Stickstoff enthalten sind. Durch diese Versuche findet man gleichfalls, da man den Sauerstoff des Silberoxyds kennt, daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den neutralen salpetrichsauren Salzen sich wie 1 : 3 verhält; die Sättigungscapacität der salpetrichen Säure beträgt also $\left(\frac{62,86}{3}\right)$ 20,96.

Zusammen-
setzung dieser
Stickstoffver-
bindungen

39. 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 dem Gewichte nach 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. Unterschwefelsäure	=	-	+ 124,28 -
3. Schweflichte Säure	=	-	+ 99,42 -
4. Unterschweiflichts. Schwefels.	=	-	+ 82,85 -
5. Unterschweiflichte Säure	=	-	+ 49,71 -

1. Schwefelsäure.

40. 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.

41. 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 übergelenden 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 Eigenschaften.

Die wasserfreie Schwefelsäure,

Darstellung,

eine krystallinische, asbestähnliche, zähe Masse, welche man zwischen den trocknen Fingern wie Wachs kneten kann; bei $+18^{\circ}$ 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.

Verhalten
derselben zum
Wasser.

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, 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 $\frac{1}{2}$ M. Schwefelgas; demnach würde ihr specifisches Gewicht 2,76 betragen, welches so nahe mit den Bestimmungen übereinstimmt, als es bei einer solchen Substanz möglich ist.

Warum sie
raucht?

Das erste
Hydrat der

42. Das erste Hydrat kann man nur schwierig rein vom zweiten Hydrate erhalten; man erreicht es durch öfteres

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 concentrirte 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.

Schwefelsäure,
H²S².

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 Ueberschuß anwendet, so wird das Wasser ausgetrieben und durch Abwägen des erhitzten schwefelsauren Bleioxyds findet man, daß das fortgegangene Wasser 18½ p. C. von der Schwefelsäure betrug. Dieses Hydrat wird bei -34° fest, und hat ein specifisches Gewicht von 1,85.

Das zweite Hydrat oder die englische Schwefelsäure,
H²S.

Bestimmung seines Wassergehaltes.

43. 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 specifisches 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,
H²S.

Wie mengt
man Schwefel-
säure und
Wasser?

44. 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 verhält
sich das speci-
fische Gewicht
der wasserhal-
tigen Schwefel-
säure zum
Gehalt an
Schwefel-
säure?

45. 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 Maafse 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 specifischen Gewicht enthalten ist, indem man nämlich zu einer gewogenen Menge Schwefelsäure gewogene Quantitäten Wasser hinzusetzte, und das specifische 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.

46. Die Temperatur, wobei die Schwefelsäure kocht, steigt beim Concentriren derselben allmählig, so wie das Wasser verdampft. Es finden keine Sprünge statt, welche eintreten müßten, 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, welche, in dem Verhältniß wie Wasser fortgeht, zunimmt, 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.

Der Kochpunkt der wasserhaltigen Schwefelsäure steigt allmählig bei der Concentration.

47. Bei einer starken Rothglühhitze zerlegt sich die Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflichtsaures Gas, wenn z. B. die Dämpfe derselben durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben werden.

Verhalten der Schwefelsäure,

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 Temperatur 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 Kry-

verschiedener schwefelsauren Salze bei erhöhter Temperatur.

stallisationswasser anbetrifft, so wird die letzte Proportion desselben von einigen Salzen mit solcher Verwandtschaft zurückgehalten, z. B. vom schwefelsauren Kupferoxyd und schwefelsauren Manganoxydul, dafs sie es erst bei der Rothglühhitze verlieren, statt dafs dagegen andere Salze, z. B. schwefelsaures Natron, weit unter dem Kochpunkt des Wassers keine Verwandtschaft dazu mehr besitzen.

Darstellung
der Nordhäu-
ser Schwefel-
säure.

48. 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 schwefelsaures 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 sind 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 Kru-

ken, 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* angelegt, worin



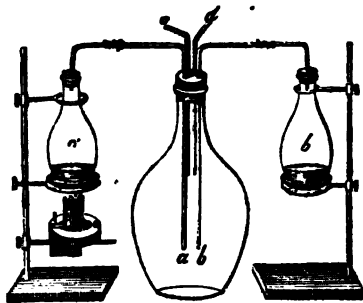
man $\frac{1}{4}$ Pfund Wasser oder $1\frac{1}{4}$ Pfund englische Schwefelsäure, wenn diese wohlfeiler

als die rauchende ist, vorschlägt, 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. Viermal 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 Eisenoxyd giefst, 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.

49. Die Darstellung der englischen oder der gewöhnlichen Schwefelsäure beruht darauf, dafs, 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 salpetriche Säure bildet, welche den erhaltenen Sauerstoff an die schweflichte Säure abgibt, die dadurch in Schwefelsäure umgeändert wird. Im Kleinen kann man diesen Versuch in einem grossen Glasgefäfs anstellen, in welches man aus einem Kolben *n* schweflichte Säure, die man, wie ich bald weitläufiger anführen werde,

Darstellung
der gewöhnlichen
Schwefelsäure

im Kleinen.



durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zerschnittenem Kupferblech darstellt, 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 beigemengt, auch kann man auf den Boden des Glasgefäßes 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 läßt, und Luft durch ein Rohr *c* hineinbläst, so bildet sich fortdauernd Schwefelsäure, welche niederfällt und von dem, unten im Glasgefäfs be-

Stickstoffoxyd
überträgt den
Sauerstoff der
findlichen Wasser aufgenommen wird. Da die Umwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure darauf be-

ruht, daß das Stickstoffoxyd aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, diesen 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 Proceß viele Male sich wiederholt, eine sehr kleine Menge Stickstoffoxyd dazu dienen, um aus einer großen Menge atmosphärischer Luft den Sauerstoff auf eine große Menge schweflichter Säure zu übertragen; zuletzt bleibt Stickstoffoxyd bei der ihres Sauerstoffs beraubten Luft, welche aus dem Gefäße herausgeschafft werden muß, um neuer Luft Platz zu machen, beigemischt zurück und kann nicht weiter benutzt werden. — Im Großen rechnet man, daß bei dieser Bildung der Schwefelsäure auf 100 Th. Schwefel, oder auf 199,42 Th. schweflichter Säure, ungefähr 2,96 Stickstoffoxyd nothwendig sind; da diese nur 1,58 Th. Sauerstoff enthalten, so sieht man daraus, daß das Stickstoffoxyd durch seinen Sauerstoffgehalt zur Bildung der Schwefelsäure nichts hat beitragen können.

Luft an die schweflichte Säure.

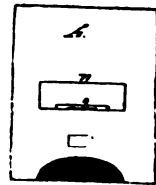
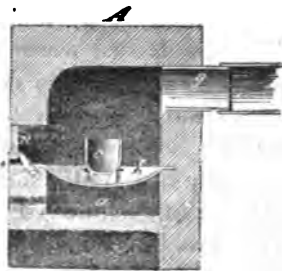
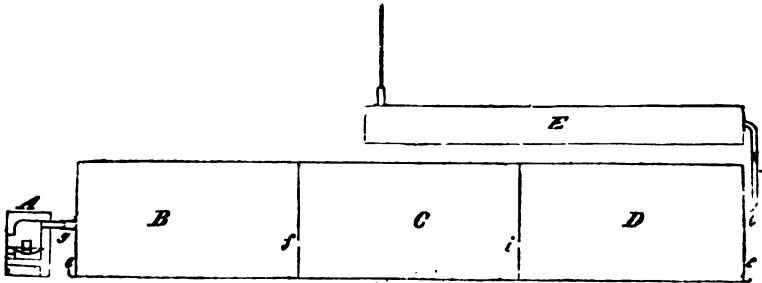
50. Leitet man die Operation in dem Glasgefäße dagegen so, daß eine große Menge Stickstoffoxyd mit schweflichter Säure und atmosphärischer Luft sich mischt, so bemerkt man, wie ein fester Körper sich bildet, der theils an die Wände des Gefäßes sich ansetzt, theils in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich, erscheint und zu Boden fällt. Dieser Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetricher Säure. 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 muß man, da bei seiner Zersetzung ein Drittel der salpetrichen Säure für den weiteren Proceß verloren geht, eine große Menge Stickstoffoxyd anwenden, wenn die Schwefelsäurebildung nicht bald aufhören

Bildung der schwefelsauren salpetrichen Säure.

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.

Darstellung
der Schwefel-
säure
im Grofsen,

51. 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 verbrennt Schwefel oder Schwefelkies in besondern Oefen, in welche atmosphärische Luft einströmt, und läßt die gebildete schweflichte Säure in einen grofsen vierkantigen Raum, dessen Wände, Decke und Boden aus zusammengelötheten Bleiplatten bestehen, in die sogenannte Bleikammer, hineintreten.



Man wendet entweder eine große Bleikammer und eine kleine an und bringt alsdann in der großen Bleikammer Zwischenwände an, welche nahe am Boden *fi* ein Loch haben, oder man wendet statt der großen 2—3 kleinere Kammern an, die ungefähr denselben Inhalt wie die große Kammer haben und verbindet die eine Kammer mit der andern durch bleierne Röhren. Wendet man eine Kammer an, so ist sie gewöhnlich 120 Fufs lang, 20 Fufs hoch und 25 Fufs breit. Hat man das Anlagecapital nicht zu scheuen und wendet man insbesondere Schwefelkiese an, so bringen mehrere Kammern mehr Vortheil, so dafs man in England bei der Anwendung von Schwefelkies drei Kammern anwendet, wovon die erste und zweite 182 Fufs lang, $22\frac{1}{2}$ Fufs breit und 25 Fufs hoch sind, die dritte halb so groß und an diese sich noch Condensationsröhren anschließen. Die ganze Bleikammer ist mit einem hölzernen Gerüste umgeben, der Theil, worauf der Boden ruht, ist so hoch, dafs man bequem darunter aufrecht stehen kann, die Ränder des Bodens *e* sind umgebogen und auf denselben stehen die Wände, die, so wie die Decke, vermittelst Lappen von Blei an das Gerüst befestigt sind. Der obere innere Theil des Ofens, welcher aus feuerbeständigen Steinen aufgemauert wird, ist dem einer Retorte ähnlich, der untere besteht aus einer flachen eisernen Schale *h*, welche von unten, was jedoch sehr selten geschieht, erhitzt werden kann, wozu der Rost *a* dient. Vorn hat dieser Ofen eine Einsatzthür, *n*, welche beim Eintragen des Schwefels und Salpeters geöffnet wird, die unten eine wenig hohe aber sehr breite Oeffnung hat, welche durch ein Blech *o* mehr oder weniger verschlossen werden kann und durch welche die atmosphärische Luft in den Ofen einströmt. Den Schwefel trägt man etwa viermal täglich ein, jedesmal 100 Pfund und zugleich die nöthige Menge Salpeter, welche man in einen eisernen Topf *c*, der mit 4 Füfsen in der Pfanne *h* steht, schüttet. Der Schwefel, nachdem er entzündet worden ist, verbrennt und bildet schweflichte Säure, wovon ein Theil

auf die Salpetersäure des Salpeters einwirkt, es wird saures, schwefelsaures Kali gebildet und Stickstoffoxyd, welches sich sogleich mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetricher Säure verbindet, entweicht in die Kammer, so daß fortwährend ein Gemenge von schweflichter Säure, salpetricher Säure und atmosphärischer Luft, welche nur einen Theil ihres Sauerstoffs an den Schwefel abgegeben hat, in die Kammer hineinströmen. Sobald zu diesem Gemenge Wasser hinzukommt, so findet der Proceß so statt, wie ich schon angeführt habe: die salpetriche Säure giebt Sauerstoff an die schweflichte Säure ab, welche, mit Wasser verbunden, als Schwefelsäure zu Boden fällt und ändert sich in Stickstoffoxyd um, welches von Neuem Sauerstoff aufnimmt und an die schweflichte Säure überträgt. Damit dieser Proceß recht vollkommen statt finde, muß stets das Gasgemenge der Kammer aufs Innigste gemengt sein, damit nie sich schwefelsaure salpetriche Säure bilden kann, und alle schweflichte Säure in Schwefelsäure umgeändert werde. Dieses erreicht man theils, indem man von vielen Seiten Wasserdämpfe in die Kammer hineinleitet, wozu man einen besondern Dampfkessel heizt, aus welchem man durch mehrere Röhren in verschiedene Theile der Kammer die ziemlich stark gespannten Dämpfe einströmen läßt — durch Hähne kann man die Menge des Wasserdampfs reguliren —, theils indem man mehrere Oefen anbringt, z. B. statt eines, drei oder fünf, diese etwas kleiner macht und zu verschiedenen Zeiten den Schwefel einträgt, so daß, wenn der Schwefel in dem einen im stärksten Brennen ist, der andere frisch gefüllt ist. Auf diese Weise gelingt es, statt 400 Pfund 800 Pfund Schwefel und darüber in 24 Stunden zu verbrennen. Zwei nachtheilige Umstände können bei dieser Einrichtung eintreten: es kann nämlich Schwefel mechanisch mit herübergerissen werden und als eine dünne Haut die Oberfläche der Flüssigkeit in der Kammer bedecken, so daß diese nicht mit dem Gasgemenge in der Kammer in Berührung kommt, zweitens, daß der

Salpeter nicht genau in einem solchen Verhältniß zersetzt wird, daß das Gasgemenge, welches in die Kammer hineinströmt, stets von derselben Zusammensetzung ist. Um diesen Uebelständen zu begegnen, bringt man zwischen dem Ofen und der großen Kammer zwei kleine Kammern, die unter einander und mit dem Ofen und der großen Kammer durch Röhren in Verbindung stehen, an; in der ersten setzt sich der Schwefel ab, in der zweiten steht eine Reihe von Schaaalen so übereinander, daß die Salpetersäure, die man in die oberste von aufsen durch ein Rohr fort-dauernd hineinfließen läßt, in die nächst folgende und zuletzt in die unterste herunterfließt. Am vollständigsten gelingt die Operation so, wenn die für den brennenden Schwefel nöthige Quantität Salpetersäure vollständig mit dem durchströmenden Gasgemenge verdampft und nichts in der untersten Schaaale sich ansammelt; natürlich wendet man alsdann keinen Salpeter an, sondern so viel Salpetersäure als in dem Salpeter, den man sonst anwenden würde, enthalten ist. In der Decke der Kammer sind Oeffnungen angebracht, um die Gase in derselben von Zeit zu Zeit zu beobachten, die aber sonst verschlossen gehalten werden. Bemerkt man zu viel rothe Dämpfe, so kann man etwas mehr Schwefel im Verhältniß zur Salpetersäure verwenden und umgekehrt, wenn man schweflichte Säure im Ueberschuß beobachtet, so vermehrt man die Salpeter- oder Salpetersäuremenge. Wenn das Gasgemenge in die letzte Kammer oder in das Condensationsrohr hineintritt, so enthält es nur so wenig schweflichte Säure, daß das Stickstoffoxyd sich vollständig zur Salpetersäure oxydirt, welche sich daher vorzugsweise in diesem Theil des Apparats findet.

Zum Verbrennen des Schwefelkieses wendet man einen cylindrischen Ofen an von 5—6 Fufs Durchmesser und etwa 12 Fufs Höhe, oder einen vierkantigen von ungefähr demselben Inhalt und derselben Höhe; von der Seite und unten hat dieser Ofen Oeffnungen, die mit Schiebern versehen sind zum Einströmen der Luft,

die unterste zugleich zum Herausnehmen des verbrannten Schwefelkieses. Der obere Theil des Ofens bleibt bis auf 3—4 Fufs leer und hat dieselbe Form wie der zum Verbrennen des Schwefels. Das Rohr, welches die schweflichte Säure in die Kammer leitet, führt zuerst in eine Kammer, die durch daran strömendes Wasser kalt erhalten wird, damit das heisse Gasgemenge abgekühlt werde. Diesem Rohr entgegengesetzt sind mehrere Oeffnungen in der Decke des Ofens angebracht, durch welche man von Zeit zu Zeit Schwefelkies in den Ofen hineinstürzen läfst. Der Inhalt des Ofens befindet sich fortdauernd im Rothglühen. Man rechnet im Allgemeinen, dafs man aus 3 Th. Schwefelkies eben so viel Schwefelsäure erhält, als aus 1 Th. Schwefel. Diese Schwefelsäure ist stets arsenikhaltig und kann detswegen nicht in den Handel gebracht werden, sondern mufs von dem Fabrikanten selbst verwandt werden zur Bereitung von schwefelsaurem, kohlen-saurem und kaustischem Natron und andern Gegenständen dieser Art, deren Fabrikation von der Art ist, dafs sie arsenikfrei erhalten werden.

Concentration
der
Schwefelsäure 52. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit in den Kammern, sowohl bei der einen als bei der andern Vorrichtung, mufs 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. Bei der Anwendung von Salpetersäure läfst man es zuweilen bis 1,64 steigen, mufs dann aber mehr Salpetersäure aufwenden. Das nöthige Wasser läfst man nur als Dampf in die Kammer und um die Quantität desselben zu reguliren, untersucht man von Zeit zu Zeit das spec. Gewicht der Flüssigkeit der Kammer. Die Säure läfst man vermittelst 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 Galeerenofen

in bleiernen
Pfannen,

erhitzt, oder in einer großen Platin-Retorte. Die concentrirte Säure, welche man auf diese Weise erhält, hat ein spezifisches Gewicht von 1,85.

53. 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.

54. Die concentrirte Schwefelsäure enthält manchmal Salpetersäure, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde, saures schwefelsaures Kali, arsenichte Säure 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 nicht viel fremde Bestandtheile enthält; die Destillation selbst geschieht in gläsernen Retorten. Das Stossen der Säure verhindert man, wie ich beim Kochen der Flüssigkeiten im Allgemeinen anführen werde, dadurch, daß man einige Stückchen Platin 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 Platin nicht mehr. Man muß deswegen die Retorte so in ein Sandbad stellen, daß auf

in Glas- oder Platin-Retorten.

Es geht dabei nur wenig Säure mit über.

Destillation der Schwefelsäure.

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. Von Salpetersäure und andern Oxydationsstufen des Stickstoffs kann man die Schwefelsäure reinigen, wenn man etwas schwefelsaures Ammoniak hinzusetzt. Jene zerlegen sich vollständig auf Kosten des Ammoniaks, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird.

Schwefelsäure
salpetriche
Säure.

Die Schwefelsäure verbindet sich, wie ich schon erwähnt habe, mit der salpetriche Säure. Wasserfrei erhält man diese Verbindung, wenn man tropfbar flüssige schweflichte Säure und salpetriche Salpetersäure in einem verschlossenen Gefäße bei niedriger Temperatur zusammentreten läßt, als eine feste Masse. Nachher kann man das Gefäß öffnen, langsam bis etwas über 200° erhitzen, sie schmilzt dann und destillirt bei einer höhern Temperatur über; beim Erkalten krystallisirt sie; ihr specifisches Gewicht beträgt 2,14. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit Unterstützung von Wärme unzersetzt auf. Bei wenig Schwefelsäure krystallisirt sie aus der Auflösung. Sie besteht aus NS^2 . Mit Wasser verbunden erhält man sie bei der Schwefelsäurebereitung oder wenn man zu Schwefelsäure allmählig salpetriche Säure hinzutreten läßt, etwa indem man eine Retorte mit salpetriche Salpetersäure, zu welcher man etwas Wasser hinzugesetzt hat, mit einer Vorlage, worin Schwefelsäure enthalten ist, verbindet. Macht man ein Gefäß, in welches man diese Krystalle hineingelegt hat, luftleer, und schüttet nachher Wasser hinein, so findet sich im Wasser

aufser Schwefelsäure noch Salpetersäure, ein Beweis, daß diese Krystalle nicht Stickstoffoxyd, sondern salpetriche Säure enthalten.

55. 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 Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt, und es entweicht alsdann, da die Kohle die Schwefelsäure zerlegt, schweflichte Säure und Kohlensäure.

Zersetzung
der Schwefel-
säure.

56. 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

Die Schwefel-
säure ist in
vielfacher
Hinsicht
wichtig.

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.

2. Schweflichte Säure.

Schweflichte Säure § bildet sich beim Verbrennen des Schwefels, wenn Schwefelsäure durch Kupfer, durch Quecksilber u. s. w. zersetzt wird, R und 2H S

57. 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 gröfserer Quantität bewirkt sie Erstickung, in geringerer Quantität ist sie vollkommen 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 schweflichte Säure, welche dadurch entsteht, entweicht gasförmig.

=RS,23u.2H. 100 Quecksilber

}	147,5 schwfsl.	=	39,6 Schwefls., d. Sst. 23,7
	Quecksilboxd. {107,9 Quecksilboxd. - 7,9		
	97 Schwfsl. {	}	31,7 schweflichte Säure, d. Sst. 15,8.
	31,8 Schwf. { 47,4 Saurst. { 17,8 Wasser		17,8 Wasser.

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. I, 1. §. 88. p. 81.). Die schweflichte Säure enthält jedoch immer etwas Schwefelsäure, so daß man diese Bereitungsart nur anwenden darf, wenn man keiner chemisch reinen

nen 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 $1\frac{1}{2}$ Th. Braunstein, so bleibt Schwefelmangan zurück.

wenn Mangansuperoxyd mit Schwefel erhitzt wird.

100 Schwefel	=	$\left\{ \begin{array}{l} 343,9 \text{ Mang.} \\ 196,8 \text{ Sauerst.} \end{array} \right.$	=	199,4 schweflichte Sre. d. Sst. 99,4
542,7 Mangansupoxd.				443,3 Manganoxydul - 99,4
100 Schwefel	=	$\left\{ \begin{array}{l} 86,0 \text{ Mangan} \\ 49,7 \text{ Sauerst.} \end{array} \right.$	=	99,7 schfl. S. = $\left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ Schfl.} \\ 49,7 \text{ Sst.} \end{array} \right.$
135,7 Mangansupoxd.				136,0 Schflmang. = $\left\{ \begin{array}{l} 86,0 \text{ Mang.} \\ 50 \text{ Schfl.} \end{array} \right.$

58. Mit der schweflichten Säure wird, wenn man sie auf diese Weise bereitet, ein wenig Schwefel übergeführt, der sich jedoch leicht daraus absetzt; da sie von Wasser absorbirt 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 *e*, welche in der Mitte eines Rohres ausgeblasen ist, erkaltet, und die beiden Enden des Rohres, noch während die Kugel *e* in der Mi-

Darstellung der flüssigen schweflichten Säure.



schung liegt, mit dem Löthrohre oder mit einer Spirituslampe zuschmilzt. Schweflichte Säure, mittelst verdampfender Kohlensäure bis ungefähr -80° erkaltet, erstarrt. Da der Aether, welcher bei $+32^{\circ}$ 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 fortwährend auspumpt; natürlich muß die Temperatur der Atmosphäre bei diesen Versuchen ebenfalls niedrig sein.

Oxydation der
schweflichten
Säure.

59. Eine Auflösung der schweflichten Säure in Wasser erhält man, wenn man das Rohr, woraus die 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 einem gekrümmten Glasrohr (s. oben I, 2. p. 28.) über Quecksilber befindlich ist, Platinschwamm, so verschwindet ein Theil des Gasgemenges, 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

60. 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. violette Pflanzenfarben mit

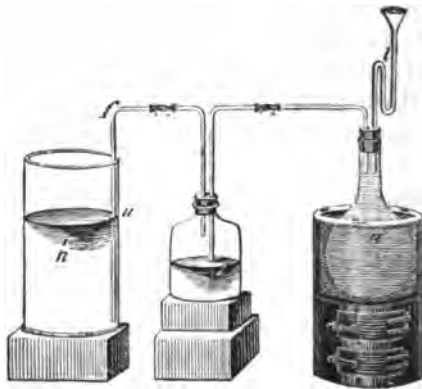
den Alkalien blaue Verbindungen liefern. Dieser letzte Fall scheint bei der Rose einzutreten, bei welcher die Schwefelsäure, indem sie die schweflichte Säure aus der gebleichten Rose austreibt, die Farbe wiederum herstellt. Beim Bleichen von wollenen Zeugen findet vielleicht das erstere statt.

Das Bleichen mit schweflichter Säure geschieht im Großen. 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, absorbiert die durch das Verbrennen gebildete schweflichte Säure, und befördert die Einwirkung derselben 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.

61. 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 *a*, Schwefelsäure wird durch Kohle oder Holz zerlegt. welchen man in ein Sandbad stellt, füllt man zur Hälfte mit Holzstückchen, gießt Schwefelsäure hinein, und ver-

Darstellung schweflicht-saurer Salze.

Bereitung der Säure dazu in größerer Menge.



schließt 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 zweimal 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 statt finden, so kann das Gas durch dieses Rohr einen Ausweg nehmen, und findet eine Erkältung 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*, zweimal 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

pfllegt 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 regelmäßig 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 schweflicht-saure 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 schweflicht-saure 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.

62. 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 schweflicht-sauren Alkalien ändern die rothen Pflanzenfarben in blaue um. Schweflicht-saures Natron, Kali und Ammoniak sind leicht löslich; die schweflicht-saure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so wie die meisten übrigen schweflicht-sauren Salze, sind in Wasser unlöslich, aber in wässriger schweflichter Säure löslich; die schweflicht-saure Bittererde ist in Wasser etwas löslich. Einige Metalloxyde werden durch die schweflichte

Eigenschaften der schweflicht-sauren Salze.

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.

Schweflichte
Säure und
Schwefel-
säure,
§ 53.

63. 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.

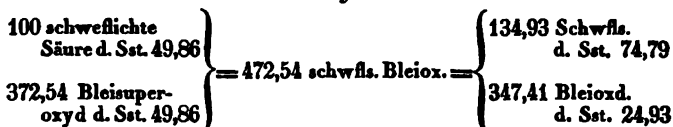
Verbindung
von Chlor und
schweflichter
Säure,
Gl 5.

64. Setzt man ein Gemenge von gleichen Maafsen Chlor und schweflichter Säure in einem Gefäß von weißem Glase den Sonnenstrahlen zur wärmsten Jahreszeit aus, so verbinden sich beide Substanzen mit einander zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche auf dem Boden des Gefäßes sich ansammelt; durch Destillation über Quecksilber reinigt man sie; ihr specifisches Gewicht ist 1,659, ihr Kochpunkt 77° , ihr specifisches Gewicht im gasförmigen Zustande beträgt 4,665; mit Wasser zerlegt sie sich in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, $\text{Cl}\ddot{\text{S}}$ und $\text{H} = \text{Cl}\text{H}$ und $\ddot{\text{S}}$; sie besteht demnach aus gleichen Maafsen Chlor und schweflichter Säure. Ueber wasserfreie Baryt- und Kalkerde kann man sie ohne Veränderung destilliren. Leitet man zu dieser Substanz Ammoniakgas, so erhält man eine feste, nicht krystallisirte Masse, welche, der Luft ausgesetzt, zerfließt, in Wasser und Alkohol sich leicht auflöst. Sie besteht aus $\text{Cl}\ddot{\text{S}}2\text{N}6\text{H}$. Mit salpetersaurem Silber kann man die ganze Quantität Chlor, mit Platinchlorid, wenn man auch die Auflösung vorher mit Salzsäure versetzt hat, nur die Hälfte des Ammoniaks ausscheiden und mit einem Barytsalz keine Schwefelsäure.

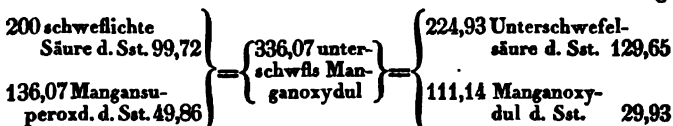
Offenbar besteht die feste Masse aus einem Gemenge von Salmiak mit einem Amid, $\text{N}_3\text{H}\text{HCl}$ und $\text{S}_2\text{O}_2\text{HN}$, welche man jedoch bisher noch nicht hat von einander trennen können. Dieses Amid erhält sich unverändert in einer wässrigen Auflösung, gekocht, ändert es sich langsam in das gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak um, indem es Wasser aufnimmt. Die Gegenwart einer Säure befördert die Zerlegung, kaustische Alkalien bewirken selbst bei der Kochhitze nur eine unbedeutende.

3. Unterschweifelsäure.

65. Kommt schweflichte Säure mit Superoxyden Pb_2O u. S_2O in Berührung, so wird Schwefelsäure gebildet, indem das Pb_2O S_2O Superoxyd einen Theil seines Sauerstoffs abgibt; braunes Bleioxyd z. B. und schweflichte Säure geben neutrales schwefelsaures Bleioxyd.



66. 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 Mn_2O_4 u. S_2O Schwefel und Sauerstoff, welche gerade in der Mitte zwischen der Schwefelsäure und der schweflichten Säure liegt. Darstellung
des unter-
schwefelsau-
ren Manganoxyduls.



Das Resultat der Einwirkung der schweflichten Säure und des Mangansuperoxyds sollte also eigentlich nur neutrales unterschweifelsaures 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 und 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.

Darstellung
der unter-
schwefelsau-
ren Baryterde,

67. 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 unterschwefelsauren 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.

der Unter-
schwefelsäure,
S.

68. 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.

Eigenschaften
der Unter-
schwefelsäure.

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, Schwefelsäure bleibt zurück, und schweflichte Säure entweicht. Sie bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, und wird weder von Chlor, noch von Salpetersäure in Schwefelsäure umgeändert.

69. 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.

Darstellung
und Eigen-
schaften der
unterschwefelsauren
Salze.

4. Unterschweiflichtsaure Schwefelsäure.

70. Diese Säure ist noch sehr wenig studirt, welches wahrscheinlich daher kommt, dafs man sie nach der zu ihrer Darstellung angegebenen Methode nicht mit Sicherheit erhält, so dafs man eigentlich nur das Kalisalz derselben kennt. Dieses wurde erhalten, indem man eine Auflösung von saurem schweflichtsaurem Kali, der man noch ungelöste Krystalle zusetzte, 3—4 Tage lang mit Schwefelblumen in einem Kolben bei einer Temperatur,

welche die Siedehitze des Wassers nicht erreichte, digerirte. Die Operation war vollendet, wenn die gelbe Farbe, welche die Auflösung im Anfange derselben hat, verschwunden ist. Die heifs filtrirte Auflösung liefs man krystallisiren und die Krystalle reinigte man durch Umkrystallisiren. Sie sind farblos, verändern sich nicht an der Luft und haben eine vom unterschwefelsauren Kali verschiedene Krystallform. Erhitzt geben sie kein Wasser ab; schweflichte Säure entweicht, Schwefel verdichtet sich in den kältern Theilen des Gefäßes und neutrales schwefelsaures Kali bleibt zurück. Bestimmt man diese Produkte, so findet man, dafs 1 Th. Schwefel (S) als Schwefel sich ausgeschieden hat, 1 Th. als schweflichte Säure (S̄) fortgegangen ist und 1 Th. als Schwefelsäure (S̄) beim Kali zurückgeblieben ist. Ein Theil der Säure, welche mit dem Kali verbunden ist, besteht demnach aus 3 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff, S³O⁵, was auch noch dadurch bestätigt wird, dafs, wenn man die Säure durch Chlor oxydirt, man dreimal so viel Schwefelsäure erhält, als in dem beim Glühen zurückgebliebenen Kali enthalten ist.

Darstellung
der Säure
S³O⁵.

Das Kalisalz ist leicht auflöslich in Wasser, die Auflösung reagirt neutral; es zersetzt sich in der Auflösung um so schneller, je höher die Temperatur ist; in Alkohol ist es unlöslich, Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen sogleich die Säure, Salzsäure wirkt nur darauf ein, wenn sie damit erwärmt wird, indem sich Schwefel ausscheidet. Ein unlösliches Salz dieser Säure ist nicht bekannt, um die Säure darzustellen, mufs man das Kali an Ueberchlorsäure binden, welche damit ein sehr schwer lösliches Salz giebt, das sich ausscheidet; versucht man sie zu concentriren, so wird etwas schweflichte Säure frei und Schwefel setzt sich ab.

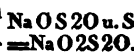
5. Unterschweiflichte Säure.

Schweflicht-
saures

71. Kocht man eine Auflösung von krystallisirtem schweflichtsauren Natron, oder von einem andern schwef-

lichtsauren 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 unterschweflichte Säure, deren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erdarten die Pflanzenfarben nicht verändern; das unterschweflichtsaure Natron erhält man leicht krystallisirt, wenn man die mit Schwefel eingedampfte Auflösung des schweflichtsauren Natrons in etwas Wasser auflöst und krystallisiren läßt.

Natron mit Schwefel gekocht giebt unterschweflichtsaures Natron.



72. Die unterschweflichte Säure kann nicht aus ihren Verbindungen, ohne dafs sie sich zersetzt, ausgeschieden 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.

73. Die unterschweflichte Säure bildet sich bei verschiedenen Gelegenheiten auf eine so interessante Weise, dafs ich die wichtigsten Erscheinungen, welche dabei statt finden, anführen werde.

Legt man ein Stückchen Zink in wässerige 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.

Schwefelna-
trium u. s. w.
geben an der
Luft Metall-
oxyde und un-
terschwef-
lichtsaure
Salze.

2. Na S u. 4 O
= Na O
u. Na O 2 S 2 O.

74. Setzt man eine Auflösung von Schwefelna-
trium, Schwefelkalium, Schwefelbarium und Schwefel-
strontium der freien Luft aus, so verbinden sie sich mit
dem Sauerstoff derselben, der Schwefel bildet unterschwef-
lichte Säure, und die Metalle oxydiren sich; die Hälfte
des Oxyds verbindet sich mit der unterschweflichten Säure
zu einem neutralen Salze, und die andere, welche im Be-
ginn 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-
terschwef-
lichtsaure
Salze.

3. KO u 12 S
= 2. K 5 S
u. KO 2 S 2 O.

75. Wird Kali, Natron, Lithion, Baryterde, Stron-
tianerde oder Kalkerde mit überschüssigem Schwefel ge-
kocht, so findet eine Zersetzung statt. Das Metalloxyd
zerfällt in drei Theile; zwei Theile davon geben Sauer-
stoff ab, welcher sich mit dem Schwefel zu unterschwef-
lichter Säure verbindet, die sich mit dem dritten Antheile
zu einem neutralen Salze vereinigt, und das Metall ver-
bindet sich mit dem Schwefel zur höchsten Schwefelungs-
stufe. Beim Kalium sind in dieser fünfmal so viel
Schwefel enthalten, als in der niedrigsten Schwefelungs-
stufe, welche dem Oxyde entspricht.

Hat die atmosphärische Luft zu einer Auflösung die-
ser 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-
terschwef-
licht-
sauren Salze.

76. Die unterschweflichtsauren Salze sind, wenige
ausgenommen, leicht in Wasser löslich, die unterschwef-
lichtsaure Baryterde ist wenig darin löslich und das un-
terschweflichtsaure Bleioxyd bedarf mehr als 2000 Theile
zu seiner Auflösung. Viele derselben erhält man in gut
bestimmbaren Krystallen, z. B. das Natron und Kalksalz;
das Kalisalz zerfließt an der Luft. Einige, wie das un-
terschweflichtsaure Silberoxyd, Quecksilberoxyd und
Bleioxyd bilden mit andern Salzen eine große Anzahl

Doppelsalze, von denen einige gut krystallisiren. Mit einigen Basen, z. B. mit Quecksilberoxyd, kann man die unterschweflichte Säure gar nicht verbinden, weil sie sich damit zersetzt, mit andern, z. B. mit dem Silberoxyd, zersetzt sie sich erst, wenn man ihre Verbindung damit erwärmt. Die wichtigsten dieser Salze, z. B. das Natronsalz, werden bei den Basen aufgeführt werden. Das unterschweflichtsaure Kali verbindet sich mit vielen unterschweflichtsauren 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.

77. Beim Blei wird angeführt werden, wie man sich reines Bleioxyd verschafft; reducirt man dieses durch Wasserstoff, nach einer Methode, die ich schon früherhin angeführt habe (s. I, 1. p. 35.), so findet man, dafs 100 Th. Blei mit 7,725 Th. Sauerstoff verbunden sind. Setzt man zu reinem Bleioxyd Schwefelsäure im Ueberschufs 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 sind. Aus diesem Versuche findet man, dafs, um 146,44 Th. schwefelsaures Bleioxyd zu bilden, 115,54 Th. Schwefelblei nöthig sind, wel-

Bestimmung
der Zusam-
mensetzung
der Schwefel-
säure und
ihrer Salze,

che 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 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 schwef-
lichten Säure
und ihrer
Salze,

78. 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. } 36,80 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 spezifische 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 schwef-

lichtsaure 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 Versuche über Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff führen gleichfalls zu demselben Resultat. Man wendet dazu eine Verbindung von Schwefel und Quecksilber, den Zinnober an, welche man (s. oben I, 2. p. 28.) 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 Kalihydrat hinein, so werden dadurch von 3 Th. des Gasgemenges 2 Th. absorbirt, welche schweflichte Säure sind, und 1 Th. Sauerstoffgas bleibt zurück.

79. 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 Schwf. {	d. Saurst. 16,14
				d. Schwf. 10,82
	21,58 schweflichte Säure	d. Saurst. 10,78	d. Schwf. 10,82.	

Die Unterschweifelsäure enthält also auf 21,64 Th. Schwefel 26,90 Th. Sauerstoff, oder auf 100 Th. Schwefel 124,28 Th. Sauerstoff, und die neutralen unterschweifelsauren 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 unterschweifelsauren 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 unterschweiflichten Säure und ihrer Salze.

80. Da die neutralen schweflichtsauren Salze sich in unterschweiflichtsaure, blos dadurch, daß mehr Schwefel hinzukommt, umändern, so braucht man, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln, nur die Quantität des hinzugekommenen Schwefels zu bestimmen. Oxydirt man unterschweiflichtsaure Baryterde mittelst der Salpetersäure, und bestimmt dann die Menge der Schwefelsäure, wie beim unterschweifelsauren 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 unterschweiflichte 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 unterschweiflichtsaure 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:

$\frac{1}{3}$ M. Schw.fgas	+ 3 M. Sauerst.	= 2 M. gasförm. Schwefelsäure,	Wie sind die Säuren des Schwefels dem Maasse nach zusammengesetzt?
$\frac{1}{3}$ - -	+ 2 $\frac{1}{2}$ - -	= Unterschwefelsäure,	
$\frac{1}{3}$ - -	+ 2 - -	= 2 M. gasförm. schweflichte S.	
$\frac{1}{3}$ - -	+ 1 $\frac{2}{3}$ - -	= unterschweiflichtsaure Schwefels.	
$\frac{1}{3}$ - -	+ 1 - -	= unterschweiflichte Säure.	

III. Selen und Sauerstoff.

1. Selenichte Säure = 100 Selen + 40,436 Sauerstoff.
2. Selensäure = - + 60,654 -

1. Selenichte Säure.

81. 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 weisse 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 selenich-
ten Säure,
Se,

Eigenschaften
derselben.

82. 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 selenichtsauren Salzes zuerst Salzsäure, und dann schweflichtsaures Ammoniak oder Natron hinzu; die ausgetriebene schweflichte Säure verwandelt sich auf Kosten der selenichten Säure in Schwefelsäure und das Selen scheidet sich aus der kalten Flüssigkeit als dunkelrother Niederschlag aus, welcher beinahe schwarz erscheint, wenn

Reduction
durch schwef-
lichte Säure.

man die Flüssigkeit erwärmt und kocht, wodurch das Selen zusammenbackt. Nur durch Kochen wird das Selen vollständig ausgefällt.

Selenicht-
saure Salze.

83. Die selenichte Säure hat große 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 Wasser und Stickstoffgas zerlegt, wobei zugleich Ammoniak entweicht.

2. Selensäure.

Darstellung
der
Selensäure,
Se.

84. Die Selensäure bildet sich, 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 überschüssiger Salpetersäure auf, 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 mufs. 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 Gefäfse, und trennt das selensaure Natron durch Krystallisation. Das selensaure Natron löst man wieder auf, läfst es noch einmal 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, übergiefst 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.

85. 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. Man erhält diese Säure gleichfalls, wenn man Selen mit etwas Wasser übergießt und Chlorgas langsam durch ein Rohr bis auf das Selen unter dem Wasser so lange leitet, bis es vollständig aufgelöst ist, dann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und Chlor im Ueberschuß hineinleitet. Auch wenn man zu einer Auflösung von selenichtsauerm Kali kaustisches Kali hinzusetzt und Chlor hineinleitet, erhält man selensaures Kali. Jedoch kann man, da man durch Abdampfen die Salzsäure nicht austreiben kann, weil sie bei einer erhöhten Temperatur die Selensäure zersetzt, diese Methode, um reine concentrirte Selensäure zu erhalten, nicht benutzen.

Eigenschaften
der Selen-
säure.

86. 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 dafs sie dagegen die niedrigere Oxydationsstufe leicht reducirt. Will man daher Selen aus einer Flüssigkeit, die Selensäure enthält, ausscheiden, so mufs 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 dafs z. B. die selensaure Baryterde nicht vollkommen durch Schwefelsäure zerlegt wird; sie gehört folglich zu den stärksten Säuren.

87. Die Selensäure und die selensauren Salze sind dadurch besonders wichtig geworden, dafs die Säure selbst sowohl, als die Salze derselben nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, wie die Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze, so dafs 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, dafs 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 dafs diese Salze den besten und sichersten Beweis darbieten, dafs gleiche Krystallformen eine Zusammensetzung nach denselben Verhältnissen anzeigen. Beim selensauren Kali z. B. hatte man dieselbe Form beobachtet, wie beim

Die selensauren Salze sind wie die schwefelsauren Salze zusammengesetzt,

haben ähnliche Eigenschaften

und dieselbe Krystallform.

schwefelsauren; aus dieser Gleichheit der Form konnte man schliessen, dafs der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Säure, wie in dem schwefelsauren Salze, sich wie 1 : 3 verhalte, und dafs 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 jedesmal, 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, auf sie wieder zurückkommen. Man nennt die Substanzen, welche dieselbe Krystallform haben, isomorph.

Das Selenoxyd.

88. 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,

89. 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. I, 1. p. 86), dafs sich 100 Th. Selen mit 40,436 Th. Sauerstoff verbinden. Bestimmt man im neutralen selenichtsäuren Baryt den Baryt mit Schwefelsäure, so findet man, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2 sich verhalte.

90. Wird wasserfreies selensaures Natron mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, und die gebildete selenichte Säure durch schweflichtsaures 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 Natron durch andere Versuche kennt; was Natron und Selen weniger wiegen, als das angewandte Salz, ist Sauerstoff, welcher mit dem Selen zu Selensäure verbunden war. Aus einem solchen Versuch fand man, daß 100 Th. Selen mit 60,6 Th. Sauerstoff verbunden waren, und daß 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.

der Selensäure
und ihrer
Salze.

IV. Phosphor und Sauerstoff.

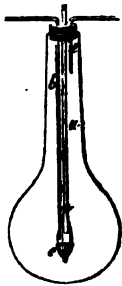
1. Phosphorsäure	=	100 Phosphor	+ 127,458 Sauerstoff.
2. Phosphorichte Säure	=	-	+ 76,475 -
3. Unterphosphorichte Säure	=	-	+ 25,492 -
4. Phosphoroxyd	=	-	+ 16,994 -

1. Phosphorsäure.

91. 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. Will man wasserfreie Phosphorsäure in größerer Menge bereiten, so entzündet man ein Stückchen Phosphor, welches man in ein Porzellanschälchen auf einem großen Porzellanteller, über den man

Darstellung
der wasser-
freien Phos-
phorsäure,
P.

eine große Glasglocke stellt, gelegt hat. Um die Feuchtigkeit zu entfernen, kann man noch vorher unter der Glocke eine Schale mit Schwefelsäure eine Zeitlang stehen lassen. Wenn das Stückchen Phosphor verbrannt ist, trägt man ein neues ein und lüftet von Zeit zu Zeit die Glocke, um atmosphärische Luft zuzulassen. Freier von Wasser erhält man die Phosphorsäure, wenn man einen großen Glaskolben zur Verbrennung des Phosphors anwendet. Man verschließt ihn mit einem Kork, durch den ein dünnes Porzellanrohr *a* hindurchgeht, an welches man unten mit Platindrähten eine Porzellschale *c* aufhängt, in die man Phosphorstückchen durch das Rohr *a*, welches man gleich darauf wieder mit einem Kork verschließt, von Zeit zu Zeit hineinfallen läßt. Durch das Rohr *b* läßt man aus einem Gasbehälter atmosphärische Luft einströmen, welche zuerst durch eine Kaliflüssigkeit und dann durch



ein Chlorcalciumrohr geht, um den Strom zu reguliren und alles Wasser wegzunehmen; durch das Rohr *c* entweicht Stickstoffgas und eine höchst unbedeutende Menge Phosphorsäure. Nach Beendigung der Operation nimmt man den Kork mit den Röhren heraus, verschließt die Oeffnung des Kolbens, und kann die Phosphorsäure, welche etwas zusammenbackt, durch Schütteln vereinigen.

Eigenschaften
derselben.

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 reinen
Phosphor-
säure.

92. Am reinsten erhält man die Phosphorsäure, wenn man reinen Phosphor mittelst Salpetersäure oxydirt; man erwärmt 1 Th. Phosphor und 13 Th. verdünnte

Salpetersäure (von 1,200 spec. Gew.) in einer Retorte, welche man in ein flaches Sandbad stellt, so lange, als noch die Salpetersäure zersetzt wird; Stickstoffoxyd entwickelt sich dabei, und ein Theil Salpetersäure und etwas Phosphor destilliren in die Vorlage über. Von Zeit zu Zeit gießt man, was übergegangen ist, in die Retorte wieder zurück. Ist der Phosphor vollständig aufgelöst, so enthält die Auflösung hauptsächlich phosphorichte Säure; diese dampft man am bequemsten in einer Porzellanschale ein; hat dies ungefähr bis zur Hälfte statt gefunden, so tritt eine starke Gasentwicklung ein, indem sich die phosphorichte Säure auf Kosten der noch zurückgebliebenen Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt. Man setzt alsdann noch so lange Salpetersäure zu, bis keine Zersetzung derselben mehr statt findet, und erhitzt sie darauf so lange, bis keine Salpetersäure mehr entweicht, wobei die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr bis 190° steigt. Sollte der Phosphor arsenikhaltig gewesen sein, so verdünnt man die eingedampfte Flüssigkeit mit 3 Th. Wasser, leitet in die Auflösung Schwefelwasserstoff, bis sie damit gesättigt ist, und stellt sie dann einige Tage an einen gelinde erwärmten Ort hin. Der Arsenik sondert sich vollständig als Schwefelarsenik ab. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man ein und glüht den Rückstand gelinde in einer Platinschale.

93. 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 11,2 p. C. Wasser, so daß der Sauerstoff des Wassers darin zum Sauerstoff der Phosphorsäure wie 1:5 sich verhält. Läßt man diese glasige Phosphorsäure sehr langsam aus der Luft Wasser anziehen, so tritt ein Punkt ein, bei welchem sich in der syrupsdicken Flüssigkeit große Krystalle, $\text{H}^3 \text{P}$, bilden. Zuweilen bilden sich zwei verschiedene Lagen von

Eigenschaften
derselben;

drei Hydrate:
 $\text{H}^3 \text{P}$

$\text{H}^3 \text{P}$

$\text{H}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$, Krystallen, die untere besteht aus einer dichten krystal-
linischen Masse, $\text{H}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$, die obere aus den großen Kry-
stallen.

zersetzt
kieselsaure
Verbindungen,
das Glas
u. s. w.

94. 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 Was-
ser 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, die in
Wasser unlöslich sind, gebildet werden; dasselbe findet
statt, wenn die Phosphorsäure Kalkerde enthält.

Darstellung
der Phosphor-
säure aus den
Knochen.

95. Eine nicht ganz vollkommen reine Phosphorsäure
gewinnt man aus den gebrannten Knochen, welche $\frac{1}{4}$ ihres
Gewichts phosphorsaure Kalkerde enthalten. Man läßt
nämlich 1 Th. gebrannter Knochen mit $\frac{1}{4}$ Th. Schwefel-
säure, welche man mit 10 Th. Wasser verdünnt hat, ei-
nen Tag lang digeriren; hierdurch bildet sich schwefel-
saure Kalkerde, wovon 1 Th. 240 Th. Wasser zur Auf-
lösung 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 schwe-
felsaurem 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 Phos-
phorsäure zurückbleibt.

96. Die Phosphorsäure hat große Verwandtschaft zu
den Basen. Bei der gewöhnlichen Temperatur steht sie
zwar in dieser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasser-
stoffsäure 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 : 1 : 2 oder zu 3 ist.

97. Die Phosphorsäure und die phosphorsauren Salze zeigen auf eine recht interessante Weise eine Erscheinung, welche ich schon weitläufig erwähnt habe: dafs 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 man sie verbindet, abhängig. Ist so viel Basis vorhanden, dafs der Sauerstoff derselben zum Sauerstoff der Säure sich wie 3 : 5 verhält, so ist Phosphorsäure in der Verbindung enthalten; das Wasser kann in diesen Verbindungen die Stelle einer Basis vertreten. 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 phosphorsaure Natron, in welchem der Sauerstoff des Natrons sich zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 und der des Wassers wie 1 : 5, also beide zusammen wie 3 : 5 verhalten, bleibt beim Erhitzen unverändert, so lange es noch dieses Wasser enthält; 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 und der des Wassers zu dem der Säure wie 2 : 5, also der Sauerstoff beider zusammen genommen wie 3 : 5 sich verhält, verändert sich, erhitzt, nicht, so lange es dieses Wasser noch enthält; 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; dagegen erhält man diese wasserhaltigen Säuren, wie schon angeführt ist, krystallisirt, wenn man Metaphosphorsäure Wasser aus der Luft anziehen läßt.

Eigenschaften
der paraphosphorsäuren,
phosphorsäuren

98. Das phosphorsaure Natron kann man in einer Retorte, um den Luftzutritt abzuhalten, und um die Gasarten, 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 kohlen-saurem Natron; es bleibt alsdann bei den meisten 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, Talkerde, des Zinkoxyds, Silberoxyds u. s. w. hervorbringt, die Phosphorsäure wie im geglühten phosphorsauren Natron enthalten; die Niederschläge dagegen, welche man mit dem uneglühten 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. 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, indem die Paraphosphorsäure durch die Verbindung mit Natron in Phosphorsäure umgeändert hat; dieselbe Umänderung bewirkt auch das Kochen mit Salpetersäure.

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 kohlensaurem 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 phosphor-

und metaphosphorsaurer Salze.

saures Natron. Aus einer syrupsdicken Auflösung, welche mehrere Jahre stand, krystallisirte gleichfalls gewöhnliches saures phosphorsaures Natron heraus. Glüht man Phosphorsäure sehr stark und löst sie in Wasser auf, so fällt diese Auflösung das Eiweiß; läßt man sie einige Wochen stehen, so fällt sie das Eiweiß nicht mehr und eine Silberauflösung gelb, hat sich also in gewöhnliche Phosphorsäure umgeändert. Sättigt man die frisch bereitete Auflösung mit kohlensaurem Natron, so erhält man gewöhnliches phosphorsaures Natron, so daß die Säure, die, wenn sie an Silberoxyd gebunden wird, sich nicht ändert, an Natron gebunden, sich umändert.

Wie sind diese Modificationen zu erklären?

99. Die angeführten Thatsachen beweisen, daß Phosphor und Sauerstoff, in demselben Verhältniß mit einander verbunden, drei verschiedene Säuren liefern und diese drei verschiedene Reihen von Salzen. Aehnliche isomerische Verbindungen sind schon mehrmals erwähnt worden; diese aber sind von besonderer Wichtigkeit, weil wir die eine willkürlich in die andere umzuändern im Stande sind und die Bedingungen, unter denen dies geschieht, kennen, und wir versuchen können diese Thatsachen zu erklären. Auch bei andern Säuren mag, je nachdem ein oder mehrere Basen sich mit ihr verbunden haben, eine Verschiedenheit entstehen; allein so wie die Basis weggenommen wird, so tritt der frühere Zustand wieder ein. Uebrigens sind die Verbindungen von Säuren mit mehr als 1 Atom Basis bei den Säuren mit einfachem Radical selten, denn gewöhnlich sind solche angebliche basische Verbindungen Doppelsalze, die aus dem neutralen Salze und dem Hydrate der Basis bestehen. Warum einige Säuren basische Verbindungen bilden können, andere nicht, so mag dies theils von der chemischen Anziehungskraft der Säuren abhängen, theils auch von der Lage der Atome, welche das Anlegen einer oder mehrerer Basen bedingt. Was die chemische Verwandtschaftskraft zu den Basen anbetrifft, so stehen diese drei Säuren des Phosphors einander ziemlich nahe. Ob 1, 2 oder 3 Atome Basis

sich mit der Säure verbinden können, hängt daher wahrscheinlich von der Art ab, wie die Atome von Phosphor und Sauerstoff in der Säure mit einander verbunden sind, und diese wiederum von der Anzahl Atome Basis, die darauf einwirken können. Die Art aber, auf welche die Atome der Säure mit einander verbunden sind, ist von gewisser Stabilität, so dafs, wenn paraphosphorsaures Natron in Wasser gelöst ist, ein Zusatz kaustischen Natrons nicht hinreichend ist, um gewöhnliches phosphorsaures Natron zu bilden; welches nur statt findet, wenn bei einer erhöhten Temperatur die Basis einwirkt.

Denken wir uns, dafs, wie bei der Schwefelsäure, 3 Atome Sauerstoff um 1 Atom Schwefel, bei den phosphorsäuren 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.

100. 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

Die drei Säuren selbst sind isomerisch.

der Phosphorsäure mit einander verbunden sind, hervor-
gebracht werden.

Isomerische
phosphorsaure
Salze.

101. Uebrigens kommen auch bei den phosphor-
sauren 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 ge-
glüht werden, sind in Wasser vollkommen unlöslich, und
doch mit dem metaphosphorsäuren ganz gleich zusammen-
gesetzt. Auf solche Verbindungen werde ich insbeson-
dere bei der Kieselsäure zurückkommen.

102. Da ein Atom Phosphorsäure aus 2 Atomen Phos-
phor und 5 Atomen Sauerstoff besteht, so ist in den gewöhn-
lichen phosphorsauren Salzen 1 Atom Phosphorsäure stets
mit 3 Atomen Basis, in den paraphosphorsauren mit 2
Atomen und in den metaphosphorsauren mit 1 Atom ver-
bunden und man könnte daher diese drei Säuren auch
durch den Namen dreibasige, zweibasige und einbasige
Phosphorsäure von einander unterscheiden. Wie sich
zu diesen die mehrbasigen, besonders die zweibasigen, zu-
sammengesetzten Säuren z. B. die Benzoëschwefelsäure
verhalten, habe ich schon vorher angedeutet.

2. Phosphorichte Säure.

Wasserfreie
phosphorichte
Säure.
p.

103. Wasserfrei erhält man die phosphorichte Säure,
wenn man in ein gebogenes, 10 Zoll langes Rohr, wovon
man das eine Ende bis auf eine kleine Oeffnung zuge-
blasen hat, nahe der Oeffnung ein Stückchen Phosphor
hineinlegt und bis zur Entzündung erhitzt; da ein Ueber-
schufs von Phosphor verhältnißmäfsig zu der geringen
Menge Luft, welche durch die kleine Oeffnung einströ-
men 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 phos-
phor-

phorichte 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.

104. Mit Wasser verbunden, erhält man die phosphorichte Säure, wenn Chlorphosphor allmählig zu Wasser ^{Darstellung der wasserhaltigen Säure.} hinzugesetzt wird; dabei entweicht Chlorwasserstoffsäure 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 abgibt, welcher sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet.

105. Daß Phosphor, wenn er der Luft ausgesetzt wird, leuchtet, und daß dabei phosphorichte Säure gebildet wird, habe ich schon früher angeführt (s. I, 1. p. 66. §. 74.) ^{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 daß

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 Verbin-

dung 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 daß eine Auflösung derselben eine Quecksilberchloridauflösung nicht mehr fällt. Mit Unrecht hat man daher angenommen, daß auf diese Weise eine eigene Säure, die phosphatische Säure, gebildet werde.

Eigenschaften
derselben.

106. 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.

Phosphoricht-
saure Salze.

107. 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 phosphorsaurer Salze zurückbleiben.

3. Unterphosphorichte Säure.

Darstellung
der unterphos-
phorichten
Säure,
p.

108. Bei dem Phosphorwasserstoffgase habe ich schon angeführt (s. I, 1. p. 70. §. 77.), daß, wenn man Phosphor mit Auflösungen von Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde kocht, Wasser zerlegt werde, Phosphorwasserstoffgas sich bilde, und ein unterphosphorichtsau-

res Salz entstehe, welches durch die alkalische Auflösung, die im Ueberschufs vorhanden ist, in ein phosphorichtsaures umgeändert wird; denn wenn man die unterphosphorichten Salze mit einer Auflösung eines Alkali kocht, so bewirkt dieses durch seine Verwandtschaft zu der sich bildenden phosphorichten Säure, welche eine größere Menge Basis sättigt, als die unterphosphorichte Säure, eine Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas entweicht, und die unterphosphorichte Säure wird zu phosphorichter Säure 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 unterphosphorichtsaures Kali. Am besten erhält man die unterphosphorichte Säure und ihre Salze, wenn man eine Auflösung von Baryterdehydrat so lange zusammen mit Phosphor kocht, bis der Phosphor aufgelöst ist; die filtrirte Auflösung enthält unterphosphorichte Säure und Baryt; statt Baryterde kann eben so gut Kalkerde, die man mit Wasser anrührt (Kalkmilch), angewendet werden. Setzt man so viel Schwefelsäure hinzu, bis die Baryterde oder Kalkerde 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.

109. Die unterphosphorichtsauren Salze der Alkalien erhält man, wenn man unterphosphorichtsaure Baryterde oder unterphosphorichtsaure Kalkerde mit den Auflösungen der kohlen-sauren Alkalien fällt; die übrigen Salze durch Auflösung der Basis in unterphosphorichter Säure. Sie sind alle sehr leicht in Wasser löslich; das

Die unter-
phosphoricht-
sauren Salze.

Kali-, Natron- und Ammoniaksalz zerfließen. Die unterphosphorichtsaure Kalkerde, $\text{CaP} + 2\text{H}$, Strontianerde, Magnesia, $\text{MgP} + 8\text{H}$, das unterphosphorichtsaure Nickel-oxyd, Bleioxyd, $\text{PbP} + 2\text{H}$, und Kobaltoxyd, $\text{CoP} + 8\text{H}$, und das Baryterdesalz erhält man in Nadeln, $\text{BaP} + 3\text{H}$, und bestimmbaren Krystallen, $\text{BaP} + 2\text{H}$, und viele andere Salze kann man schön krystallisirt erhalten; diese zerfließen nicht an der Luft. Durch Erhitzen kann man aus den unterphosphorichtsauren Sauren, ohne sie zu zersetzen, nicht alles Wasser entfernen. Zwei Atome, 4H , bleiben stets zurück, beim Kalksalz selbst wenn man es bis 300° erhitzt; steigert man die Temperatur höher, so entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und ein phosphorsaures Salz bleibt zurück; 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 ihrer Säure wegen interessant; ich werde daher auf dieselben nicht wieder zurückkommen.

4. Phosphoroxyd.

Darstellung
des Phosphor-
oxyds,
 P^2O^3 .

109. Läßt man zu Phosphor, welchen man durch Aufgießen von heißem Wasser geschmolzen hat, durch ein enges 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 beim Kochpunkte des Quecksilbers sich noch nicht zersetzt. Den Phosphor kann man noch bequemer mit Schwefel-

Eigenschaften
desselben.

kohlenstoff, worin er sich sehr leicht auflöst, wegnehmen. Bis zur Rothglühhitze beim Zutritt der Luft erhitzt, oder mit Salpetersäure übergossen, entzündet sich die rothe Masse 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, dafs, 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 verlischt, fortdauernd umführt. Man pflegt, unstreitig weil dadurch die feinere Vertheilung noch vermehrt wird, mit dem Phosphor etwas Magnesia zu mengen.

Von anderer Zusammensetzung, als das rothe Phosphoroxyd, scheint ein canariengelbes Pulver zu sein, welches man erhält, wenn man in einem grofsen Ballon Phosphor, auf welchen man so viel Phosphorchlortr giefst, dafs er damit bedeckt ist, sich allmählig oxydiren läßt, wobei eine gelbe Substanz sich ausscheidet, welche man mit Wasser auszieht. Erwärmt man die gelbliche Auflösung, so scheidet sich Phosphoroxydhydrat, $P^4O + 2H$, in gelben Flocken aus, welches unter der Glocke der Luftpumpe sich in Phosphoroxyd, P^4O , umändert. Mit alkalischen Basen soll es sich zu schwarzen Verbindungen vereinigen, erhitzt, in das rothe Phosphoroxyd sich umändern und dann nicht mehr mit Basen verbinden.

Ein anderes
Phosphor-
oxyd.

Zusammensetzung der Säuren des Phosphors und ihrer Salze.

110. Eine Quantität Phosphor wurde mit einem Ueberschufs 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.

Zusammen-
setzung der
Phosphor-
säure,

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. Geglühten 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 zu dem der Säure in den sauren Salzen sich wie 1 : 5, in den basischen wie 3 : 5 verhält.

111. 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. I, 1. p. 86. §. 98.), die Zusammensetzung des Chlorphosphors und 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. 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. Aufser diesen neutralen phosphorichtsauren Salzen giebt es auch noch basische.

112. Die unterphosphorichtsauren Salze entziehen auf ähnliche Weise, wie die phosphorichtsauren Salze dem Quecksilberchlorid 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 unterphosphorichtsaurer 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. 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 Sauerstoff der Phosphorsäure, welche durch die Oxydation der unterphosphorichten Säure gebildet wird, $\frac{1}{4}$ in der unterphosphorichten Säure enthalten ist, und $\frac{3}{4}$ hinzukommen, und daß der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den unterphosphorichtsauren Salzen wie 1:1 sich verhält.

der unterphosphorichten Säure,

ihrer Salze;

113. 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.

des Phosphoroxys.

Aus dem specifischen Gewicht des gasförmigen Phosphors folgt, dafs

1 M. Phosphorgas	+ 5 M. Sauerstoffgas	= Phosphorsäure,
1 - - -	+ 3 - - -	= phosphorichte Säure,
1 - - -	+ 1 - - -	= unterphosphorichte Säure,
1 - - -	+ $\frac{1}{2}$ - - -	= Phosphoroxyd.

Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff.

Theorie der Bildung der Chlor-, Brom- und Jodsäure. 114. 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

Kali und Chlor.

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 absorbirten 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 chlorsaurem Kali vereinigt.

100 Kali d. Sat. 16,95	} 43,30 chlors. Kali =	{ 26,64 Chlors. =	{ 12,51 Chlor
75,04 Chlor	} 131,74 Chlorkal. =	{ 62,54 Chlor	{ 13,841 Kalium

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 fortdauerndem Kochen hinzusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt gefärbt zu erscheinen. Die Farbe zeigt an, dafs 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 - - |

1. Ueberchlorsäure,

115. 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 bilden, 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

Darstellung
des überchlor-
sauren Kali's,

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 fort dauert; die Masse besteht alsdann aus einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche man leicht, da das letztere nur in 63 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.

der Ueber-
chlorsäure,
Gl.

116. 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 Kali zu einer unlöslichen Verbindung; durch Filtration trennt man den Niederschlag von der Auflösung der Ueberchlorsäure. Um diese ganz rein von Kieselfluorwasserstoffsäure 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 kieselfluorwasserstoffsäurem 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.

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.

Eigenschaften
derselben.

117. Die Auflösung der Ueberchlorsäure kann man, ohne daß eine Zersetzung erfolgt, bis zu einem specifi-

schen 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, daß Chlor und Sauerstoff durch eine große Verwandtschaft in dieser Säure mit einander verbunden sind. Destillirt man die Ueberchlorsäure mit der fünf-fachen Menge Schwefelsäure, so wird der größte 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 große Verwandtschaft.

118. Die Ueberchlorsäure hat eine so große Verwandtschaft zu den Basen, daß 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, zerfließen 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; geglüht, entwickeln die Salze, in denen das Metall der Basis eine größere Verwandtschaft zum Chlor als zum Sauerstoff hat, wie dieses z. B. mit dem Kalium und dem Natrium der Fall ist, Sauerstoff, und ein Chlor-metall bleibt zurück.

Ueberchlor-säure Salze.

2. Chlorsäure.

119. Die Chlorsäure gewinnt man ganz auf dieselbe Weise aus dem chlorsauren Kali, wie die Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali, nur muß man die Flüssigkeit, wenn man die Baryterde ausgeschieden hat, entweder bei der gewöhnlichen Temperatur unter einer Glocke mittelst Schwefelsäure, oder bei einer sehr

Darstellung
der Chlor-säure,
Gl.

gelinden Temperatur abdampfen; man kann sie zuletzt als eine syrupsdicke Flüssigkeit erhalten, wovon ein Tropfen auf Papier oder Leinwand geworfen, diese augenblicklich bleicht und sie gleich darauf entzündet. Im diluirten Zustande röthet sie 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.

Chlorsäure
Salze.

120. Die Chlorsäure hat eine große 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 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,
Gl.

121. Gießt man in eine große, mit Chlorgas gefüllte Flasche Quecksilberoxyd, welches man mit der zwölf-fachen Menge Wassers angerührt hat, verschließt 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 wird, durch die Auflösung getrennt ist. Reiner und besser erhält man sie, wenn man eine große Flasche mit trockenem Chlorgase füllt und in dieselbe ein kleines Rohr, welches man zu $\frac{2}{3}$ mit Quecksilberoxyd und zu $\frac{1}{3}$ mit feinem trockenem Sand gefüllt hat, hineinbringt, darauf die Flasche luftdicht verschließt und durch Schütteln Sand und Quecksilber aus dem Glasrohr herausfallen läßt. Die Farbe des Chlors verschwindet sehr schnell und wenn man das Gefäß unter Quecksilber öffnet, so füllt es sich damit zur Hälfte.

in Wasser
aufgelöst,

als Gas.

122. Das Gas ist farblos, 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; in der wässerigen Auflösung ist es beständiger, doch zersetzt es sich auch nach und nach, indem Chlorsäure, Chlor und Sauerstoff sich bilden; directes Sonnenlicht beschleunigt die Zersetzung. Viele Substanzen, welche man in das Gas hineinbringt, zersetzen es mit Explosion, z. B. Schwefel, Phosphor, verschiedene Metalle, selbst Fließpapier.

Eigenschaften
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 $\frac{1}{4}$ M. Sauerstoff der unterchlorichten Säure verbunden, und $\frac{1}{2}$ M. Chlor war dadurch frei geworden.

der wässerigen
Auflösung,

123. In der concentrirten wässerigen 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 Arseniksäure 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 Platin wirken nicht darauf ein. Quecksilber zersetzt sie sogleich, indem Quecksilberoxydchlorid gebildet wird. Silber entwickelt Sauerstoff, indem sich Chlorsilber bildet.

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 unterchlorichten
sauren Salze.

124. 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. Mit schwachen Basen kann man sie nicht verbinden. Quecksilberoxyd z. B., in Wasser vertheilt, giebt mit Chlor Quecksilberoxydchlorid und unterchlorichte Säure, die, wenn auch viel Ueberschufs von Quecksilberoxyd vorhanden ist, sich nicht damit verbindet. Die unterchlorichtsauen Salze der starken Basen zersetzen sich durch eine geringe Temperaturerhöhung und durch das Sonnenlicht sehr leicht, indem chlorsaure Salze und Chlormetalle sich bilden. Das Kali-, Natron-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalz kann man ohne Zersetzung unter der Glöcke der Luftpumpe trocken erhalten. Setzt man zu einer Auflösung von unterchlorichtsaurer Kalkerde, die überschüssige Kalkerde enthalten kann, Eisenoxyd, Mangansuperoxyd und andere Oxyde dieser Art, so wird sie, ohne dafs diese Oxyde sich verändern, in Chlorcalcium und Sauerstoff zerlegt, wobei diese Oxyde auf ähnliche Weise wie bei Zersetzung des oxydirten Wassers, als Contactsubstanzen, wirken.

An Verwandtschaft steht diese Säure der Kohlensäure gleich; sie kann die Kohlensäure austreiben, und wird durch einen Strom Kohlensäure aus ihren Verbindungen ausgeschieden. Die unterchlorichtsauen Salze verhalten sich auf ähnliche Weise, was ihre oxydirende Eigenschaften anbetrifft, wie die Auflösung der Säure. Setzt man zu einer Auflösung eines unterchlorichtsauen Salzes Schwefelsäure im Ueberschufs, so entwickelt sich unterchlorichte Säure, ist darin zugleich ein Chlormetall in hinreichender Menge enthalten, so entweicht unter Aufbrausen Chlor, setzt man nur so viel Schwefelsäure hinzu, als nothwendig ist, um die Basis des unterchlorichtsauen Salzes zu sättigen, so erhält man nur unterchlorichte Säure. Man kann aus dem Chlorkalk, wenn man ihn vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure so lange versetzt, bis sich ein wenig freies Chlor zeigt, unterchlorichte Säure darstellen. Leitet man Chlor in eine Auflösung eines unterchlorichtsauen Salzes, und destillirt,

so erhält man unterchlorichte Säure, zugleich aber ändert sich eine große Menge des unterchlorichtsauen Salzes in chlorsaures Salz und Chormetall um.

Die Bleich-
flüssigkeiten.

125. 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 unterchlorichtsauen Salze sich in chlorsaure Salze und Chlormetalle z. B. unterchlorichtsaurer Kalkerde in chlorsaure Kalkerde und Chlorcalcium, $3\text{Ca}\ddot{\text{O}}\text{Cl} = 2\text{CaCl}$ und $\text{Ca}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$, zersetzen, so muß sich in den unterchlorichtsauen Salzen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 1 verhalten und von 2 Th. Kalkerde muß der eine Theil seinen Sauerstoff an die Hälfte des zugeleiteten Chlors abgeben, und Chlorcalcium wird gebildet, während der andere Theil unterchlorichtsaurer Kalkerde bildet, 2Ca und $2\text{Cl} = \text{CaCl}$ und $\text{Ca}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$.

3. $\text{Ca}\ddot{\text{O}}\text{Cl} = 2\text{Ca}$
 Cl u. $\text{Ca}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$.

Ein Atom unterchlorichte Säure bleicht eben so viel als 2 Doppelatome Chlor. Was die bleichenden Eigenschaften dieser Salze anbetrifft, so geben sie ohne Zusatz von Säure Sauerstoff an die Pigmente ab, mit Zusatz von überschüssiger Säure entwickelt sich Chlor. 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 auf die Pigmente einwirkt; versetzt man sie aber mit Säure, so entwickelt sich Chlor und dieses wirkt auf die Pigmente ein.

126. Wenn man chlorsaures Kali mit diluirter Chlorsäure 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 unter-

unterchlorichten Säure giebt, so ist es zweckmäfsig, ihr diesen Namen zu geben.

Zusammensetzung der Säuren des Chlors und der Salze derselben.

127. Glüht man chloresures Kali, so bleibt Chlor- Zusammen-
setzung.
kalium zurück und reines Sauerstoffgas entweicht, welches man sowohl dem Maafse 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.

$$100 \text{ chloresures Kali} = \begin{cases} 60,85 \text{ Chlorkalium} = \begin{cases} 31,96 \text{ Kalium.} \\ 28,89 \text{ Chlor.} \end{cases} \\ 39,15 \text{ Sauerstoff.} \end{cases}$$

31,96 Th. Kalium vereinigen sich mit 6,53 Th. Sauerstoff; mit 28,89 Th. Chlor waren also 32,62 (39,15 — 6,53) Theile Sauerstoff verbunden, welches auf 100 Th. Chlor 112,956 Th. Sauerstoff beträgt, oder auf 2 M. Chlor 5 M. Sauerstoff ($\frac{100}{2,44} : \frac{112,956}{1,1026} :: 2 : 5$). Außerdem folgt aus diesem Versuche, dafs in den neutralen chloresuren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 5 (6,53 : 32,6) verhält. der Chlor-
säure,

der chloresu-
ren Salze,

128. Da das überchloresure Kali, wenn es durch Hitze zerlegt wird, reines Sauerstoffgas und Chlorkalium giebt, so hat man auf dieselbe Weise, wie beim chloresuren Kali, gefunden, dafs 100 Th. Chlor in der Ueberchloresure mit 158,138 Th. Sauerstoff, oder 2 M. Chlor mit 7 M. Sauerstoff darin verbunden sind, und dafs in den überchloresuren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 7 sich verhalte. der Ueber-
chloresure

und ihrer
Salze

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 Ueberjod-
säure,
J.

129. Leitet man in eine Auflösung von jodsaurem Natron, zu welcher man Natron hinzusetzt, Chlor, so scheidet sich basisch überjodsaures Natron als ein schweres krystallinisches Pulver aus; eine erhöhte Temperatur befördert den Proceß. Sehr bequem erhält man dieses Salz, wenn man zu 1 Th. Jod, welchen man mit 10 Th. Wasser übergießt, zuerst so lange Chlor leitet, bis sich alles Jod aufgelöst hat, dann 7 Th. lufttrocknes kohlen-saures Natron, in Wasser gelöst, hinzusetzt, und darauf, indem man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so lange Chlor hindurchleitet, als noch sich von dem Salz ausscheidet. 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 basisch 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 in trockner Luft sich nicht verändern; erhitzt, schmelzen sie bei 130°, bei 160° verlieren sie ihr Krystallwasser und bei 190° geben sie Sauerstoff ab, indem sich zuerst Jodsäure bildet, welche, wenn man das Erhitzen fortsetzt, sich in Jod und Sauerstoff zerlegt; mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sie Chlor und Jod-säure bleibt zurück. In Alkohol und Aether ist sie ziemlich löslich; sie giebt sehr leicht Sauerstoff ab, in Berührung mit überschüssigem Zink z. B. wird sie vollständig reducirt. Neutralisirt man das Natronsalz mit Salpeter-säure und fällt die Auflösung desselben mit einem neu-

Eigenschaften
derselben.

tralen salpetersauren Baryt-, Blei- oder Kalksalze, so reagirt die Flüssigkeit sauer; durch das Bleisalz kann alle Ueberjodsäure herausgefällt werden, und aus dem Bleisalz kann man, indem man es mit Schwefelsäure zerlegt, leicht reine Ueberjodsäure gewinnen. Die überjodsauren Salze sind noch wenig untersucht. Löst man das basische Silbersalz durch Unterstützung von Wärme in Salpetersäure auf und läßt die Auflösung erkalten, so sondert sich das Silbersalz, $\text{Ag}^{\text{J}} + 3\text{H}$, in gelben Krystallen aus.

Glüht man jodsaure Baryterde, Kalkerde oder Strontianerde, löst den Rückstand in Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt basisch überjodsaures Silberoxyd nieder, indem sich beim Glühen, wobei Jod und Sauerstoff weggehen, ein sehr basisches Salz bildet. Jodsaures Kali giebt, geglüht, kein überjodsaures Salz, welches man jedoch auf dieselbe Weise, wie das Natronsalz, erhält und zwar scheidet sich das neutrale Salz krystallinisch, K^{J} , aus. Versetzt man die Auflösung desselben mit kaustischem Kali und dampft sie zur Krystallisation ab, so erhält man ein basisches Salz in kleinen Krystallen von K^{J} .

Das basisch überjodsaure Natron ist in kaltem Wasser fast unlöslich, im warmen etwas leichter; aus der heißen Auflösung erhält man es beim Erkalten derselben krystallinisch $\text{Na}^{\text{J}} + 3\text{H}$. Löst man es in Ueberjodsäure auf, so erhält man beim Verdampfen der Lösung Krystalle von Na^{J} .

2. Jodsäure.

130. Wenn man Jod mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure in einem Kolben erwärmt, und das Jod, Darstellung der Jodsäure, welches im Halse des Kolbens sich ansetzt, mit der Säure J. 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, welche die anhängende saure Flüssigkeit einsaugt. Am vortheilhaftesten erhält man die Jodsäure, wenn man das jodsaure Kali von der Bereitung des Jodkaliums in heissem Wasser auflöst und mit einer heissen Auflösung von Chlorbarium fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt und die filtrirte Auflösung zur Krystallisation abdampft. 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 Platin und Gold.

Eigenschaften
derselben,

Salze derselben.

Die jodsauren Salze erhält man entweder durch direct Verbindung der Basis mit der freien Säure, z. B. das Ammoniak-, Magnesia-, Kobalt- und Nickelsalz, oder indem man das lösliche Salz der Basis mit jodsaurem Kali oder Natron fällt, z. B. das Kalk-, Strontian-, Baryt-, Silberoxyd-, Quecksilberoxydul-, Zinkoxyd-, Bleioxydsalz. Mit Kali, Natron und Ammoniak verbindet sich die Jodsäure zu neutralen, in Wasser löslichen Salzen, welche die Pflanzenfarben nicht verändern. Das Kali und Ammoniaksalz sind wasserfrei, sie krystallisiren in Würfeln, jenes ist in 13,45 Th. Wassers löslich, dieses in 6,9 kochendem und 38,5 kaltem. Jodsaure Magnesia, die in 3 kochenden und 9,43 kaltem Wassers löslich ist, erhält man in kleinen Krystallen.

$Mg\ddot{J} + 4H$. Das jodsaure Kohaltoxyd, $Co\ddot{J} + H$, Nickeloxyd, $Ni\ddot{J} + H$, Zinkoxyd, $Zn\ddot{J} + 2H$, Manganoxydul, $Mn\ddot{J}$, Kupferoxyd, $2Cu\ddot{J} + 3H$, sind sehr wenig in Wasser löslich; jodsaures Bleioxyd, $Pb\ddot{J}$, Quecksilberoxydul, $Hg\ddot{J}$, und Silberoxyd, $Ag\ddot{J}$, sind unlöslich in Wasser, das letztere ist löslich in Ammoniak und krystallisirt aus der Auflösung unverändert heraus. Jodsaure Baryterde, die sehr wenig löslich im Wasser ist, scheidet sich krystallinisch aus einer salpetersauren Auflösung aus, wenn sie mit Ammoniak versetzt wird, $Ba\ddot{J} + H$. Jodsaure Strontianerde ist, heifs gefällt, pulverförmig, $Sr\ddot{J} + H$, kalt gefällt, krystallinisch, $Sr\ddot{J} + 6H$; jodsaure Kalkerde ist ein krystallinischer Niederschlag, $Ca\ddot{J} + 5H$; beide sind wenig in Wasser löslich.

131. 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 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 der Natronverbindung 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 jodichtsaureres 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

Jodsaures
Natron und
Jodnatrium,
 $Na\ddot{J} + Na\ddot{J}$
 $+ 20H$.

2. NaOJ2O
= NaOJ5O
und NaJ.

an, so ist in beiden Verbindungen eine gleiche Menge Jod enthalten; dies ist um so wahrscheinlicher, da man eine krystallisirte Verbindung von jodsaurem Natron mit Chlornatrium, $\text{NaJ} + 2\text{NaCl} + 12\text{H}$, erhalten hat, als man die Flüssigkeit von der Darstellung des überjodsauren Natrons zur Krystallisation abdampfte.

Zusammensetzung der Ueberjodsäure und ihrer Salze,

132. 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.

der Jodsäure und ihrer Salze,

133. 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.

VII. Brom und Sauerstoff.

Bromsäure = 1 M. Bromgas + 2½ M. Sauerstoffgas.

Bromsäure.

Darstellung der Bromsäure,
Br.

134. Bromsauren Baryt versetzt man, sehr fein gepulvert, so lange mit Schwefelsäure, bis die ausgeschiedene Bromsäure etwas Schwefelsäure enthält und diese entfernt man durch vorsichtiges Zusetzen einer Baryterdelösung. 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.

Aufser der Bromsäure kennt man keine andere Oxydationsstufe des Broms mit Bestimmtheit; übrigens ist es nicht unwahrscheinlich, dafs es unterbromichtsaurer Salze giebt, welche den unterchlorichtsaurer analog sich verhalten, und welche man auf ähnliche Weise, wie diese, erhält; da, so lange man zu einer Kalilösung Brom nicht im Ueberschufs zugesetzt hat, die gelbliche Flüssigkeit das Vermögen zu bleichen besitzt. Alle Versuche, auf ähnliche Weise Ueberbromsäure darzustellen, wie Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure, sind bisher mislungen.

135. 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.

Zusammensetzung der Bromsäure und ihrer Salze.

Das bromsaure Kali erhält man, wenn man zu einer Auflösung von Kali in Wasser bis zur vollständigen Zersetzung desselben Brom hinzusetzt. Es ist in 15,2 kaltem Wasser löslich. Bromsaures Natron ist in 2,7 Th. Wasser löslich und wird leicht in großen Tetraedern krystallisirt erhalten. Das bromsaure Ammoniak zersetzt sich, wie das chlorsaure, so leicht, dafs man es kaum im festen Zustande aufbewahren kann, indem der Wasserstoff des Ammoniaks sich mit dem Sauerstoff der Säure verbindet. Das Baryterdesalz, welches in 24 Th. kochendem und 130 Th. kaltem Wasser löslich ist, erhält man durch Fällung, indem man heifse Auflösungen von essigsaurem Baryt und bromsaurem Kali mit einander versetzt, krystallinisch, $\text{Ba}\ddot{\text{Br}} + \text{H}$; das Silbersalz gleichfalls durch Fällung, es ist wasserfrei, in Ammoniak löslich; durch freiwilliges Verdunsten dieser Auflösung erhält man eine krystallisirte Verbindung, $\text{Ag}\ddot{\text{Br}} + 2\text{NH}_3$; ebenso das Quecksilberoxydulsalz, es ist unlöslich im

Wasser, zersetzt sich mit heißem Wasser in ein gelbes basisches Salz, $\text{Hg}^2\ddot{\text{Br}}$ und in Bromsäure, worin sich das neutrale Salz auflöst, welches beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen, $\text{Hg}\ddot{\text{Br}}$, sich ausscheidet. Löst man Bleioxyd in Bromsäure auf, so krystallisirt aus der heißen concentrirten Auflösung beim Erkalten das Bleisalz in kleinen Krystallen, $\text{Pb}\ddot{\text{Br}} + \ddot{\text{H}}$, heraus; es ist in 75 Th. Wassers löslich. Eben so erhält man das Quecksilberoxydsalz, $\text{Hg}\ddot{\text{Br}} + 2\ddot{\text{H}}$, welches in 64 Th. kochendem und 650 Th. kaltem Wasser löslich ist. Das Strontianerdsalz, $\text{Sr}\ddot{\text{Br}} + \ddot{\text{H}}$, ist in 3, das Kalkerdsalz, $\text{Ca}\ddot{\text{Br}} + \ddot{\text{H}}$, in 1,1, das Magnesiumsalz, $\text{Mg}\ddot{\text{Br}} + 6\ddot{\text{H}}$, in 1,4 Th. Wasser löslich, das Zinksalz, $\text{Zn}\ddot{\text{Br}} + 6\ddot{\text{H}}$, ist in 1 Th. Wasser löslich; das Cadmiumsalz, $\text{Cd}\ddot{\text{Br}} + \ddot{\text{H}}$, ist in 0,8 Th. Wasser löslich; das Kupferoxydsalz, $\text{Cu}\ddot{\text{Br}} + 5\ddot{\text{H}}$, krystallisirt schwierig. Diese leicht löslichen Salze erhält man durch Auflösung der kohlen-sauren Basen in der Bromsäure. Das Nickeloxydsalz, $\text{Ni}\ddot{\text{Br}} + 6\ddot{\text{H}}$, ist in 3,58 Th., das Kobaltoxydsalz, $\text{Co}\ddot{\text{Br}} + 6\ddot{\text{H}}$, in 2,2 Th. kaltem Wasser löslich, man erhält beide durch Zersetzung der schwefelsauren Basen mit bromsaurer Baryterde und Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe in Octaëdern; sie sind mit dem Magnesia- und Zinksalze isomorph, so wie das Strontianerde- dem Bleioxydsalze isomorph ist.

VIII. Kiesel und Sauerstoff.

Kieselsäure = 100 Kiesel + 108,18 Sauerstoff.

Kieselsäure.

Vorkommen
der Kiesel-
säure,
Si.

Quarz.

136. 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 schö-

nen 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. I, 1. §. 13. p. 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. 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 dafs auf 1 Th. des kieselsauren Kali's etwa 20 Th. Wasser kommen, und setzt so viel Säure zur Auflösung hinzu, dafs 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.

Eigenschaften
des Quarzes

in zwei Zu-
ständen.

Darstellung
der reinen
Kieselsäure.

Kann in Was-
ser gelöst
werden.

Eigenschaften
der reinen
Kieselsäure.

137. Dampft 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,

auf nassem
Wege,

138. 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.

bei erhöhter
Temperatur
gebildet.

Zusammen-
setzung der
Kieselsäure.

139. 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 kiesel-sauren Salze zusammengesetzt sind, hat man durch die Bestimmung des Gewichts der Kieselsäure und der Basen verschiedener Salze ermittelt; man hat fünf verschiedene Reihen von kiesel-sauren 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.

IX. Bor und Sauerstoff.

Borsäure = 100 Bor + 220,26 Sauerstoff.

Borsäure.

140. Die Borsäure kommt sowohl als Borsäure, wie auch als borsaures Natron in der Natur vor. Heiße Wasserdämpfe dringen nahe bei Siena in den vulkanischen Gegenden der toscanischen Maremnen aus der Erde hervor; sie enthalten an Gasarten Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff, bituminöse Theile und reißen mechanisch heißes tropfbar flüssiges Wasser, worin Borsäure, schwefelsaures Ammoniak, Kalkerde, oxydirtes Eisen, Thonerde und Chlorwasserstoffsäure gelöst sind, und Thon mit sich herauf. Das Wasser hat die Borsäure, die in der Tiefe rein oder in Verbindung mit Basen vorkommt und durch die Salzsäure ausgeschieden worden sein kann, aufgelöst. Der heiße Wasserdampf bildet sich dort unstreitig auf dieselbe Weise, wie in der Nähe von Puzzuoli und am Vesuv. Ueber den Oeffnungen, woraus die Wasserdämpfe und das tropfbar flüssige Wasser ausströmen, baut man Bassins und gewöhnlich das eine etwas höher, wie das andere, so daß

Vorkommen
derselben,
B.

Gewinnung
derselben aus
heißem Quel-
len,

man die wässrige Flüssigkeit von dem einen in das andere fließen lassen kann, aus dem vierten läßt man sie in einen großen Behälter und nachdem sie sich darin durch Absetzen geklärt hat, in Bleigefäße abfließen, die terrassenartig in zwei Reihen so hinter einander stehen, daß die Flüssigkeit des einen in das nächstfolgende mit einem Heber abgelassen werden kann. Jede Reihe besteht aus sieben Gefäßen; sie werden durch heiße Wasserdämpfe, welche dem Boden entströmen und die man herunterleitet, geheizt. Die concentrirte Auflösung läßt man in bleiernen Gefäßen krystallisiren, die Mutterlauge dampft man mit der Flüssigkeit ein und die Säure trocknet man. Man gewinnt in neun Fabriken, Monte-Carboli, Monte Rotundo u. s. w., die dicht neben einander liegen, 15000 Centner Borsäure. Diese Borsäure ist jedoch noch so unrein, daß sie nur $76\frac{1}{2}$ Th. krystallisirte Borsäure enthält; durch Umkrystallisiren erhält man sie 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 $2\frac{1}{2}$ 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.

aus dem Bo-
rax.

Eigenschaften
der Borsäure.

141. Die Borsäure ist farblos, schmilzt bei der Rothglühhitze zu einem farblosen Glase, und 100 Th. Wasser lösen bei 10° 2 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, $\text{B} + 3\text{H}$, und enthält alsdann 43,62 Th. Wasser, wovon sie die Hälfte bei einer gelinden Hitze abgibt, indem sie verwittert; bei einer etwas hö-

heren Temperatur wird die andere Hälfte gleichfalls ausgetrieben, der Luft ausgesetzt, zieht die geschmolzene Borsäure ihr Wasser wieder an und zerfällt.

142. 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, dafs 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 unstreitig als das neutrale anzusehen. Im Borax verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 6. Gegen Weinsteinsäure verhält sie sich wie eine Basis. Die weinsteinsäure Borsäure bildet mit dem weinsteinsäuren Kali ein Doppelsalz, welches eben so zusammengesetzt ist wie die weinsteinsäuren Doppelsalze des Antimonoxyds und der arsenichten Säure.

Borsaure
Salze.

143. Die Zusammensetzung der Borsäure läfst 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 mufs, 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.

X. Kohlenstoff und Sauerstoff.

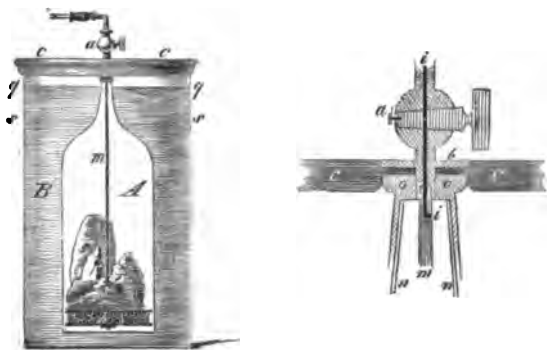
1. Kohlensäure	=	100 Kohle	+266,66	Sauerstoff.
2. Kohlenoxyd	=	-	+133,33	-
3. Oxalsäure	=	-	+200,0	-
4. Krokonsäure	=	-	+106,66	-
5. Mellithsäure	=	-	+100,0	-

1. Kohlensäure.

Darstellung
der gasförmigen
Kohlensäure,
C.

144. 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 sind. 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. I, 1. p. 19. §. 20.). 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 so schützt, daß die Entwicklung nur sehr langsam erfolgt. Bequemer kann man die Kohlensäure durch Salpetersäure oder Salzsäure gewinnen; sie enthält aber

alsdann stets einen kleinen Antheil dieser Säuren. Da man häufig Gefäße mit Kohlensäure zu füllen oder einen Strom gasförmiger Kohlensäure anzuwenden hat, so wendet man am bequemsten einen Apparat an, aus dem man sogleich Kohlensäure ausströmen lassen kann und in welchem die verbrauchte Kohlensäure sehr bald wieder erneuert wird. Marmor legt man in größern Stücken auf die Scheibe *h*, welche ringsum mit einem Geflechte umgeben ist, damit er nicht herunterfällt. Diese Scheibe



ist mittelst einer Stange *m* an den untern Theil des Hahnes *a* befestigt, mit welchem er in die Kappe *oo* eingeschoben, in die der Tubulus *n* der Glocke *A* luftdicht eingekittet ist und in die der Hahn *a* eingeschoben ist. Indem man den Hahn öffnet, füllt man das Gefäß mit so viel einer wässerigen Schwefelsäure, die ungefähr 10 p.C. enthält, daß sie bis in den Hals der Glocke hineinsteigt und verschließt dann den Hahn. Man öffnet ihn noch etwa ein- oder zweimal, um die im Halse zurückgebliebene atmosphärische Luft ausströmen zu lassen. An das gebogene Rohr des Hahnes befestigt man Entbindungsröhren oder andere Leitungsröhren, um die Kohlensäure, welche durch den Canal *ii* beim Oeffnen des Hahnes ausströmt, zu benutzen. Vermittelst der Platte *b* des Hahnes und der Kappe *o* ist dieser Apparat in dem Brett *cc* befestigt.

der flüssigen. 145. 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 kohlen-saures 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.

Eigenschaften derselben. Erkalte man nun das zuletzt zugeschmolzene Ende, so destillirt dorthin 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. In neuerer Zeit hat man in starken eisernen Gefäßen, die einem Druck von 60° Atmosphäre widerstehen, größere Mengen tropfbar flüssiger Kohlensäure bereitet. Man nimmt dazu ein Gefäß *A* von der Größe der Quecksilberflaschen und ein kleineres *B*; in diese schraubt man ein vierkantiges



eisernes,

eisernes Stück CC' ein, in dieses wiederum das Stück $e e'$ und durch solches geht eine Schraube $m m'$, an welcher unten ein Ventil o befestigt ist. Das kleinere ist mit dem größeren durch das Rohr l , welches in das Rohr C' eingeschoben und in das Stück C mit seinem konischen Ende eingesteckt ist, verbunden; durch die Bänder $g g'$ und ihre Schrauben werden die beiden Gefäße fest mit einander verbunden; die Bleiplatten ii und aa sind zum sichern Verschluss eingelegt. In das offene Gefäß A schüttet man saures kohlen-saures Natron, stellt einen kupfernen Cylinder mit der nöthigen Quantität Schwefelsäure hinein und verschließt es, indem man zuletzt das Ventil o ganz herunterschraubt. Darauf neigt man es etwas, so daß die Schwefelsäure aus dem kupfernen Cylinder herausfließt und stellt es wieder aufrecht, wenn man die Zersetzung für vollendet hält. Hat man darauf beide Ventile in die Höhe geschoben und den Cylinder B erkaltet, so condensirt sich in diesem die tropfbar flüssige Kohlensäure. Verschließt man die Ventile wieder, so kann man den Apparat aus einander nehmen und, indem man das Gefäß B umkehrt und das Ventil m' öffnet, die flüssige Kohlensäure ausfließen lassen, z. B. in ein kleines kupfernes Gefäß; indem 1 Th. der Kohlensäure gasförmig wird und Wärme verschluckt, verdichtet ein anderer Theil sich zu einer weißen, weichen, dem Schnee ähnlichen Masse, welche, da sie die Wärme nur wenig leitet, selbst in warmer Luft langsam verdampft; mehrere Stunden vergehen, bis $\frac{3}{4}$ Unzen feste Kohlensäure vollständig verdampft sind. Bewegt man sie in der Luft, so sinkt ihre Temperatur bis unter -78° und unter der Glocke der Luftpumpe bis unter -93° . Hat man sie mit Aether versetzt, wodurch sie das Ansehn von feuchtem Schnee erhält, so sinkt bei ihrem Verdampfen die Temperatur bis auf -99° . Taucht man in ein solches kaltes Gemenge ein Gefäß mit flüssiger Kohlensäure, so erstarrt dieselbe zu einer nicht porösen Masse, die zu Boden sinkt, so lange bis alles gefroren ist. Die feste Kohlen-

säure ist also schwerer als die flüssige, die flüssige leichter als Wasser.

Kohlensäure
und Wasser.

146. 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 Maafs Wasser nimmt bei der gewöhnlichen Temperatur etwas mehr als 1 Maafs Kohlensäure auf, bei einer niedrigeren Temperatur mehr, bei zunehmendem Druck stets dieselbe Menge dem Maafse nach, dem Gewichte nach also im Verhältnifs des angewandten Drucks. Da sie demnach nur wenig vom Wasser absorbiert wird, so kann man sie für die gewöhnlichen Versuche über Wasser auffangen. Das kohlensaure Wasser — so nennt man Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist — hat ein spezifisches Gewicht von 1,0015, röthet das Lackmuspapier, und zeichnet sich durch einen angenehm stechenden, schwach säuerlichen Geschmack aus.

Brennende
Körper verlö-
schen darin.

147. Taucht man einen brennenden Körper in Kohlensäure, so verlöscht er augenblicklich. Der Sauerstoff ist in der Kohlensäure so fest gebunden, daß nur, wenn man über glühenden kohlensauren Kalk Phosphordämpfe leitet, Kohle ausgeschieden wird, indem sich Phosphorsäure bildet. Andere brennbare Körper, z. B. Kohle, entziehen der Kohlensäure nur bei der Glühhitze die Hälfte ihres Sauerstoffs, wobei Kohlenoxyd gebildet wird. Die Kohlensäure kann aus diesem Grunde den Athmungsprozess nicht unterhalten, in geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemischt, wirkt sie nicht schädlich.

Ist schwerer
als die Luft.

148. Da das spezifische Gewicht der Kohlensäure (1,524, s. I, 1. p. 122. §. 142.) größer ist, als das der Luft, so kann man aus einem mit Kohlensäure gefüllten Cylinder das Gas in einen anderen, den man darunter hält, gießen. Legt man ein Thier, z. B. eine Maus, auf den Boden des letzteren, so stirbt es, wenn das Gas hinunterfließt, unter Zuckungen; gießt man das Gas auf ein

brennendes Licht, so verlöscht es. Die Kohlensäure 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 Kohlensäure ganz gleichmäßig in derselben, eben so wie die Zuckerauflösung in Wasser, wenn man sie damit umrührt.

149. Die Kohlensäure hat im gasförmigen Zustande 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. Geruch und Geschmack,

150. Die Kohlensäure bildet sich bei sehr vielen chemischen Processen, beim Athmen, bei der Gährung, bei der Fäulniß. 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. Vorkommen derselben.

151. Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, so daß es nur sehr wenige Säuren giebt, von denen sie nicht ausgetrieben wird; ihre Verbindungen sind aber so wichtig, daß ich fast bei jeder Basis ein kohlen-saures Salz anzuführen habe. Sie bildet saure, neutrale und basische Salze. Die auflösllichen kohlen-sauren Salze verändern die rothen Pflanzenfarben in blaue. Kohlensaure Salze.

2. Kohlenoxyd.

152. Kohlensäure, welche man über glühende Kohlen streichen läßt, nimmt noch einmal 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 $\frac{1}{15}$ Darstellung des Kohlenoxydgases,
C,

indem Koh-
lensäure über
Kohle geleitet
wird,



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 Roth glühen erhitzt. Das eine Ende *n* 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 mittelst Kautschuckröhren mit einander verbunden sind, in Verbindung, so daß die Kohlensäure dreimal durch den Ofen gehen muß, ehe sie in den Gasbehälter gelangt. Will man das Kohlenoxydgas von Kohlensäure vollkommen reinigen, so schützt man es mit einer Auflösung von Kalihydrat. Kohlenoxydgas wird gleichfalls gebildet, wenn man verschiedene kohlensaure Salze, z. B. kohlensaure Kalkerde oder Baryterde, oder schwer zu reducirende 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 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, welches die Kohlensäure absorbirt, streichen läßt. 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

indem kohlen-
saure Salze
und Kohle ge-
glüht werden,

im Großen.

Gluth bringt; die atmosphärische Luft, welche vermittelt des gewöhnlichen Zuges alsdann durch den Ofen geht, trifft einen Ueberschufs 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 einem rechten Winkel gebogenes Rohr auf, oder bringt man oben zur Seite verschiedene Oeffnungen an dem Ofen an, worin man Röhren 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 Röhren 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.

153. 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 elektrischen Funken, so muß man, da zum ersten Mal die Verbrennung nicht vollständig erfolgt, ihn zu wiederholten Malen durchschlagen lassen; die gebildete Kohlensäure läßt man durch Kalihydrat, welches auf Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas nicht einwirkt, absorbiren.

Chemisches
Verhalten des-
selben.

154. Auf dieselbe Weise wie sich Chlor mit schweflichter Säure verbindet, vereinigt es sich mit Kohlenoxyd. Man erhält diese Verbindung, indem man einen luftleer gepumpten Ballon zur Hälfte mit Kohlenoxydgas und dann vollständig mit Chlor füllt, und darauf das Gemenge dem Sonnenlichte aussetzt, worin die Verbindung sogleich statt findet, während sie im Dunkeln gar nicht und am Tageslichte erst in 24 Stunden

Verbindung
von
Kohlenoxyd
und
Chlor.

vor sich geht; oder indem man Kohlenoxydgas über glühendes Chlorsilber oder Chlorblei leitet. Die Verbindung ist gasförmig, farblos, riecht sehr unangenehm und erstickend. Wird Zink oder Zinn im Gase erhitzt, so verbindet es sich mit dem Chlor desselben und Kohlenoxyd wird ausgeschieden. Zinkoxyd darin erhitzt, bildet Chlorzink und Kohlensäure, und zwar dem Maafse nach eben so viel an Gas als vor der Verbindung angewandt wurde. Aus diesen Zersetzungen folgt, daß 1 Maafs der gasförmigen Verbindung aus 1 M. Chlor und 1 M. Kohlenoxydgas bestehe, welches durch Bestimmung des spec. Gewichts auch bestätigt wird.

Ist ein Gift.

155. Das Kohlenoxydgas wirkt eingethmet giftig: kleine Thiere sterben sogleich darin; mit atmosphärischer Luft eingethmet, bewirkt es Schwindel und Ohnmacht. Es bildet sich jedesmal, 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 Kopfweg und unbehagliche Gefühl, wovon man in kurzer Zeit in solchem Zimmer befallen wird, rührt von eingethmeten 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.

3. Oxalsäure, Kleesäure.

Darstellung
der Oxalsäure,
G,
vermittelst

156. 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, Zuckers und Salpetersäure. Kohlensäure, Wasser und Oxalsäure werden gebildet. 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 Schaafe, 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 einmal wiederholen. Von 1 Th. Zucker erhält man $\frac{1}{4}$ Oxalsäure.

157. 100 Th. Oxalsäure verlieren, in trockner Luft Hydrate der Oxalsäure, H²O u. H²O. 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, etwa das Fünffache, anwendet, und befördert durch einen Zusatz von Wasser die Verbindung der Säure mit dem Bleioxyd, so kann man noch 14 Th. Wasser mehr durch Trocknen des Salzes austreiben, so daß also 100 Th. der Krystalle, wenn sie mit einer Basis verbunden werden, 42 Th. Wasser abgeben; es folgt hieraus, daß die Oxalsäure sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasser verbindet. Der Luft ausgesetzt, zieht die

fatescirte Säure das abgegebene Wasser in kurzer Zeit wieder an.

Sie zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd.

158. Entzieht man der Oxalsäure alles Wasser, so zerlegt sie sich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Man wendet dazu concentrirte Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl an, erwärmt die Schwefelsäure, und wirft die Krystalle hinein; die Gasarten entwickeln sich unter Aufbrausen. War die Oxalsäure rein, so findet dabei durchaus keine Färbung 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 salpêtrichte Salpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

Erstes Hydrat derselben, H₂O.

159. 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 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.

Destillationsprodukte derselben.

Ist eine starke Säure.

160. 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 oxal-

saure 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 Verhältnissen 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.

Oxalsaure
Salze.

161. 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 ist sie als saures oxalsaures Kali enthalten; 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 kohlensaurem Kali sättigte, mit essigsäurem 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, Weinsteinsäure, mit einem Ueberschuß, etwa mit dem Fünffachen ihres Gewichtes, Kalihydrat erhitzt.

Vorkommen

in Pflanzen.

Bildung durch
Einwirkung
von Salpeter-
säure,

von Kali,

162. Außerdem erhält man die Oxalsäure auch aus Substanzen, welche mit der organischen Natur in keiner Verbindung stehen. Die schwarze Masse, welche bei der

aus unorgani-
schen Sub-
stanzen.

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. Leitet man Cyangas in wässriges Ammoniak, so bildet sich, nebst anderen Verbindungen, auch oxalsaures Ammoniak.

4. Rhodizonsäure.

Darstellung
der Rhodi-
zonsäure.

163. Die Rhodizonsäure erhält man aus der schwarzen Masse, welche sich bei der Darstellung des Kaliums aus dem kohlen-sauren Kali mittelst Kohle bildet. Man wäscht die Masse zuerst mit Alkohol von 0,85, schüttelt den Rückstand mit einem Drittel Wasser dem Maafse nach und setzt dann so lange Alkohol hinzu, bis die Masse sich von der Flüssigkeit trennt, die man abgießt. Diese Operation wiederholt man so häufig, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern gelb aussieht. Man vertheilt sie darauf im Wasser und zersetzt sie nach und nach mit sehr verdünnter Schwefelsäure und neutralisirt sie damit. Die Flüssigkeit versetzt man dann mit Alkohol, wodurch ein Gemenge von schwefelsaurem und rhodizonsaurem Kali ausgeschieden wird. Dieses wäscht man mit Alkohol aus, vertheilt es in Alkohol und versetzt es vorsichtig mit so viel durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure als nöthig ist, das rhodizonsaure Kali zu zerlegen. Die Rhodizonsäure löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung, welche durch Filtration vom schwefelsauren Kali getrennt wird, mittelst Abdampfen in blafs orangegelben, feinen, kurzen Nadeln erhalten. Sie röthet das Lackmuspapier; bei 100° zersetzt sie sich noch nicht, stärker erhitzt, wird sie grauschwarz und zersetzt sich, ohne einen Rückstand zu lassen.

Rhodizon-
saure Salze.

164. Alle Verbindungen dieser Säure sind roth, und von dieser Eigenschaft hat sie ihren Namen erhalten. Einige Salze derselben erhält man durch directe Verbindung mit der Basis, z. B. die alkalischen, welche in Wasser löslich sind,

andere durch doppelte Zersetzung. Sie nehmen sehr leicht einen schönen Metallglanz an, z. B. das Kalisalz, indem man es mit Achat auf Papier polirt. Krystallisirt hat man sie aus ihren wässerigen Auflösungen bisher noch nicht erhalten, schnell abgedampft erhält man keine Krystalle, und langsam abgedampft zersetzen sie sich. In Alkohol sind die meisten unlöslich, unter diesen auch das Kalisalz. Erhitzt, zersetzen sie sich noch vor dem Glühen, im trocknen Zustande verändern sie sich nicht, in ihren wässerigen Auflösungen zersetzen sich die alkalischen Salze und Erden, und besonders wenn ein Ueberschufs von Alkali vorhanden ist, sehr rasch, indem ein krokonsaures und oxalsaures Salz gebildet wird.

5. Krokonsäure.

165. Man erhält Krokonsäure, 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 rhodizonsaure Kali, welches sich zuerst bilden mag, wird, da ein Ueberschufs von Alkali vorhanden ist, schnell zersetzt; das krokonsaure Kali, welches nur wenig löslich in Wasser ist, krystallisirt leicht heraus. Uebergießt man dasselbe mit Alkohol, wozu man weniger verdünnte Schwefelsäure, als zu seiner vollständigen Zersetzung nothwendig ist, hinzugefügt hat, so bleibt schwefelsaures Kali ungelöst zurück, und die Krokonsäure löst sich auf; beim Verdampfen der Auflösung erhält man sie als gelbes Pulver. Wird dieses in wenig Wasser gelöst, und läßt man die Auflösung freiwillig verdampfen, so erhält man die Säure in Krystallen. Erhitzt, zerlegt sie sich und läßt Kohle zurück.

Darstellung
der Krokonsäure,
 $C^5 O^4$.

166. Sie scheint große Verwandtschaft zu den Basen zu besitzen. Man erhält die Salze derselben, theils, indem man die freie Säure mit der Basis sättigt, theils, indem man das Kalisalz mit andern Salzen zersetzt; die unlös-

Krokonsaure
Salze.

chen fallen sogleich nieder, die schwerlöslichen scheiden sich erst nach einiger Zeit aus und viele derselben in schönen Krystallen, z. B. das Kupfersalz, $\text{CuC}^{\text{s}}\text{O}^4 + 3\text{H}$. Erhitzt, geben einige vollständig ihr Wasser ab, z. B. das krystallisirte Kalisalz, $\text{KC}^{\text{s}}\text{O}^4 + 2\text{H}$, das Kupfersalz dagegen giebt nicht vor der Temperatur, bei welcher es sich zersetzt, das letzte Atom Wasser ab.

167. Die schwarze Masse, welche man bei der Darstellung des Kaliums erhält, kann man kalt, wenn sie frei von überschüssigem Kalium ist, mit Wasser in Berührung bringen, ohne dafs sie sich entzündet; warm der Luft ausgesetzt, explodirt oft ein Theil derselben. Sie löst sich vollständig in Wasser auf, indem rhodizonsaures Kali sich bildet und ein Kohlenwasserstoff entweicht, der sowohl durch seine Zusammensetzung — denn er besteht aus 1 M. Kohlenstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas, — als auch durch seine Eigenschaften vom Aetheringas sich unterscheidet. Man soll die Krokonsäure in der grössten Menge erhalten, wenn man bei der Darstellung des Kaliums einen grossen Ueberschufs von Kohle anwendet, in welchem Fall sich nur diese Masse und kein Kalium in der Vorlage ansammeln soll. Auch kann man sie erhalten, wenn man reines Kohlenoxydgas über Kalium, welches man in einem Glasrohr erhitzt, leitet; die so erhaltene Masse läfst aber beim Auflösen in Wasser einen kohligen Rückstand. Wie diese schwarze Masse sich zur Rhodizonsäure und diese zur Krokonsäure verhält, mufs noch durch weitere Untersuchungen ermittelt werden.

6. Mellithsäure.

Darstellung
der
Mellithsäure,
 C^4O^3 .

168. Die Mellithsäure kommt nur in der Natur vor und zwar, mit Thonerde verbunden, im Honigstein, einem seltenen Mineral. Alle Versuche, Mellithsäure künstlich darzustellen, z. B. durch Oxydation von Bernsteinsäure, welche nur 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, sind bisher noch nicht gelungen. Um sie auszu-

scheiden, digerirt man den gepulverten Honigstein mit kohlessaurem Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit, und läßt sie krystallisiren; die Krystalle des mellithsauren Ammoniaks löst man wieder in Wasser auf, und fällt sie mit essigsauerm Bleioxyd; den Niederschlag, nachdem man ihn filtrirt und ausgewaschen hat, zersetzt man mit Wasser und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch Schwefelblei und Wasser gebildet werden. Aus dieser Auflösung krystallisirt die Mellithsäure in sehr feinen Nadeln, wenn man sie stark concentrirt. Diese Krystalle, $C^4O^3 + H$, verändern sich nicht an der Luft, schmecken stark sauer, der Destillation unterworfen, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste wird zerstört und Kohle bleibt zurück. Bis gegen 200° erhitzt, giebt sie kein Wasser ab, mit Bleioxyd versetzt, wird 1 Atom Wasser abgeschieden. Mit Säuren, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, behandelt, erleidet sie keine Veränderung, mit Schwefelsäure übergossen, kann man sie so stark erhitzen, bis die Schwefelsäure weggeht.

169. Die Mellithsäure hat eine große Verwandtschaft zu den Basen, und verbindet sich mit den meisten zu neutralen Salzen, welche unlöslich in Wasser sind; nur die Salze der Alkalien sind löslich. Das Kali- und Natronsalz erhält man krystallinisch, das saure Kalisalz in großen durchsichtigen Krystallen, $KC^4O^3 + HC^4O^3 + 4H$; die 4 Atome Wasser giebt es in der Wärme ab, versetzt man das neutrale Kalisalz mit Salpetersäure, so scheidet sich in bestimmbaren Krystallen eine Verbindung von salpetersaurem Kali, saurem mellithsaurem Kali und Wasser aus, $K\ddot{N} + 4(KC^4O^3 + HC^4O^3) + 6H$. Die mellithsaure Thonerde, $Al(C^4O^3)^3 + 18H$, kommt in schönen Krystallen in der Natur vor, in derselben Form erhält man sie, wenn man eine warme concentrirte Auflösung der mellithsauren Thonerde in Salpetersäure eine Zeit lang hinstellt. Mellithsaures Kupferoxyd und mellithsaure Kalkerde erhält man durch Fällung und krystallinisch;

Mellithsaure
Salze.

das mellithsaure Bleioxyd und Silberoxyd als weiße Pulver, wenn man die Salze dieser Basen mit mellithsaurem Ammoniak fällt, wendet man dagegen zur Fällung das Kalisalz an, so erhält man mit Silberoxyd ein gut krystallisirendes Doppelsalz. Das Silberoxydsalz behält noch bei 180° ein Atom Wasser zurück, das Kali-, Kalk- und Kupferoxydsalz geben dieses Atom Wasser nicht eher ab, als bis sie sich zersetzen. Mellithsaurer Ammoniak erhält man in zwei Formen, in schönen glänzenden Krystallen, $\text{NH}^3\text{HC}^4\text{O}^3$, und in gut bestimmbareren, welche, so wie sie aus der Flüssigkeit herausgenommen werden, ihre Durchsichtigkeit verlieren, indem sie Wasser abgeben, wobei sie ihre äußere Form beibehalten.

Die Veränderungen des mellithsauren Ammoniaks bei höherer Temperatur und die Zersetzungsproducte, welche dadurch entstehen, habe ich schon früher (s. Amide) angeführt.

Zusammensetzung der Verbindungen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs und der kohlen-sauren, oxalsäuren, rhodizonsäuren, krokonsäuren und mellithsauren Salze.

Zusammen-
setzung der
Kohlensäure,

der neutralen
kohlen-säuren,

170. Wie man die Zusammensetzung der Kohlen-säure findet, habe ich schon früher angeführt (s. Atomgewichte); die Zusammensetzung der neutralen kohlen-säuren Salze findet man schon durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, welche mehrere kohlen-säure Salze, z. B. kohlen-säures Bleioxyd, kohlen-säure Kalkerde, beim Glühen erleiden, indem sie ihre Kohlen-säure abgeben. Genauer bestimmt man überhaupt den Gehalt der Kohlen-säure, wenn man in ein nach einem bestimmten Maße getheiltes (calibrirtes) Rohr zu einer gewogenen Quantität des kohlen-säuren Salzes Salzsäure treten läßt, und die Menge Kohlen-säure, welche sich bildet, bestimmt; aus den Maß-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 zweimal so viel Kohlensäure dem Maasse nach, als jene, woraus also folgt, dafs in dem sauren Salz doppelt so viel Kohlensäure mit der Basis verbunden ist, als im neutralen.

171. Da 1 M. Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff aufnimmt, 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.

172. Fängt man das Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches man erhält, wenn man Oxalsäure mit einem Ueberschufs 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. Verschiedene oxalsaurer Salze, z. B. oxalsaures Silberoxyd, werden, wenn man sie glüht, so zerlegt, dafs 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, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den neutralen oxalsaurer Salzen wie 1 : 3 sich verhält. Andere oxalsaurer 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 Verhältnifs in der Säure und Basis folgt. In den sauren Verbindungen der Oxalsäure mit Basen läfst

der sauren
kohlen-saurer
Salze,

des Kohlen-
oxydgases,

der Oxalsäure,

der neutralen
oxalsaurer,

der sauren

- oxalsauren
Salze, sich die Zusammensetzung gleichfalls auf eine einfache Weise bestimmen. Nimmt man zwei gleiche Gewichtstheile saures oxalsaures Kali, und verwandelt den einen durch Glühen 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 viermal mehr Säure als im neutralen enthalten.
- der-Rhodizon-
säure, 173. Die Zusammensetzung der Rhodizonsäure wurde durch die Analyse des gut getrockneten Kali- und Bleisalzes bestimmt, 1 Atom Rhodizonsäure sättigt danach 2 Atome Kali; doch ist es wohl möglich, daß diese Zusammensetzung, die ihre Umänderung in Krokonsäure und Oxalsäure nicht hinreichend erklärt, nicht die richtige ist.
- der Krokon-
säure, 174. Das krokonsaure Kupferoxyd wurde zur Bestimmung der Säure mit Kupferoxyd verbrannt, und eine andere Menge zur Bestimmung der Basis bei Zutritt der Luft geglüht, und so die Zusammensetzung der Säure und der Salze bestimmt.
- der Mellith-
säure und
ihrer Salze. 175. Die Zusammensetzung der Mellithsäure und der neutralen mellithsauren Salze hat man bestimmt, indem man eine gewogene Menge mellithsaures Silberoxyd, in welchem man den Gehalt an Silberoxyd durch einen besonderen Versuch ermittelte, mit Kupferoxyd glühte; von Wasser zeigte sich keine Spur. Aus der erhaltenen Kohlensäure wurde die Kohle berechnet, und das Gewicht

wicht des Silberoxyds und der Kohle, vom Gewichte des mellithsauren Silberoxyds abgezogen, gab den Sauerstoffgehalt der Säure.

B. Säuren mit zusammengesetztem Radical und zusammengesetzte Säuren.

1. Essigsäure.

176. Unter den Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist die Essigsäure unstreitig die wichtigste und nützlichste. Sie findet sich 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 alkoholhaltige 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.

177. Da die Essigsäure sich bei der Verkohlung des Holzes bildet, so hat man versucht, sowohl durch Canäle, welche man unter dem Meiler (s. Holzverkohlung) angebracht hat, als auch durch Destillation in großen eisernen Cylindern, sie zu gewinnen; die besten

$\text{A} = \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2$
Vorkommen

und Gewinnungsarten der Essigsäure

Essigsäure wird bei der Destillation des Holzes gebildet.

Reinigung
derselben.

Resultate erhielt man bei der Destillation. Welche Erscheinungen dabei statt finden, habe ich schon früher erwähnt. Die wässerige und die ölartige Flüssigkeit, welche man beim Erkalten der sich entwickelnden Gasarten erhält, trennen sich, wenn man sie etwas stehen läßt, von einander, und durch Auspumpen oder Abzapfen kann man, wenn die Darstellung in einem großen Maafstabe ausgeführt wird, die wässerige leicht von der ölartigen scheiden. Die wässerige Flüssigkeit, welche größtentheils aus einer Auflösung von Essigsäure und Brandöl in Wasser besteht, wird mit Kalk oder Kreide, welche beide aus Kohlensäure und Kalkerde bestehen, so lange als Aufbrausen erfolgt, und darauf mit noch etwas Kalkmilch versetzt; das aufgelöste Brandöl sondert sich größtentheils aus, und die Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von essigsaurer Kalkerde. Diese versetzt man mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron; die Basen tauschen alsdann ihre Säuren aus, schwefelsaure Kalkerde, welche nur sehr wenig in der Flüssigkeit löslich ist, sondert sich aus, und essigsaurer Natron bleibt in der Auflösung. Auf 1 Atom der essigsaurer Kalkerde muß man mehr als 1 Atom schwefelsaures Natron nehmen, weil außer schwefelsaurer Kalkerde ein Doppelsalz von schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Natron sich bildet. Die klare Auflösung dampft man bis zu einem specif. Gew. von 1,356 ein, und bringt sie, nachdem man sie etwas hat erkalten lassen, wodurch sie klar wird, in besondere Gefäße, worin man sie krystallisiren läßt. 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 essigsaurer 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 ab-

gedampft; sie giebt vollkommen reine Krystalle von essigsaurem Natron. Diese Krystalle zerstößt man in einem eisernen Kessel und versetzt sie in einer Blase mit so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um schwefelsaures Natron zu bilden. Die Essigsäure erhält man dann durch Destillation; 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. Das rohe essigsaure Natron gewinnt man leicht und mit weniger Kosten, wenn man die saure Flüssigkeit von der Holzdestillation mit Schwefelnatrium absättigt, welches man durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Sägespänen in einem Flammenofen erhält. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Schwierigkeiten verbunden.

Die 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 durch den Aufwand an Schwefelsäure, durch die Weitläufigkeit und Schwierigkeit der Operationen, und durch den Arbeitslohn viele Kosten verursacht haben, auch die Reinigungsarten auf keine Weise sich vereinfachen und verbessern ließen; theils weil man jetzt die frühere Methode, aus alkoholischen Flüssigkeiten Essig zu gewinnen, so richtig studirt und vereinfacht hat, daß sie zu demselben Grade von Vollkommenheit gelangt ist, wie die Schwefelsäurefabrikation.

178. Die Theorie dieser Methode, welche von allgemeinem Interesse ist, habe ich schon früher weitläufig (s. I, 1. p. 256. §. 282—294.) angeführt; sie beruht darauf,

Essigsäure
wird durch
Oxydation des
Branntweins

in Fabriken
dargestellt.

dafs man verdünnten Alkohol bei einer Temperatur von ungefähr 40° mittelst eines Gährungsmittels mit dem Sauerstoff der Luft verbindet.

Es gelingt zwar, den Alkohol mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, wenn beide mit Hobelspänen, die in Essig getränkt sind, in Berührung kommen und man erhält dadurch Essig, der so frei von fremden Beimengungen ist, dafs man ihn sogleich zur Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate verwendet; doch geht die Bildung des Essigs rascher von statten, wenn man zum Alkohol sogenannte Gährungsmittel hinzusetzt, unter welchen diejenigen Substanzen die wirksamsten sind, welche vegetabilisches Eiweifs 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 an, wie man ihn im Handel haben kann, und versetzt ihn mit so viel Wasser, dafs 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 Fafs *B* mit Hobelspänen von Buchenholz; oben in das Fafs pafst 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 dieselben hindurchfallen. Die Hobelspäne läfst man, ehe sie in das Fafs *B* hincingebracht werden, in sehr concentrirtem Essig so lange liegen, bis sie damit vollständig getränkt sind. Gießt man

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 an, wie man ihn im Handel haben kann, und versetzt ihn mit so viel Wasser, dafs 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 Fafs *B* mit Hobelspänen von Buchenholz; oben in das Fafs pafst 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 Brantwein 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 Glasröhren, welche in den eingesetzten cylindrischen Behälter eingesteckt sind, entweicht, verliert durch die vielfache Berührung, in welche sie mit dem Alkohol kommt, so viel Sauerstoff, daß oben, wo sie ausströmt, ein Licht verlöscht, enthält jedoch noch stets eine bedeutende Menge, zuweilen bis 19 p. C. Der Alkohol, welcher unten abfließt, ist schon zur Hälfte in Essigsäure umgeändert; wird er noch einmal auf ein zweites Fafs gegossen, so ist die Bildung der Essigsäure vollendet, so daß es dazu nur weniger Stunden bedarf. Durch die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Alkohol in dem Fasse entsteht so viel Wärme, daß die Temperatur darin, wenn die des Zimmers 15° ist, über 30° beträgt; die stärkste Bildung findet bei 36° statt. Die Regulirung dieser Temperatur und des dadurch erzeugten Luftstroms ist das Wichtigste bei dieser Essigsäuredarstellung. Will man den Proceß beginnen oder ist die Temperatur in den Fässern zu tief gesunken, so erwärmt man bis zur nöthigen Temperatur die aufzugiessende Flüssigkeit.

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 vervollkommenet, beruhen aber ohne Ausnahme darauf.

179. Die Essigsäure, welche man auf diese Weise darstellt, ist mit vielem Wasser verdünnt, und enthält außerdem noch fremde Substanzen, welche theils von dem Gährungsmittel, theils von fremden Beimengungen

Concentration
der Essigsäure.

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 deßwegen 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 einmal über. Diese Destillation geschieht mit denselben Vorrichtungen, wie bei der der Salpetersäure (s. I, 2. p. 5. §. 6.). Das kohlen saure Natron darf 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.

180. 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. Wasser ab; um dieses zu entfernen, erwärmt man es in einer Schaafe sehr gelinde, bis es schmilzt, rührt es fortdauernd sorgfältig unter fortgesetztem Erwärmen um, und erhöht die Temperatur nicht eher, als bis es anfängt

Darstellung,

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 essigsäuren 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.

$$\begin{array}{l}
 85,79 \text{ essigs. Bl.} = \begin{cases} 58,71 \text{ Bleiox.} \\ 27,08 \text{ Essigs.} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} 79,81 \text{ schwefls. Bl.} = \begin{cases} 58,71 \text{ Bleiox.} \\ 21,10 \text{ Schwfls.} \end{cases} \\ \\ 45,93 \text{ schwfls. Kali} = \begin{cases} 24,83 \text{ Kali} \\ 21,10 \text{ Schwfls.} \end{cases} \\ \\ 31,82 \text{ Essigs.} = \begin{cases} 27,08 \text{ Essigs.} \\ 4,74 \text{ Wass.} \end{cases} \end{array} \right. \\
 71,77 \text{ s. schwfls. Kali} = \begin{cases} 42,20 \text{ Schwfls.} \\ 24,83 \text{ Kali} \\ 4,74 \text{ Wasser} \end{cases}
 \end{array}$$

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 essigsäurem Kupferoxyd oder anderen essigsäuren 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. I, 1. p. 320. §. 407.) Wenn man die Essigsäure übrigens durch Destillation essigsäurer Salze, oder durch Zerlegung des trocknen essigsäuren 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.

Die krystallisirte Essigsäure ist farblos, von scharf saurem Geschmack und eigenthümlich saurem Geruch; bei 16° schmilzt sie, ihr spec. Gewicht beträgt

Eigenschaften
derselben.

dann 1,063; erkältet, krystallisirt sie in großen Blättern, deren Form schwer bestimmbar ist. Sie kocht bei 114° , und hat im gasförmigen Zustande ein spec. Gew. von 2,7—2,8. Darnach würden 3 Maafs essigsäures Gas aus 4 M. Kohlenstg., 8 M. Wasstg. und 4 M. Sauerstg. bestehen. Setzt man zu dieser Säure Wasser hinzu, so findet eine Verdichtung statt, und das specifische Gewicht des Gemenges nimmt zu, bis man ungefähr 25 Th. Wasser zugesetzt hat, und beträgt alsdann 1,0735 *). 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; sie löst Kampher, Pflanzenleim, Harze, Faserstoff des Blutes und andere organische Stoffe auf; im gewöhnlichen Leben wird sie nur als Riechmittel angewandt und in kleinen Flaschen verkauft, die man mit gestoßenem schwefelsauren Kali füllt, auf welches die Säure gegossen wird. In einem offenen Gefäße bis zum Sie-

Prüfung eines
Essigs auf den
Gehalt an Es-
sigsäure.

*) 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. geglühtes 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.

den erhitzt, läßt sie sich leicht entzünden; sie brennt mit einer blauen Flamme, wie der Alkohol, und Kohlen- säure und Wasser werden dabei gebildet.

Die Zusammensetzung der Essigsäure und ihrer Salze ist schon früher (I, 1. p. 258 §. 295.) erwähnt worden.

181. Essigsäure mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, giebt einen krystallisirten Körper, die Chloressigsäure, welche schon früher (I, 1. p. 301, §. 369 fl.) angeführt ist.

Chloressig-
säure.

182. Leitet man in einen Ballon zu krystallisirbarer Essigsäure wasserfreie Schwefelsäure, so verbinden sich beide Säuren mit einander. Sättigt man die Flüssigkeit mit kohlenaurer Baryterde oder Bleioxyd, so kann man aus der Auflösung das Baryt- oder Bleisalz der neugebildeten Säure krystallisirt erhalten. Das Barytsalz, bei $+250^{\circ}$ getrocknet, besteht aus $C^4H^4O^22\ddot{S}+2Ba$, das krystallisirte enthält 3 Atome Krystallwasser, $C^4H^4O^22\ddot{S}+2Ba+3H$, das krystallisirte Bleisalz besteht aus $C^4H^4O^22\ddot{S}+2Pb+2H$. Ein Atom Essigsäure hat sich demnach mit 2 Atomen Schwefelsäure verbunden, wobei, wie bei der Benzoëschwefelsäure, 1 Atom Wasser ausgeschieden ist, und die neue Säure sättigt, wie diese, 2 Atome Basis.

Schwefel-
essigsäure,
 $C^4H^4O^22\ddot{S}$.

2. Ameisensäure.

183. 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, Schleim- säure, sehr reine, wenn man Zucker, verdünnten Alko- hol oder gewöhnlichen Branntwein mit verdünnter Schwe- felsäure und Braunstein destillirt; oder wenn man gleiche Maafstheile Wasser und Schwefelsäure mit Stärke so stark erhitzt, bis das Gemenge durchaus schwarz gewor- den ist; versetzt man es dann mit 1 Maafstheil Wasser,

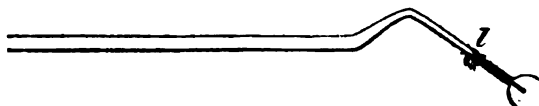
$\overline{F}=C^2H^2O^2$.
Vorkommen
und Bildung
der Ameisen-
säure.

so kann man die Ameisensäure abdestilliren. Auch vermittelt Phosphorsäure, Zinnchlorid und Stärke erhält man Ameisensäure. Weder diese Substanzen, noch auch die Schwefelsäure erleiden dabei eine Zersetzung. Sie bildet sich, wenn man Weinsäure, Traubensäure und Schleimsäure mit Blei- oder Mangansuperoxyd zusammenreibt oder wenn man Essigsäure mit Jodsäure oder Ueberjodsäure erwärmt, indem sich Jod ausscheidet. Rührt man Bleisuperoxyd mit Wasser zu einem dünnen Brei an, erhitzt das Gemenge bis zum Kochen und trägt krystallisirten Traubenzucker ein, bis das Bleisuperoxyd weiß geworden ist, so ist in der Flüssigkeit ameisensaures Bleioxyd enthalten und ungelöst bleibt kohlen-saures Bleioxyd zurück. Am bequemsten verschafft man sie sich, wenn man eine Auflösung von 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser 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 Schwefelsäure, welche die Hälfte ihres Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure enthält, langsam erwärmt und der Destillation unterwirft. Es entwickelt sich zuerst Kohlensäure, wobei man sich sehr vor dem Uebersteigen zu hüten hat. Nachher destillirt eine sehr verdünnte Auflösung von Ameisensäure über, und in der Retorte bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück; das Mangansuperoxyd hat also die Hälfte seines Sauerstoffs an den Zucker abgegeben, wodurch dieser in Kohlensäure und Ameisensäure umgeändert wird. Eine concentrirtere Säure erhält man, wenn man 1 Th. Stärke mit 1 Th. Mangansuperoxyd und 4 Th. Wasser innig mengt, und in einer Destillirblase, nachdem man 4 Theile Schwefelsäure unter fortdauerndem Umrühren zugesetzt hat, allmählig und gelinde erwärmt, und so lange destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. Flüssigkeit übergegangen sind. Diese Flüssigkeit sättigt man mit Bleioxyd; das ameisensaure Bleioxyd erhält man leicht in Krystallen. Destillirt man 18 Th. dieses Salzes mit 6 Th. Schwefelsäure, welche man mit etwas Wasser ver-

Darstellung
vermittelt
Zucker, Man-
gansuperoxyd
und Schwefel-
säure

dünnt, in einem Chlorcalciumbade, so erhält man die Ameisensäure rein und concentrirt. Aus den Ameisen ^{aus den Ameisen} gewinnt man die Säure, wenn man die Ameisen mit heißem Wasser anfeuchtet, zerquetscht und zu der ausgepressten Flüssigkeit etwas mehr kohlen-saures Kali, als zur Sättigung nothwendig ist, hinzusetzt. Wird schwefelsaures Eisenoxyd zu dieser Flüssigkeit hinzugesetzt, so fällt das Eisenoxyd mit den aufgelösten organischen Substanzen nieder; das überschüssig zugesetzte schwefelsaure Eisenoxyd wird durch kohlen-saures Kali zerlegt, und die filtrirte Auflösung zur Trockene abgedampft und mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen.

184. Die Ameisensäure erhält man wasserfrei, wenn man in einem Glasrohre über gepulvertes und unter der Glocke der Luftpumpe entwässertes und getrocknetes ^{Eigenschaften der Ameisensäure.} ameisen-saures Bleioxyd Schwefelwasserstoff, welches



man durch ein Chlorcalciumrohr streichen läßt, leitet; in das eine Ende leitet man das Gas hinein, und das andere Ende 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 überschüssigem Quecksilberoxyd oder Silberoxyd erwärmt, so bildet sich Quecksilber oder Silber und unter starkem Aufbrausen entweicht Kohlensäure.

Sättigt man sie mit einer Basis, so giebt sie 19,47 p. C.

Wasser ab; sucht man ihr auf andere Weise Wasser zu entziehen, so zersetzt sie sich.

185. Die Zusammensetzung der Ameisensäure und dafs sie sich zum Holzalkohol wie die Essigsäure zum Alkohol verhält, ist schon früher (I, 1. p. 297. §. 329.) angeführt worden, und auf die Bildung der Ameisensäure durch Einwirkung von Kali auf Cyanwasserstoffsäure werde ich bei dieser letztern zurückkommen.

Ameisensaure
Salze.

186. Sie gehört zu den schwächsten Säuren, übertrifft jedoch an Verwandtschaft zu den Basen die Essigsäure, von der sie sich sowohl durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten gegen Silberoxyd, als besonders durch die Krystallform ihrer Salze unterscheidet.

Die leicht krystallisirenden ameisensauren Salze, insbesondere das Blei- und Kalksalz, stellt man durch Sättigung der rohen Ameisensäure mit den kohlsauren Salzen der Basis dar, die andern, indem man das kohlsaure Salz oder Oxyd in der reinen Säure auflöst. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich.

Die ameisensauren Alkalien zerfliessen an der Luft, sind sehr leicht löslich im Wasser; das Ammoniaksalz kann man in Krystallen erhalten, ebenso das Natronsalz $\text{Na}\bar{\text{F}} + 2\bar{\text{H}}$. Die ameisensaure Baryterde, $\text{Ba}\bar{\text{F}}$, welche in 4 Theilen Wasser löslich ist, die ameisensaure Strontianerde, $\text{Sr}\bar{\text{F}} + 4\bar{\text{H}}$, die ameisensaure Kalkerde, $\text{Ca}\bar{\text{F}}$, die in 10 Th. Wasser löslich ist, erhält man in bestimmbaren Krystallen, die ameisensaure Magnesia, $\text{Mg}\bar{\text{F}}$, die in 13 Th. Wasser löslich ist, in krystallinischen Rinden. Das ameisensaure Bleioxyd, $\text{Pb}\bar{\text{F}}$, welches in 36 Th. Wasser löslich ist, das ameisensaure Zinkoxyd, $\text{Zn}\bar{\text{F}} + 2\bar{\text{H}}$, welches in 24 Th. Wasser, das Cadmiumoxyd, $\text{Cd}\bar{\text{F}} + 2\bar{\text{H}}$, Manganoxydul, $\text{Mn}\bar{\text{F}} + \bar{\text{H}}$, welches in 15 Th. und das Kupferoxyd, $\text{Cu}\bar{\text{F}} + 4\bar{\text{H}}$, welches in 8,4 Th. Wasser löslich ist, kann man in bestimmbaren Krystallen erhalten. das ameisensaure Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd

sind krystallinisch. Das Verhalten der Ameisensäure gegen Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid ist beim Quecksilber angeführt worden.

3. Aepfelsäure. 4. Equisetsäure.

5. Fumarsäure.



Vorkommen
der Aepfel-
säure,

187. Aepfelsäure. Die Aepfelsäure und die Oxalsäure 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 unreifen Vogelbeeren, welchen man mit essigsaurem 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; 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 übergos-

Gewinnung
derselben aus
den Vogelbee-
ren.

säure, 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
derselben.

Die Equisetsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; ihre Auflösung wird nicht von Kalkwasser gefällt. Barytwasser, so wie essigsäures 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 $C^4H^3O^3$.

Die krystallisirte Säure besteht aus $C^4H^4O^4$.

Die Krystalle schmelzen bei 130° , bei 160° kochen sie, indem sie 1 Atom Wasser abgeben; die Substanz, welche man alsdann erhält, schmilzt bei 57° und kocht bei 176° und zersetzt sich dabei.

$\overline{Fu} = C^4H^3O^3$
Darstellung
der Fumar-
säure.

186. Fumarsäure. Erhitzt man die Aepfelsäure nur bis 150° , und leitet die Operation so, das 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.

Eigenschaften.

Die Auflösung wird nicht durch Kalk- und Barytwasser gefällt; eine Auflösung, welche $\frac{1}{200000}$ davon enthält, giebt noch eine Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Silberverbindung ist in Salpetersäure löslich; das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind leicht löslich in Wasser und das erstere, so wie das Bleisalz, $PbC^4H^3O^3 + 3H$, krystallisirt zu erhalten. Die Säure löst sich ohne Veränderung in heisser Salpetersäure von 1,4 auf und krystallisirt aus der Auflösung.

An Basen gebunden, besteht die Säure aus $C^4H^3O^3$.

Die Krystalle bestehen aus $C^4H^4O^4$.

Diese

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.

187. Diese Säure kommt in *Fumaria officinalis* vor. Man gewinnt sie daraus, wenn man den ausgepressten Saft der Pflanze mit thierischer Kohle kocht, die klare Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd fällt, das Bleisalz mit vielem Wasser versetzt und es mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der Flüssigkeit gewinnt man durch Abdampfen die Säure. Kommt in *Fumaria officinalis*,

188. 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 essigsaures Bleioxyd hinzu, bis der Niederschlag, welcher dadurch entsteht, anfängt weiß zu werden. Den gefärbten Niederschlag filtrirt man, und fällt die Flüssigkeit vollständig mit essigsaurem 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. im isländischen Moos vor.

6. Citronensäure. 7. Aconitsäure. 8. Brenzaconitsäure. 9. Citraconsäure.

189. Citronensäure. Die Citronensäure findet $\bar{C} = C^{12} H^{12} O^{12}$ sich in verschiedenen sauren Pflanzensäften, in dem der Citronen, der Johannisbeeren, der unreifen Weinbeeren Vorkommen
I. 2.

der Citronensäure. 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 fortwährendem 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 Heber abgezogen, und der citronensaure Kalk aufs 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. concentrirte Schwefelsäure nimmt, welche man mit 40 bis 50 Th. Wasser verdünnt; die Schwefelsäure wird in kleinen Quantitäten und unter fortwährendem 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. Aus dem Johannisbeeren-saft erhält man, wenn man ihn zuerst in Gährung versetzt, den Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit nachher wie Citronensaft behandelt, an 1 p. C. Citronensäure.

Darstellung
aus den Citro-
nen.

Die Krystalle der Citronensäure sind farblos und durchsichtig, an der Luft verändern sie sich nicht.

Die Citronensäure ist eine starke Säure und liefert ^{Eigenschaften} mit allen Basen Salze; die löslichen erhält man durch ^{der} Zusatz der Basis zur Auflösung der Säure, die unlöslichen durch Fällung. Die alkalischen Salze sind löslich, die der Erden und übrigen Metalloxyde größtentheils unlöslich; die unlöslichen sind in einem Ueberschufs von Citronensäure löslich. Es ist sehr schwierig, aus den bisher aufgefundenen Thatsachen sich eine Vorstellung über die Zusammensetzung der Citronensäure und der citronensauren Salze zu machen. Das citronensaure Kupferoxyd, welches man erhält, wenn man kohlen-saures Kupferoxyd zu Citronensäure hinzusetzt und mit einem Ueberschufs von Citronensäure, in der es nur sehr wenig löslich ist, kocht, ist ein krystallinisches grünes Pulver. Erhitzt giebt es Wasser ab und wird blau, jenseits 160° nimmt es nicht mehr an Gewicht ab, bis 200° kann man es erhitzen, ohne dafs es zersetzt wird; es besteht dann aus $\text{Cu} + \text{C}^3 \text{H}^8 \text{O}^3$. Sättigt man Natron mit Citronensäure, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer concentrirten ^{Citronensaure} Lösung grofse, regelmäfsige, an der Luft unveränderliche ^{Salze.} Krystalle, die sich nur langsam wieder in Wasser auflösen; erhitzt man das Salz bis 260°, so besteht es aus $\text{Na} + \text{C}^4 \text{H}^3 \frac{1}{3} \text{O}^3 \frac{2}{3}$. Diese Zusammensetzung und die des Kupfersalzes macht es nothwendig, dafs 1 At. Citronensäure aus $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^{12}$ bestehe, und es folgt daraus höchst wahrscheinlich, dafs ein Atom Säure sich mit 4 At. Basis verbindet. Die Krystalle des Natronsalzes beständen demnach aus $3\text{Na} + \text{H} + \text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^{12} + 9\text{H}$; bei 100° verlieren sie 7 At. Wasser und bis ungefähr 200° noch 4 Atome, so dafs also 2 Atome Krystallwasser, 1 Atom Hydratwasser und 1 Atom aus der Säure selbst ausgetreten sind. Durch Zusatz von Citronensäure zu der neutralen Verbindung kann man noch zwei andere krystallisirte Natronsalze erhalten. Citronensaures Silberoxyd ist ein weifses in Wasser unlös-

liches Pulver, $3\text{Ag} + \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$, welches bei $20 - 25^\circ$ 1 At. Wasser verliert. Citronensaure Baryterde ist ein weißes Pulver $3\text{Ba} + \text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12} + 5\text{H}$; bei 150° verliert es 6 Atome Wasser, bei 190° noch ein Atom. Citronensaurer Kalk, $3\text{Ca} + \text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12} + 2\text{H}$, verliert bei 100° 3 Atome Wasser, bei einer höhern Temperatur das letzte Atom. Kocht man Citronensäure mit überschüssigem Kalkwasser, so erhält man einen weißen Niederschlag, $4\text{Ca} + \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12} + \text{H}$; bei 100° verliert er ein Atom Wasser. Versetzt man eine kochende Auflösung von Citronensäure mit essigsaurem Bleioxyd, so scheidet sich ein Salz in körnigen Krystallen ($2\text{Pb} + 2\text{H}$) + $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$. Digerirt man es mit Ammoniak, trocknet den ausgewaschenen Rückstand bei 100° , so besteht er aus $4\text{Pb} + \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$.

Versucht man die Säure aus den Verbindungen abzuscheiden, in welchen 1 Atom Wasser aus der Säure selbst ausgetreten ist, z. B. aus dem Silbersalz, so erhält man eine Säure, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist; sättigt man sie mit Natron, läßt die Lösung an der Luft eintrocknen und zieht den Rückstand mit Alkohol von 0,833 aus, so löst sich in diesem ein Salz auf, das sich wie aconitsaures Natron verhält, das Ungelöste ist citronensaures Natron. Sehr wahrscheinlich wird von der Citronensäure nur $\frac{1}{4}$ in die andere Säure umgeändert, indem von 4 At. des Salzes 3 At. sich zu einem Salze verbinden, worin 4 At. fixe Basis enthalten sind, bei welchem durch eine erhöhte Temperatur ein Atom Wasser aus der Säure nicht austritt.

Die Krystalle der Citronensäure bestehen aus $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{16}$ ($= \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12} + 4\text{H}$); werden sie im luftleeren Raume mittelst Schwefelsäure entwässert, so verlieren sie 2 At. Wasser. Dieselbe Verbindung, $2\text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$ nämlich, erhält man, wenn man die Citronensäure an einem heißen Orte oder zuweilen auch aus einer kalten sehr concentrirten Auflösung krystallisiren läßt. Ihre Form ist von der der erstern ganz verschieden.

190. In der Färberei wird die Säure viel angewandt, besonders beim Färben mit Safflor; auch beim Tapeten- 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.

Anwendung
in der Färberei.

191. Aconitsäure. Wird Citronensäure der Destillation unterworfen, so destillirt Essigalkohol (Aceton) über, Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwickeln sich. Unterbricht man die Destillation, wenn ein ölartiger Körper anfängt überzugehen, so enthält der Rückstand nur noch eine unbedeutende Menge Citronensäure; er besteht fast ganz aus Aconitsäure. Löst man ihn in Wasser auf und dampft die Auflösung so weit ein, daß sie beim Erkalten erstarrt, so kann man durch Zusatz einer hinreichenden Menge Aether die Aconitsäure, die darin löslich ist, von der Citronensäure, welche sich darin nur sehr wenig löst, trennen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Säure als eine körnig krystallinische Masse zurück. Dieselbe Säure ist in *Aconitum Napellus* enthalten; man gewinnt sie aus dem aconitsauren Kalk, den man bei der Bereitung des Aconitins erhält. Das Kalksalz löst man mittelst verdünnter Salpetersäure in Wasser auf, fällt die Lösung durch essigsames Blei und zerlegt das erhaltene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Durch Auflösen in Aether kann man die Säure reinigen.

$\text{Ä} = \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3$.
Destillations-
produkte der
Citronensäure,
künstliche
Aconitsäure.

Darstellung.

Sie ist leicht in Aether, Wasser und Alkohol löslich. Die alkalischen Salze derselben krystallisiren schwierig; am leichtesten das saure Ammoniaksalz. Das Kalksalz ist krystallinisch und schwerlöslich; das Blei- und Silbersalz sind weiß und in Wasser kaum löslich. Aconitsaures Kupferoxyd, längere Zeit gekocht, sondert Kupferoxydul ab, das Silbersalz mit Wasser gekocht, zersetzt sich viel schneller, Silber wird reducirt und eine neue krystallisirbare Säure gebildet (Weinsäure?). Die Krystalle bei 120° getrocknet, bestehen aus $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ und das bei derselben Temperatur getrocknete Silber-
salz $\text{Äg} + \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3$.

Aconitsaure
Salze.

Brenzaconit-
säure,
(Itaconsäure)
 $\overline{\text{It}} = \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3$.

192. Brenzaconitsäure. Bei 130° bräunt sich die Aconitsäure, bei 140° schmilzt sie, bei 160° kocht sie. Der Destillation unterworfen, gehen ölartige Tropfen über, welche beim Erkalten erstarren. Man erhält dieselben Produkte, die man erhält, wenn man die Destillation der Citronensäure fortsetzt, nachdem Aconitsäure sich gebildet hatte. Unterbricht man die Operation, wenn im Halse der Retorte gelb gefärbte Dämpfe erscheinen, und löst das erstarrte Destillat in 6 Th. Wasser dem Maafse nach auf, so erhält man beim Verdunsten der Auflösung die Säure (Brenzaconitsäure, Itaconsäure) in Krystallen, welche man durch Auflösen in Aether oder Alkohol farblos darstellen kann. Das Silbersalz besteht aus $\text{Ag} + \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3$, die krystallisirte Säure, die bei 100° nichts an Gewicht verliert, aus $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^4$. Das saure Kalisalz ist leicht löslich und krystallinisch; auch das Barytsalz, $\text{Ba} + \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3 + \text{H}$, und das Strontiansalz, $\text{Sr} + \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3 + \text{H}$, sind krystallinisch

Citraconsäure,
 $\overline{\text{Cit}} = \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3$.

193. Citraconsäure. Erhitzt man die Brenzaconit-säure, so wird sie zersetzt und eine neue Säure bildet sich die Citraconsäure. Diese erhält man am besten, wenn man sogleich das ölartige Destillationsproduct von der Aconit-säure der Destillation unterwirft, wobei Wasser und eine ölartige nicht erstarrende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, übergehen. Unterwirft man diese wieder der Destillation und wendet, wenn die Temperatur bis über 200° gestiegen und der Kochpunkt constant geworden ist, eine trockne Vorlage an, so erhält man eine dünnflüssige farblose Säure, welche bei 212° kocht und ein spec. Gew. von 1,247 hat. An Silber- und Bleioxyd oder Baryterde gebunden besteht sie aus $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3$, und eben so ist die flüssige Säure zusammengesetzt. Läßt man diese eine Zeitlang an der feuchten Luft stehen, so nimmt sie 1 Atom Wasser auf und es bilden sich bestimmbare Krystalle, welche bei 80° schmelzen. Leitet man zur flüssigen Säure Ammoniak, so erhält man einen glasartigen, spröden Körper, der leicht in Alkohol und Wasser löslich ist. Verdampft man die wässerige Lösung, so entweicht

Ammoniak und man erhält ein saures Salz. Auch das Kalisalz ist krystallinisch und sehr leicht in Wasser löslich; das saure Kalksalz, $\text{Ca} + \text{H} + \text{Ct}^2 + 3\text{H}$, das saure Strontiansalz, $\text{Sr} + \text{H} + \text{Ct}^2 + 3\text{H}$, erhält man in bestimmbarern Krystallen, das Barytsalz, $\text{Ba} + \text{H} + \text{Ct}^2 + \text{H}$, krystallinisch. Man erhält diese Salze, indem man die kohlen-sauren Basen derselben mit der Säure sättigt. Durch Fällung erhält man das Silber- und Bleisalz. Aus einer kochendheissen Auflösung scheidet sich das Silbersalz krystallinisch, AgCt , beim langsamen Verdampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit in bestimmbarern Krystallen aus, $\text{AgCt} + \text{H}$. Die Aetherarten der Aconitsäure, Brenzaconitsäure und Citraconsäure habe ich schon früher erwähnt.

10. Weinsäure. 11. Tartralsäure. 12. Tartrel-säure. 13. Traubensäure. 14. Brenzweinsäure. 15. Brenztraubensäure.

194. Weinsäure. Die Weinsäure kommt, mit $\overline{\text{T}} = \text{C}^6\text{H}^6\text{O}^{10}$ 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 weinsaure 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

Vorkommen
der Wein-
säure.

Darstellung.

Kalkerde verändert wird, verbunden zurück; dieses zerlegt man durch eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch es vollständig zersetzt wird. Das Chlorcalcium gewinnt man bei verschiedenen Processen als Nebenprodukt, wie ich beim Chlorcalcium selbst anführen werde. Die weinsaure Kalkerde wird filtrirt, ausgewaschen und durch Schwefelsäure zersetzt, welche man mit der dreibis 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 zwar zuerst über freiem Feuer in Bleigefäßen; 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 und zwar zuletzt am besten in Porcellanschalen, 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 Kohle vollständig entfärben; enthält sie Schwefelsäure, so nimmt man diese mit etwas Bleioxyd, womit sie ein unlösliches Salz bildet, leicht hinweg.

Eigenschaften. 195. Die Krystalle der Weinsäure sind farblos, durchsichtig, gut bestimmbar, und verändern sich, der Luft ausgesetzt, nicht. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, 1 Th. kochendes Wasser löst 2 Th. Weinsäure

auf; auch in Alkohol ist sie löslich. Sie hat einen sehr stark sauren Geschmack.

196. Aus der Zusammensetzung der weinsäuren Salze scheint hervorzugehen, daß die Weinsäure eine zweibasige Säure ist, welches noch durch ihre Zersetzung, die ein Ueberschufs von kaustischem Kali bewirkt, wahrscheinlicher wird; erhitzt man sie nämlich ohngefähr mit der dreifachen Menge von Kalihydrat, so zerlegt sie sich in 2 Atome Oxalsäure und 1 Atom Essigsäure, und da die Untersuchung der entwässerten neutralen Salze gezeigt hat, daß darin auf 1 Atom Basis $C^4H^4O^8$ enthalten sind, so ist die Weinsäure höchst wahrscheinlich als eine aus 2 Atomen Oxalsäure und 1 Atom Essigsäure, der Benzoëschwefelsäure analog zusammengesetzte Säure anzusehen; sie verbindet sich aus demselben Grunde mit 2 Atomen Basis. Ein Atom der Säure, wenn sie an Basen gebunden ist, würde demnach aus $C^8H^8O^{10}$ bestehen. Aus den Krystallen kann man, ohne sie zu zersetzen, kein Wasser austreiben. Mit Basen zu einem neutralen Salze verbunden, giebt sie 12 p. C. Wasser ab; die krystallisirte Säure besteht also aus $C^8H^8O^{10} + 2H$.

Zusammensetzung derselben.

197. Die Weinsäure gehört zu den stärksten Säuren, und steht nur wenig der Schwefelsäure und Oxalsäure an Verwandtschaft zu den Basen nach; schwache Säuren, wie die Borsäure, die arsenichte Säure und das Antimonoxyd, verhalten sich gegen sie wie Basen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen; in der einen Reihe bestehen die 2 Atome Basis aus derselben Substanz, in der andern aus zwei verschiedenen; so enthält der Weinstein 1 Atom Wasser und 1 Atom Kali als Basis, $(K + H)\bar{T}$, und diesem ähnlich zusammengesetzt ist das saure Ammoniaksalz, $(NH^3H + H)\bar{T}$, und das saure Natronsalz, $(Na + H)\bar{T} + 2H$. Das 1 Atom Wasser, welches darin als Basis enthalten ist, kann man durch eine erhöhte Temperatur, ohne die Säure zu zersetzen,

Weinsäure Salze.

nicht austreiben. Die krystallisirten neutralen Salze: das Kalisalz, $2\text{K} + \bar{\text{T}} + \text{H}$, das Natronsalz, $2\text{Na} + \bar{\text{T}} + 4\text{H}$, das Ammoniaksalz, $2(\text{NH}^+\text{H}) + \bar{\text{T}} + \text{H}$, und das Doppelsalz von Kali und Natron, $(\text{K} + \text{Na})\bar{\text{T}} + 8\text{H}$, geben alles Wasser, ehe sie sich zersetzen, ab; das Doppelsalz dagegen des weinsäuren Antimonoxyds mit dem weinsäuren Kali, $(\text{K} + \text{Sb})\bar{\text{T}} + \text{H}$, verliert sein Krystallwasser bis 108° erhitzt. Erhitzt man dieses Salz, so wie das Doppelsalz, mit weinsäurem Natron, $(\text{Na} + \text{Sb})\bar{\text{T}} + \text{H}$, bis 220° , das mit weinsäurem Silberoxyd, $(\text{Ag} + \text{Sb})\bar{\text{T}}$, bis 150° , das mit weinsäurem Bleioxyd, welches man bei 100° bereitet hat, $(\text{Pb} + \text{Sb})\bar{\text{T}}$, bis 200° , das mit weinsäurer Baryterde bis 250° , so geben diese Salze noch 2 Atome Wasser mehr ab, die also aus der Säure selbst austreten. Setzt man zu den entwässerten Salzen wieder Wasser, z. B. zu dem Kalisalz, so erhält man wiederum die gewöhnliche Verbindung. In den erhitzten Salzen ist also offenbar eine andere Säure als Weinsäure enthalten, die sich aber beim Zusatz von Wasser wieder in Weinsäure umändert. Die Bildung dieser Säure ist durch den Ueberschufs an Basis bedingt: die schwache Basis, das Antimonoxyd, bewirkt nur die Umänderung in diese Säure, während eine starke Basis, wie Kali, ein Zerfallen der Weinsäure in Oxalsäure und Essigsäure hervorbringt. Das Austreten von 2 Atomen Wasser bei einer erhöhten Temperatur hat man noch bei keinem einfachen Salze der Weinsäure beobachtet. Die Ammoniakdoppelsalze, das mit Natron, $(\text{Na} + \text{NH}^+\text{H})\bar{\text{T}} + 8\text{H}$, und das mit Antimonoxyd, $\text{NH}^+\text{H} + \text{Sb})\bar{\text{T}} + \text{H}$, geben, erhitzt, Ammoniak ab.

Die weinsäuren Salze erhält man im Allgemeinen wie die citronensäuren, die löslichen Doppelsalze, indem man die sauren krystallisirten Salze mit der anderen Basis absättigt, wozu beim Antimonoxyd und der arsenichten Säure ein langes Digeriren nöthig ist, viele unlösliche durch Fällung der Lösung eines Salzes durch

die eines Doppelsalzes, z. B. die Verbindungen des weinsäuren Antimonoxyds mit weinsäurem Silberoxyd, Bleioxyd u. s. w. Das saure Kali- und Ammoniak Salz sind im Wasser schwer, die neutralen leicht löslich; die Salze der alkalischen Erden, so wie fast alle Salze der schweren Metalle sind sehr schwer löslich. Durch Fällung heißer Auflösungen erhält man sie häufig krystallinisch. Das Kalksalz kommt zuweilen in gut bestimm- baren Krystallen, $2\text{Ca} + \bar{\text{T}} + 8\text{H}$, auf dem rohen Weinstein vor, in kaltem Wasser ist es fast ganz unlöslich, sehr wenig in kochendem, aber in beträchtlicher Menge, wenn ein anderes weinsteinsäures Salz darin aufgelöst ist, so daß man es beim Erkalten einer solchen Auflösung in Krystallen erhalten kann. Das weinsäure Bleioxyd, $2\text{Pb} + \bar{\text{T}} + 4\text{H}$, das weinsäure Silberoxyd, $2\text{Ag} + \bar{\text{T}}$, das weinsäure Kupferoxyd, $2\text{Cu} + \bar{\text{T}} + 6\text{H}$, erhält man krystallinisch.

Setzt man zum weinsäuren Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Silberoxyd, Bleioxyd und mehreren anderen weinsäuren Salzen Kali oder Natron hinzu, so entsteht keine Fällung, sondern das Metalloxyd bleibt in einer chemischen Verbindung in der Flüssigkeit zurück, indem bei einem geringeren Zusatz der stärkern Basis sich ein basisches Salz bildet und wenn so viel davon zugesetzt ist, daß die Säure davon vollständig gesättigt ist, wahrscheinlich eine Verbindung des Metalloxyds mit dem Salze, in welchen es sich dem Krystallwasser ähnlich verhalten mag. So löst sich auch Eisenoxydhydrat in reichlicher Menge in einer Auflösung von weinsäurem Kali auf.

198. Tartralsäure. Erhitzt schmilzt die Weinsäure zwischen 130° bis 135° , jenseits dieser Temperatur giebt sie Wasser ab; fährt man damit so lange fort, bis sie $\frac{1}{2}$ Atom, ohngefähr 3 p. C. verloren hat, so ist sie in eine neue Säure umgeändert, welche an der Luft zerfließt, sich sehr leicht in Wasser auflöst, mit kohlensaurer Kalkerde oder koh-



lensaurer Baryterde abesättigt, sich mit diesen Basen zu in Wasser löslichen Salzen verbindet, während die weinsauren unlöslich sind. Mit Alkohol kann man sie aus der wässerigen Auflösung fällen. Ein Atom Weinsäure, die sich in diese Säure umgeändert hat, sättigt $1\frac{1}{2}$ Atome Baryterde oder Kalkerde. Nicht mit Wasser in Berührung, erhält sich diese Säure sehr lange Zeit; mit kaltem Wasser ändert sie sich nach einiger Zeit, mit heißem Wasser sehr schnell in Weinsäure um. Läßt man die wässerige Auflösung eines neutralen Salzes eine Zeitlang stehen, oder erhitzt man sie, so wird sie sauer, indem die Säure in Weinsäure sich umändert.

Tartrelsäure,
 $C^6 H^6 O^{10}$
 + H.

199. Tartrelsäure. Setzt man das Erhitzen der Weinsäure so lange fort, bis diese 1 Atom oder 6 p. C. Wasser verloren hat, so erhält man eine andere Säure, die gleichfalls an der Luft zerfließt, nicht krystallisirt und in Wasser und Alkohol löslich ist. Setzt man eine wässerige Auflösung derselben zu essigsauerm Kalk oder Baryt, so scheidet sich eine syrupsartige unlösliche Verbindung aus, durch welches Verhalten sie sich von der Tartralsäure unterscheidet. Sie verändert sich noch leichter, mit Wasser in Berührung, als die Tartralsäure, indem sie zuerst in diese und dann in Weinsäure übergeht. Ein Atom Weinsäure, wenn sie sich in diese Säure umändert, sättigt 1 Atom Basis.

Wasserfreie
 Weinsäure.

200. Erhitzt man die Weinsäure, bis sie 12 p. C. Wasser verloren hat und bewirkt dies rasch über freiem Feuer, wobei die Temperatur 180° nicht überschreiten darf, so bläht sie sich zuletzt auf und wird unschmelzbar. Sie ist nun in Wasser unlöslich und läßt sich von den vorhergehenden Säuren reinigen. Durch Drücken zwischen Papier und rasches Trocknen unter der Luftpumpe entfernt man alles Wasser. Sie ist unlöslich in Aether und Alkohol; mit Wasser einige Stunden in Berührung ändert sie sich schnell in die vorher erwähnten Säuren um, sehr schnell, wenn sie damit gekocht wird. Dieselbe Umänderung bewirken die Basen.

201 Versetzt man Weinsäure mit dem Drei- oder Vierfachen ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie damit, so ändert sie sich gleichfalls in Tartral- und Tartrelsäure um. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß in der Tartral- und Tartrelsäure Weinsäure verbunden mit wasserfreier Weinsäure als indifferentem Körper auf ähnliche Weise wie in der Aetherweinsäure die Weinsäure mit weinsaurem Aether vorhanden ist. Ueber dies Verhalten, welches von großem Interesse ist, läßt sich jedoch bei der leichten Veränderlichkeit dieser Säure noch nichts Bestimmtes entscheiden.

202. 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.

Anwendung
der
Weinsäure.

203. 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 diese, 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

$\bar{U} = C^6H^8O^{10}$
Vorkommen
der Trauben-
säure.

Eigenschaften
derselben

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 weinsäuren an Löslichkeit ähnlich. Am leichtesten unterscheidet 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 weinsäuren Kalk in diluirter 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 Pulver nieder; der weinsäure Kalk setzt sich aber erst nach einiger Zeit in durchsichtigen, bestimmbarⁿ Krystallen an die Wände der Gefässe an.

Traubensäure
Salze.

204. Dieselben Gründe, welche es wahrscheinlich machen, daß die Weinsäure eine zweibasige Säure sei, sind auch bei der Traubensäure ganz auf dieselbe Weise vorhanden. Sie bildet Salze und Doppelsalze von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die Weinsäure und die man auf ähnliche Weise erhält wie die weinsäuren. Das saure Kalisalz, $(K + H) \bar{U}$, ist noch schwerlöslicher als das weinsäure; das neutrale, $2K + \bar{U} + 4H$, ist sehr leicht löslich und leicht in bestimmbarⁿ Krystallen zu erhalten, sein Krystallwasser verliert es bei 100°; das saure Ammoniaksalz, $(NH^3 H + H) + \bar{U}$, ist in 100 Th. Wasser löslich, das neutrale, $(NH^3 H + H) + \bar{U}$ ist leicht löslich und

in schönen Krystallen zu erhalten. Das saure Natronsalz, $(\text{Na} + \bar{\text{H}}) + \bar{\text{U}} + 2\bar{\text{H}}$, ist in 11,3 Wasser, das neutrale, $2\text{Na} + \bar{\text{U}}$, sehr leicht löslich. Das Doppelsalz von Natron und Ammoniak, $(\text{NH}^3\bar{\text{H}} + \text{Na})\bar{\text{U}} + 8\bar{\text{H}}$, und von Natron und Kali erhält man, letzteres jedoch nur aus einer Auflösung, worin das traubensaure Kali im Ueberschufs vorhanden ist, in großen und gut bestimm- baren Krystallen; beide sind leicht löslich in Wasser. Traubensaure Baryterde, $2\text{Ba} + \bar{\text{U}} + 5\bar{\text{H}}$, Kalkerde, $2\text{Ca} + \bar{\text{U}} + 8\bar{\text{H}}$, Strontianerde, $2\text{Sr} + \bar{\text{U}} + 8\bar{\text{H}}$, sind sehr wenig in Was- ser löslich und krystallinisch; traubensaure Magnesia, $2\text{Mg} + \bar{\text{U}} + 10\bar{\text{H}}$, ist in 120 Th. Wasser löslich und in Kry- stallen zu erhalten, die an der Luft verwittern: bei 200° werden diese Salze noch nicht zersetzt und vor dieser Temperatur geben sie ihr Krystallwasser ab. Trauben- saures Manganoxydul, $2\text{Mn} + \bar{\text{U}} + 2\bar{\text{H}}$, Nickeloxyd, $2\text{Ni} + \bar{\text{U}} + 10\bar{\text{H}}$, Kupferoxyd, $2\text{Cu} + \bar{\text{U}} + 4\bar{\text{H}}$, Bleioxyd, $2\text{Pb} + \bar{\text{U}}$, und Zinkoxyd erhält man krystallinisch, in Wasser sind sie sehr wenig löslich.

205. Erhitzt man die Traubensäure, so bietet sie ganz dieselben Erscheinungen dar wie die Weinsäure; nur ist die Temperatur, wobei sie ähnliche Veränderungen erleidet, höher; man muß sie, ehe sie schmilzt, bis jenseits 200° erhitzen. Sie verliert $\frac{1}{2}$ Atom, 1 Atom und zuletzt 2 Atome Wasser und bildet Säuren mit ganz ähnlichen Eigenschaften wie die erhitzte Weinsäure, die mit Wasser in Berührung sich sämtlich in Trauben- säure umändern.

206. Brenzweinsäure. Man erhält sie am bequemsten, wenn man Weinsäure zwischen $200 - 300^\circ$ destillirt. Die übergegangene Flüssigkeit wird noch einmal destillirt; ist sie dickflüssig wie Syrup geworden, so wechselt man die Retorte. Die Flüssigkeit, welche nachher übergeht, enthält die Brenzweinsäure; durch Abküh-

Destillations-
produkte der
Wein- und
Traubensäure.

Brenzwein-
säure,
 $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5$.

Darstellung
derselben.

len, 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. 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. Das brenzweinsäure Bleioxyd besteht aus $Pb + C^6H^6O^3$.

**Darstellung
der Brenztrauben-
säure,
 $C^6H^6O^3$.**

207. Brenztraubensäure. Wenn man Weinsäure bei einer Temperatur, die 220° nicht übersteigt, rasch destillirt, und dann das Uebergegangene noch einmal destillirt, so erhält man ein Gemenge von Essigsäure und Brenztraubensäure. Setzt man zu diesen Säuren so lange kohlen-saures Bleioxyd, als noch Entwicklung von Kohlensäure statt findet, so sondert sich das brenztraubensäure Bleioxyd in Körnern aus, und das essigsäure Bleioxyd bleibt in der Auflösung. Das filtrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Bleisalz wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure, unter der Luftpumpe abgedampft, krystallisirt nicht; sie bildet einen dicken Syrup. Die an Silberoxyd gebundene Säure besteht aus $C^6H^6O^3$.

**Brenztrauben-
säure Salze.**

208. Die Brenztraubensäure bildet eine große Anzahl von Salzen; das Kalisalz ist zerfließlich; das Natronsalz kann man gut krystallisirt erhalten und desswegen zur Darstellung der reinen Säure benutzen; das Baryt- und Kalksalz sind in Wasser leicht löslich; das Silber-salz, 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 dafs sie also dadurch in eine isomere Verbindung umgeändert worden sind.

Wie sich zu diesen Säuren eine andere verhält, welche sich bei der Destillation des Weinsteins bildet, verdient noch eine nähere Untersuchung. Man erhält sie, wenn man das Destillat filtrirt, durch Wärme bis zur Krystallisation und nachher an der Luft verdampft, in krystallinischen Körnern, die man durch Umkrystallisiren reinigt; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei ungefähr 110° und verflüchtigt sich, vorsichtig und stärker erhitzt, unverändert. Das saure Kali- und Ammoniak Salz erhält man in bestimmbaren Krystallen, so wie das Natronsalz, das Kalksalz bildet ein krystallinisches Pulver. Versetzt man das saure Kalisalz mit salpetersaurem Blei, so scheiden sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle des Bleisalzes aus, die in Wasser etwas löslich sind.

Schon früher ist erwähnt worden, welchen Aufschluss die Weinsäure und Traubensäure über die Anordnung der einzelnen Theile der isomeren Verbindungen zu geben versprechen. Die Analyse hat gezeigt, dafs Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach denselben Verhältnissen darin enthalten und ihre wasserfreien Salze auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind. Das weinsaure Natron-Ammoniak und Kali-Natron haben dieselbe Krystallform wie das traubensaure Ammoniak-Natron, die Bestandtheile sind also auf dieselbe Weise geordnet, das specif. Gewicht des weinsauren Ammoniak-Natron beträgt 1,58, das des traubensauren genau eben so viel, die Entfernung der einzelnen Theile ist also genau dieselbe. Nur gegen das polarisirte Licht verhalten sich beide Säuren und alle ihre Verbindungen verschieden. Die Weinsäure dreht die Polarisationsebene und um so stärker je gröfser das Atomgewicht der mit ihr verbundenen Basis ist, während die Traubensäure und ihre Verbindungen ohne Wirkung darauf sind.

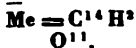
Pseudoessigsäure?

209. In einer verdünnten Lösung von Weinsäure oder weinsauren Salzen bilden sich nach einiger Zeit Pilze und die Weinsäure wird zersetzt, indem sich Essigsäure bildet, besonders findet dieses mit dem gereinigten oder rohen Weinstein statt. Neutralisirt man dagegen den rohen Weinstein mit Aetzkalk und zersetzt das neutrale weinsaure Kali durch Kochen mit Gyps und überläßt den feuchten ausgewaschenen weinsauren Kalk, der viel Hefe enthält, in heißen Sommertagen der Gährung, so bildet sich eine neue Säure, die man durch Schwefelsäure, wobei sich zugleich viel Kohlensäure entwickelt, ausscheiden, und durch Destillation abscheiden kann. Sie bildet mit den meisten Basen Salze, welche den essigsauren sehr ähnlich sind. Aus dem entwässerten Bleisalz erhält man sie durch Destillation mit Schwefelsäure als eine farblose Flüssigkeit, die wie Essig riecht, mit Wasser verdünnt aber mehr nach sauer gewordener Stärke. Diese Säure, so wie der Zersetzungsproceß der Weinsäure verdient noch näher untersucht zu werden.

12. Milchsäure. 13. Zuckersäure. 14. Schleimsäure. 15. Brenzschleimsäure. 16. Humus-säure. 17. Ulminsäure.

Diese Säuren sind, da sie sich zunächst an die Gruppe des Zuckers und der Holzfaser anschließen, bei diesen Substanzen abgehandelt.

18. Mekonsäure. 19. Komensäure.



Mekonsäure.
Darstellung.

20. Brenzmekonsäure.

210. Mekonsäure. Bei der Darstellung des Morphins scheidet sich mekonsaurer Kalk, gemengt mit schwefelsaurem, als unlösliches Pulver aus, wenn man den gehörig concentrirten wässerigen Opiumauszug, worin das Morphin mit Mekonsäure und Schwefelsäure verbunden enthalten ist, mit

Chlorcalcium versetzt. Man wäscht es zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol, vertheilt es darauf in 20 Th. kochendem Wasser, versetzt es mit 3 Th. gewöhnlicher Salzsäure, schüttelt es gut damit um und filtrirt; beim Erkalten sondert sich saurer mekonsaurer Kalk aus. Man vertheilt diesen in eben so viel kochendem Wasser wie vorher und fügt dieselbe Menge Säure hinzu; aus der erkalteten Auflösung krystallisirt alle Mekonsäure heraus. Diese löst man in $\frac{4}{5}$ der früheren Wassermenge auf, versetzt sie mit $\frac{2}{3}$ Th. Salzsäure und erhält aus der Auflösung die Mekonsäure rein, aber noch gefärbt. Durch **Eigenschaften.** Neutralisiren mit Kali, Umkrystallisiren des Kalisalzes und Zerlegen desselben mit Salzsäure erhält man sie farblos. Sie bildet weißse, glimmerartige Schuppen, ist in 4 Th. kochenden Wassers, in kaltem dagegen sehr wenig löslich.

Aus den bisherigen Untersuchungen folgt, daß sie eine dreibasige Säure sei. Das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Barytsalz, in denen 3 Atome Basis enthalten sind, lösen sich leicht; das Silbersalz, welches man erhält, wenn man mekonsaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, ist ein breiartiger gelber Niederschlag und besteht aus $3\text{Ag} + \text{C}^{14} \text{H}^2 \text{O}^{11}$. Die Salze, in welchen 1 At. Wasser und 2 At. einer andern Basis enthalten, und die schwerlöslich in Wasser sind, hat man am meisten studirt. Das Kalisalz erhält man in farblosen Nadeln, wenn man die aus dem Kalksalz erhaltene unreine Mekonsäure in kaltem Wasser vertheilt und mit einer Kaliauflösung versetzt, bis eine gelblich grüne Farbe sich zeigt, das erhaltene Salz in kochendem Wasser löst und die durch Erkalten ausgeschiedene Masse preßt und durch Umkrystallisiren reinigt. Das Kalksalz scheidet sich als weißer Niederschlag aus, wenn man eine heiß concentrirte Auflösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium versetzt. Das Baryt- und Bleioxydsalz, das Kupferoxyd- und Zinkoxydsalz erhält man durch Fällung der Salze dieser Basen mit dem Kalisalze. Versetzt man die Auf-

Mekonsaure
Salze.

lösung des Kalisalzes mit etwas Salzsäure und löst das Kalksalz in heißem Wasser, wozu man etwas Salzsäure hinzusetzt, auf, so sondern sich krystallinisch das Kali- und Kalksalz, welche 2 At. Wasser und 1 At. Basis enthalten, aus. Ammoniak und Natron verhalten sich ähnlich wie Kali gegen die Mekonsäure. Das mekonsaure Eisenoxydul ist leicht löslich im Wasser und farblos, das Eisenoxydsalz ist leicht löslich und zeichnet sich durch eine intensiv rothe Farbe aus, welche am schönsten erscheint, wenn in der Flüssigkeit etwas überschüssige Salpetersäure oder Essigsäure enthalten ist; sie verschwindet, wenn die Mekonsäure in der Auflösung zerlegt wird, z. B. durch Chlor, oder das Eisenoxyd durch desoxydirende Mittel, z. B. durch schweflichte Säure, in Eisenoxydul umgeändert wird, erscheint dann aber wieder, wenn man von Neuem eine Eisenoxydverbindung zur Auflösung hinzusetzt; durch Goldchlorid, welches die rothe Farbe des Eisenschwefelcyanids zerstört, wird sie nicht verändert. Das Morphinsalz, welches im Opium enthalten, ist sehr leicht löslich in Wasser und kann durch das Verhalten gegen Eisenoxydsalze erkannt werden. Die mekonsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden, welche 1 und 2 Atome an Basis enthalten, reagiren sauer und sind sehr schwer löslich in Wasser.

Zusammen-
setzung

Die krystallisirte Mekonsäure verliert bei 100° — 120° 21 p. C. Wasser, die entwässerte Säure besteht aus $3\text{H} + \text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^{11}$, die krystallisirte demnach aus $3\text{H} + \text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^{11} + 6\text{H}$.

$\bar{\text{Ko}} = \text{C}^{12}\text{H}^4$
 O^2 .
Komensäure.

211. Komensäure. Kocht man die Auflösung der krystallisirten Mekonsäure mit Salzsäure, so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen, und man erhält beim Erkalten der Auflösung eine andere Säure, die Komensäure, in sehr wenig gefärbten, harten Krystallen, welche in 16 Th. Wassers löslich sind und, bis 100° erhitzt, kein Wasser abgeben. Wahrscheinlich ist sie eine zweibasige Säure. Sie fällt Silber- und Bleioxydsalze: das so erhaltene komensaure Silberoxyd ist krystalli-

nisch, es besteht aus $\text{Ag} + \text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^4\text{O}^8$. Sättigt man die Säure vollständig mit Ammoniak und fällt dann damit ein Silbersalz, so erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag, welcher aus $2\text{Ag} + \text{C}^{12}\text{H}^4\text{O}^8$ besteht. Die krystallisirte Säure besteht aus $2\text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^4\text{O}^8$. Sie hat sich demnach aus der Mekonsäure gebildet, indem C^2O^4 als Kohlensäure sich ausschieden und 1 At. Wasser als H^2O in die Constitution der Säure eingegangen ist: $3\text{H} + \text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^{11} = 2\text{H} + \text{C}^{12}\text{H}^4\text{O}^8$ und C^2O^4 . Kocht man eine wässrige Auflösung der Mekonsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und Komensäure bildet sich gleichfalls. Die Salzsäure wirkt bei der Zerlegung der Mekonsäure nur als Contactsubstanz, die die Zerlegung so vollkommen bewirkt, daß das braune Nebenproduct sich nicht dabei bildete. Erhitzt man die Krystalle der Mekonsäure, so geht bei 200° reine Kohlensäure fort, wenn die Entwicklung derselben aufgehört hat, so besteht der Rückstand aus Komensäure, welche grau und krystallinisch aussieht. Löst man mekonsaures Kali in einer sehr concentrirten Kalilösung auf und erhitzt sie, so erhält man oxalsaures, kohlenaures Kali und eine rothbraune Substanz.

212. Die Brenzmekonsäure. Unterwirft man die Komensäure oder den Rückstand der erhitzten Mekonsäure der Destillation, so entwickelt sich Kohlensäure, ein krystallinisches Sublimat bildet sich und außerdem geht eine saure wässrige und gefärbte ölarartige Flüssigkeit über. Die Krystalle lösen sich größtentheils leicht im Wasser auf; die schwerlöslichen, die zurückbleiben, scheinen eine besondere Säure zu sein. Durch wiederholte Sublimation erhält man die Säure rein und in bestimmbarren Krystallen. Sie schmilzt bei $120^\circ - 125^\circ$ und läßt sich unverändert sublimiren. Die Bleisalze werden dadurch gefällt, der weißse Niederschlag besteht aus $\text{Pb} + \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^8$. Die krystallisirte Säure besteht aus

Brenzmekon-
säure,
 $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^8$
+ H.

$\dot{H} + C^{10}H^6O^8$. Sie ist demnach aus der Komensäure entstanden, indem aus dieser, wie bei der Zersetzung der Mekonsäure, 2 Atome Kohlensäure sich ausschieden und 1 Atom des basischen Wassers in die Constitution der Säure einging: $2\dot{H} + C^{12}H^4O^8 = \dot{H} + C^{10}H^6O^8$ und C^2O^4 .

Diese aus der Mekonsäure entstandenen Säuren vereinigen sich mit dem Eisenoxyd zu rothen Verbindungen. Erwärmt man sie mit Salpetersäure, so werden sie zersetzt und man erhält Oxalsäure.

21. Chinasäure. 22. Brenzchinasäure.

Chinasäure. 213. Die Chinasäure ist durch ihr Vorkommen in der Chinarinde und dem innern Theil der Rinde der Tanne interessant, und verdient eine nähere Berücksichtigung, da sie wahrscheinlich in dem innern Theil der Rinde vieler Bäume vorkommt. In der Chinarinde ist die Chinasäure mit Kalkerde und mit zwei vegetabilischen Basen, mit Cinchonin und Chinin, verbunden; bei der Darstellung des Chinins gewinnt man den chinasauren Kalk als Nebenprodukt. Hat man nämlich die Chinarinde mit Wasser, wozu man etwas Salzsäure gesetzt hat, ausgezogen und das Chinin mit Kalkerde gefällt, so bleibt in der Auflösung chinasaurer Kalk zurück. Diese verdampft man bis zur Syrupsdicke und in der Kälte scheidet sich nach einigen Tagen die chinasaurer Kalkerde als eine krystallinische Masse aus, die man mit Alkohol, worin chinasaurer Kalk unlöslich ist, auszieht und den Rückstand darauf durch Auspressen, Umkrystallisiren und mittelst Kohle reinigt.

Darstellung, Den chinasauren Kalk zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, auf 6 Th. des Salzes nimmt man ungefähr 1 Th. concentrirte Schwefelsäure. Durch Zusatz von Alkohol scheidet man den schwefelsaurer Kalk vollständig ab und die Flüssigkeit dampft man gelinde ein; die Chinasäure scheidet sich sehr häufig in gut bestimmbar

Krystallen aus. Sie ist in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers löslich, schmeckt stark sauer. Eigenschaften.

Die Chinasäure verbindet sich mit den Basen zu neutralen und basischen Salzen. Das entwässerte Kalk-
 erdesalz besteht aus $\text{Ca} + \text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$; nach demselben
 Verhältniß ist das Silbersalz, $\text{Ag} + \text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$, zusam-
 mengesetzt und die krystallisirte Säure besteht aus
 $\text{H} + \text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$; das bis 155° erhitze krystallinische
 basische Kupfersalz dagegen aus $2\text{Cu} + \text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^{10}$.
 Hieraus scheint zu folgen, daß 1 Atom Chinasäure meh-
 rere Atome Basis sättigt. Das krystallisirte Kalksalz,
 $\text{Ca} + \text{C}^{14}\text{C}^{22}\text{O}^{11} + 10\text{H}$, ist in 9 Th. kalten Wassers lös-
 lich, die übrigen Salze erhält man durch Sättigen der
 Säure mit der kaustischen oder kohlen-sauren Basis. Das
 Kali- und Ammoniak-salz krystallisiren nicht, das Baryt-
 und Strontian-salz erhält man leicht in Krystallen, das
 Bleisalz schwierig und nur aus einer concentrirten Auf-
 lösung. Das neutrale Kupfersalz ist krystallinisch, löst
 sich in 3 Th. kalten Wassers, aus der neutralen Lösung
 scheidet sich leicht ein basisches krystallinisches Salz
 aus, welches nur in 1200 Th. kalten Wassers löslich ist.
 Das Silbersalz erhält man durch Verdampfen der wässe-
 rigen Auflösung in warzenförmigen Krystallgruppen und
 wasserfrei. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erd-
 arten reagiren neutral.

214. Destillirt man die krystallisirte Chinasäure mit 4
 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die man mit der
 Hälfte Wasser verdünnt hat, so entwickeln sich dicke
 Dämpfe, die sich zu glänzenden goldgelben Nadeln ver-
 dichten. Durch Pressen zwischen Papier und wieder-
 holte Sublimation erhält man sie rein. Diese Verbin-
 dung ist schwerer als Wasser, schmilzt beim Kochpunkt
 desselben, läßt sich unverändert verflüchtigen, ist in kal-
 tem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht-
 er löslich. Mit Chlor giebt sie eine flüchtige in Was-
 ser kaum lösliche Verbindung, die, mit Ammoniakgas in
 Berührung gebracht, grüne Krystalle bildet. Mit Alkalien

Chinoyl,
 $\text{C}^1\text{H}^2\text{O}$.

in Berührung zersetzt sich das Chinoyl, mit Säuren geht es keine Verbindung ein; es besteht aus C^3H^2O .

Brenzchinasäure.

215. Brenzchinasäure. Der Destillation unterworfen, zersetzt sich die Chinasäure, und ein brenzliches Oel und eine Säure gehen über, von denen letztere theils im Hals der Retorte 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, dafs sie mit dem schwefelsauren Eisenoxydul einen intensiv grünen Niederschlag giebt.

Die Gerbsäuren.

23. Gallusgerbsäure. 24. Gallussäure. 25. Brenzgallussäure. 26. Melangallussäure. 27. Ellagsäure. 28. Chinagerbsäure. 29. Catechugerbsäure. 30. Catechusäure.

Allgemeine Eigenschaften der Gerbsäuren.

216. Man kann mit Bestimmtheit mehrere von einander verschiedene Gerbsäuren (Gerbstoffe) unterscheiden; ihre gemeinschaftlichen Eigenschaften sind folgende: mit Leim und Eiweifs, so wie mit der thierischen Faser und den leimgebenden Geweben, wohin die Haut gehört, verbinden sie sich, die Haut wird dadurch gegerbt; diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich. Die Gerbsäuren schmecken nicht sauer, sondern zusammenziehend, und man bemerkt, wenn man sie z. B. auf ein durchschnittenes Blutgefäfs bringt, eine Verengerung desselben: sie sind in Wasser leicht löslich. Sie werden in den Pflanzen unter Vermittelung der organischen Kraft gebildet; sowohl beim Zutritt der Luft erleiden sie durch den Sauerstoff derselben, als auch nach der Zerstörung der Zellen mit Wasser in Berührung ohne Zutritt der Luft eine Zersetzung, und Substanzen werden gebildet, welche nach Verschiedenheit der Gerbsäure verschieden sind. Diese Substanzen sind die besten Anhalts

punkte, um die Gerbsäuren von einander zu unterscheiden; so giebt die Gallusgerbsäure Gallussäure, die Chinagerbsäure Chinarothe.

Fast alle Gerbsäuren verbinden sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und einigen andern Säuren; diese Verbindungen sind in Alkohol und reinem Wasser leicht löslich, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, wenn in der Flüssigkeit ein Ueberschuss der Säure vorhanden ist; sie werden daher reichlich durch überschüssige Schwefelsäure gefällt; Essigsäure, Weinsäure und mehrere andere Säuren fallen dagegen ihre Auflösung nicht.

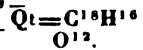
Eisenoxydsalze werden durch sie blau, grün und grau gefärbt oder gefällt. Gallusgerbsäure, mit Essigsäure vermischt, und zu schwefelsaurem Eisenoxyd hinzugesetzt, giebt eine grüngefärbte Verbindung; sättigt man die Essigsäure mit einer Basis, so erhält man eine blaue; die Farbe dieser Verbindungen kann demnach nicht über die Natur der Säure entscheiden.

Die Gerbsäuren gehören zu den verbreitetsten Substanzen des Pflanzenreichs; sie finden sich bei einigen Pflanzen in allen Theilen wie bei der Eiche, Rostkastanie u. s. w. Sie kommen in der Rinde und den Blättern der meisten Bäume vor, in der Fruchthülle verschiedener Hülsenfrüchte und Beeren, in unreifen Früchten und werden durch den zusammenziehenden Geschmack erkannt. Gewöhnlich enthält eine und dieselbe Pflanze nur eine Gerbsäure. Viele derselben sind nicht an und für sich, sondern nur wegen der Substanzen, in denen sie vorkommen, von Interesse, z. B. die Thee- und Kaffeegerbsäure, und müssen dann bei diesen abgehandelt werden.

Vorkommen derselben.

217. Gallusgerbsäure. Unter den Gerbsäuren ist die Gallusgerbsäure die merkwürdigste und wichtigste; sie wird am leichtesten aus den Galläpfeln, welche davon 35 bis 40 p. C. enthalten, dargestellt. 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 un-

Gallusgerbsäure.



Vorkommen.

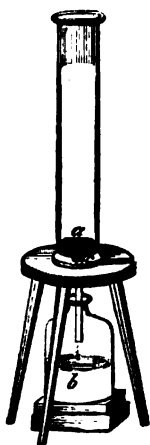
ter dem Namen *Sumach* bekannt ist, häufig angewandt; es enthält an 16 p. C. Gerbsäure, und außerdem noch viele andere gerbsäurehaltende Substanzen. Die Gerbsäure aus den Galläpfeln ist genau untersucht; die Gerbsäure aus den übrigen Pflanzen verdient aber noch ein gründlicheres Studium.

Darstellung
der Gallus-
gerbsäure.

218. Die Darstellung der reinen Gallusgerbsäure aus den Galläpfeln beruht darauf, daß, wenn man reine Gallusgerbsäure mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether übergießt, die Gallusgerbsäure 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 gestoßene Galläpfel, in deren Zellen die Auflösung der Gerbsäure, womit sie vorher gefüllt waren, eingetrocknet ist, mit wasserhaltigem Aether übergießt, so findet derselbe Proceß 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 einen mit Kork *l* umfütterten Holzring *a*, welcher 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 Ge-



fäßs voll mit Aether, bedeckt es mit einer Glasscheibe und läßt es so lange stehen, bis die Auflösung der Gerbsäure 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 Gallusgerbsäure 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.

219. Die Gallusgerbsäure, 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 Gallusgerbsäure 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 gallusgerbsaures Salz und eine Verbindung der Säure des Salzes mit Gallusgerbsäure bilden; Eisenoxydulsalze trübt sie nicht, Eisenoxydsalze fällt sie dunkelblau. Legt man ein durch Kalk enthaartes Stückchen Haut in eine Auflösung von Gallusgerbsäure hinein, und läßt es eine Zeit lang damit stehen, so ent-

zieht es der Auflösung die Gerbsäure vollständig; war Gallussäure gegenwärtig, so bleibt diese zurück. Mit Salpetersäure erhitzt, wird die Gallusgerbsäure zersetzt, und es bildet sich Oxalsäure.

Zusammen-
setzung.

220. Die Gallusgerbsäure selbst, oder an Bleioxyd und Antimonoxyd gebunden, besteht, wenn sie bis 120° erhitzt worden ist, aus $C^{16}H^{16}O^{12}$. In diesen Salzen, welche erhalten werden, wenn man das Metallsalz zur Gallusgerbsäurelösung gießt, verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 12. Setzt man zu einer kochend heißen Auflösung Gerbsäure hinzu und fährt mit dem Kochen eine Zeit lang fort, so besteht der gelbliche pulverige Niederschlag, welcher sich ausscheidet, aus $3Pb + C^{16}H^{16}O^9$. Wie die Ausscheidung von 3 Atomen Wasser aus der Säure zu erklären sind und ob die Gerbsäure keine Veränderung erlitten hat, müssen weitere Versuche entscheiden.

Das neutrale gallusgerbsaure Ammoniak, so wie das Kalisalz, sind schwer löslich, das Natronsalz leichter.

Bereitung
der
gewöhnlichen
Dinte.

221. Bei den leimgebenden Geweben werde ich auf das Gerben, und beim Färben auf das gallusgerbsaure Eisenoxyd zurückkommen. In einer guten Dinte ist gallusgerbsaures Eisenoxyd, Gummi und schwefelsaure Gallusgerbsäure enthalten. Man bereitet sie, indem man auf $1\frac{1}{2}$ Th. Galläpfel bester Sorte 1 Th. Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), 2 Th. Gummi und 20 Th. Wasser nimmt. Die gestoßenen 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 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 Eisen-

oxyd 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.

222. Gallussäure. Um Gallussäure zu erhalten, Gallussäure.
Darstellung. 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 vegetabilischer Kohle; filtrirt giebt die Flüssigkeit farblose Krystalle von Gallussäure. 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. Aus einer Lösung in Alkohol oder Aether erhält man die Gallussäure daraus in größeren Krystallen, als aus der wässerigen Auflösung.

Die Gallussäure löst sich in ungefähr 3 Theilen Eigenschaften. kochenden, und in ungefähr 100 Th. 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 gallusgerbsaure Verbindung ist. Kocht man die Auflösung des Eisensalzes, so entfärbt sie sich, indem Kohlensäure entweicht und Eisen-

gefärbte, pulverige Substanz umgeändert, die sich mit Basen verbindet. Gallussäure auf ähnliche Weise behandelt, giebt keinen solchen Körper. Durch Erwärmen mit überschüssigen Alkalien erhält man gleichfalls aus der Gallusgerbsäure Gallussäure. Hieraus würde man folgern können, daß die Gallusgerbsäure bestände aus Gallussäure mit einem indifferenten Körper; welches dieser Stoff ist, kann man nach den Analysen noch nicht unterscheiden; es kann einer der vielen Körper sein, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und letztere Elemente im Verhältniß, wie im Wasser, enthalten.

Verhalten der
Gallussäure
bei erhöhter
Temperatur.

224. Wenn man Gallussäure in einem Oelbade erhitzt, so bilden sich, wenn man die Temperatur bei 184° erhält, nur Kohlensäure und eine neue Säure, die Brenzgallussäure, welche sich sublimirt, und ein kaum wägbarer Rückstand bleibt zurück.

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 Kalilöslich ist, und die man Melangallussäure genannt hat.

Erhitzt man Gallussäure mit einer Chlorcalciumauflösung, so zerlegt sie sich, indem sich Kohlensäure entwickelt und sich ein körniges krystallinisches Pulver ausscheidet.

Erhitzt man Gallusgerbsäure bis 210° oder 215° , so bildet sich Kohlensäure, Brenzgallussäure und Wasser. und Melangallussäure bleibt zurück.

Brenzgallus-
säure.

225. Brenzgallussäure. Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn man in einem ähnlichen Apparat wie bei der Sublimation der Benzoësäure das eingetrocknete Extract von Galläpfeln bei 184° und zuletzt etwas darüber erhitzt. Häufig erhält man sogleich ganz weisse krystallinische Blättchen; sind sie schwach gefärbt, so reinigt man sie durch Sublimation. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; in Aether und Alkohol gleichfalls.

Eigenschaften. Sie schmeckt sehr bitter, röthet nicht das Lackmuspapier.
schmilzt

schmilzt bei 125°, fängt bei 210° an zu kochen; bei 250° zersetzt sie sich, giebt Wasser und Melangallussäure. Sie verbindet sich nicht mit den Alkalien, wird aber in Berührung mit denselben, indem sie Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, rasch verändert, indem dunkelgefärbte Verbindungen entstehen. Die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird tief blau, die von Eisenoxyd lebhaft roth gefärbt, ein Niederschlag bildet sich nicht; mit Kalkmilch entsteht eine schöne purpurrothe Farbe. Setzt man sie zu einer Auflösung von essigsurem Bleioxyd hinzu, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, welcher aus $Pb + C^8 H^8 O^4$ besteht; die Säure selbst, bei 100° getrocknet, besteht aus $C^8 H^8 O^4$.

226. Melangallussäure. Aus dem melangallussaurigen 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.

Melangallussäure,
 $C^{12} H^6 O^8$
 + H.

Das melangallussaure Kali reagirt neutral; es bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von Bleioxyd, Magnesia, Kupferoxyd u. a. m. Das Silbersalz besteht aus $Ag + C^{12} H^6 O^8$, die freie Säure dagegen aus $C^{12} H^6 O^4$. Sie bildet sich demnach, indem 2 At. Gallussäure 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser abgeben: $2.(C^7 H^6 O^5) - C^2 O^4$ und $H^4 O^2 = C^{12} H^6 O^4$.

227. Ellagsäure. Diese Säure bildet sich, wenn Ellagsäure, man einen Galläpfelaufguss der Luft aussetzt; zieht man $C^7 H^6 O^4 + H$. den Rückstand mit kochendem Wasser aus, so löst sich Darstellung. die Gallussäure auf. Den Rückstand löst man in Kali auf; läßt man die Auflösung an der Luft verdampfen, so erhält man das Kalisalz in krystallinischen Schuppen, welche in reinem Wasser unlöslich, in kalihaltigem löslich sind. Säuren scheiden daraus die Ellagsäure als einen pulverförmigen, gelblichweissen Körper aus. Sie ist Eigenschaften. 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; erhitzt, besteht sie aus $C^7 H^4 O^4$. Die Säure ist vor dem Erwärmen ($= C^7 H^4 O^4$) ganz so zusammengesetzt, wie die entwässerte 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.

Metaellag-
säure,
 $C^7 H^4 O^4$.
Darstellung.

228. Metaellagsäure. Ein Theil Gallussäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich darin auf; vorsichtig bis 140° erhitzt, wird die Flüssigkeit dunkelcarminroth und schweflichte Säure fängt an sich zu entwickeln; versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man einen braunrothen theils flockigen, theils krystallinischen Niederschlag, der letztere beträgt mehr als die Hälfte der angewandten Gallussäure. Bis 120° erhitzt giebt die Säure 10½ p. C. Wasser ab und besteht dann aus $C^7 H^4 O^4$. Sie ist kaum in kochendem Wasser löslich, bildet mit Kali eine sehr leicht lösliche krystallisirende Verbindung. Ellagsäure auf ähnliche Weise mit Schwefelsäure erhitzt, verändert sich nicht.

Vorkommen
der
Gerbsäuren.

229. Aus den andern Substanzen, worin Gerbsäuren vorkommen, gelingt es nicht, vermittelt Aether dieselben darzustellen, wie bei der Gallusgerbsäure. Man erhält, wenn man auf dieselbe Weise verfährt, nur eine Flüssigkeit. Der Sumach, unter welchem Namen ein Pulver, das aus den zerkleinerten jungen Zweigen und Blättern von *Rhus coriaria* besteht, im Handel bekannt ist, enthält unstreitig Gallusgerbsäure; ebenso die *Valonia* (die Eichel von *Quercus aegilops*) und *Dividivi* (die Hülsen von *Caesalpinia coriaria*); denn ihr Extract gibt auf ähnliche Weise wie das der Galläpfel behandelt, Gallussäure und Brenzgallussäure. Dagegen giebt das Extract der Eichenrinde weder die eine noch die andere Säure. Der Gerbstoff derselben ist daher unstreitig von dem der Gall-

äpfel verschieden. Die angeführten Substanzen werden ihres Gerbsäuregehalts wegen in großer Menge in der Gerberei angewandt.

230. 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 Ueberschuss, löst den ausgewaschenen Niederschlag, welcher Chinin, Cinchonin, Magnesia und Chinagerbsäure enthält, in Essigsäure auf, fällt die Auflösung mit Bleiessig, und zerlegt den ausgewaschenen Niederschlag, welcher chinagerbsaures Bleioxyd ist, mit Schwefelwasserstoff. Unter der Luftpumpe abgedampft, erhält man die Säure 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,

Darstellung,

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, Chinarith, zurück, welche etwas in Wasser löslich ist. Mehrere Male abgedampft und aufgelöst, verwandelt sich die Chinagerbsäure ganz in diese Substanz, welche von Kali leicht aufgelöst wird, indem die Auflösung dunkelroth gefärbt ist. 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, hervorgebracht; es lässt sich durch Ammoniak daraus ausziehen. In ihren Verbindungen mit Basen ist die Chinagerbsäure der Galluserbsäure sehr ähnlich.

Eigenschaften.

Chinarith.

231. Catechugerbsäure. Das wässrige eingetrocknete Extract aus dem Holze von Acacia Catechu, welches unter dem Namen *Catechu* im Handel vorkommt, enthält zwei Säuren und eine braune Substanz, welche

Catechugerbsäure,
 $C^{15}H^{15}O^6$.

durch Zersetzung der Catechugerbsäure gebildet worden ist. Die Gerbsäure zieht man daraus mit Wasser aus, fällt sie mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure, presst ihn zwischen Papier, löst ihn in kochendem Wasser auf und nimmt die Schwefelsäure mittelst kohle-sauren Bleioxyds weg. Durch Verdampfen der Auflösung unter der Luftpumpe erhält man die Säure als eine nicht krystallisirte durchsichtige Masse. Sie besteht aus $C^{16}H^{18}O^8$. Mit Kali giebt sie keine in Wasser schwerlösliche Verbindungen, der Luft ausgesetzt keine Gallussäure und keine Catechusäure; Eisenoxydsalze werden graugrün durch sie gefällt.

Catechusäure, $C^{16}H^{18}O^8$. **232. Catechusäure (Tanningensäure).** Wenn man die Catechugerbsäure mit kaltem Wasser so viel **Darstellung.** als möglich aus dem Catechu, am besten aus dem bengalischen, ausgezogen hat, und den Rückstand mit heissem Wasser kocht, so löst sich die Catechusäure darin auf und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Man wäscht sie mit kaltem Wasser aus, löst sie wieder in kochendem, versetzt die Lösung mit gereinigter Thierkohle und filtrirt sie ganz heiss. Beim Erkalten derselben sondert sich die Catechusäure ganz weiss daraus ab. Man trocknet sie unter der Glocke der Luftpumpe. Lässt man eine heisse Auflösung bei erhöhter Temperatur krystallisiren, so erhält man sie in Nadeln. Sie bedarf zu **Eigenschaften.** ihrer Auflösung mehr als 1000 Th. kaltes Wasser, dagegen nur 3—4 Th. kochendes. Die heisse Auflösung erstarrt beim Erkalten; in Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether sehr wenig. Sie fällt die Leimauflösung nicht, bringt aber eine grüne Farbe mit Eisenoxydsalzen hervor: versetzt man diese Lösung mit essigsaurem Natron, so erhält man einen reichlichen violett schwarzen Niederschlag. Silberoxyd wird leicht von ihr reducirt. Die Catechusäure ($=C^{16}H^{18}O^8$) an Bleioxyd gebunden, giebt 1 At. Wasser ($=H^2O$) ab. Ihre wässerige Auflösung oxydirt sich schnell an der Luft, wobei eine neue roth-

gefärbte Säure, die Rubinsäure (an Silberoxyd gebunden = $C^{13}H^{12}O^9$), entsteht. 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 wässerigen Auflösung rasch an der Luft, indem sie zuerst roth und zuletzt schwarz werden. Aus dieser Auflösung kann man durch Essigsäure die neu gebildete Säure, Japon-säure ($C^{12}H^{10}O^8$), 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.

233. Brenzcatechusäure. Erhitzt man die Catechu-Brenzcatechu-säure, so schmilzt sie zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, zersetzt sich aber sogleich dabei. Setzt man das Erhitzen bis zur vollständigen Zersetzung fort, so geht hauptsächlich am Ende eine besondere Säure, Brenzcatechusäure, über, die aus der Flüssigkeit theils heraus krystallisirt, theils durch Abdampfen gewonnen wird. Durch wiederholte Sublimation erhält man sie rein; sie wird dabei nur unbedeutend zersetzt. Am bequemsten erhält man sie durch Destillation des Catechu. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, röthet das Lackmuspapier nicht, mit wässerigen Alkalien in Berührung zersetzt sie sich sehr schnell. Mit Eisenchlorid giebt sie im verdünnten Zustande eine intensiv grüne Färbung, mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen voluminösen Niederschlag, der bei 100° getrocknet aus $Pb + C^6H^4O$ besteht, die sublimirte Säure besteht aus $C^6H^6O^2$. Brenzcatechusäure, $C^6H^6O^2$.

234. Kinogerbsäure. Kino ist ein dem Catechu Gerbsäure des Kino, 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 wein-sauren Antimonoxyd-Kali, welches durch Chinagerbsäure gefällt wird, hervor: sie verändert sich an der Luft.

der Tannen-
und Fichten-
rinde.

235. Wenn man die frische Rinde von Tannen und Fichten mit Wasser auszieht, so kann man mit essigsau-rem Bleioxyd aus der Auflösung ein gerbsaures Bleioxyd fällen, durch dessen Zersetzung man eine farblose Gerbsäure erhält, welche der Chinagerbsäure gleicht, aber weinsaures Antimonoxyd-Kali nicht fällt. Die Auflösung dieser Gerbsäure wird durch die Luft zersetzt.



Bernstein-
säure.

Darstellung
aus dem
Bernstein.

31. Bernsteinsäure.

236. Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein vor; da sie aber darin von in Wasser unlö-lichen Substanzen eingehüllt ist, so kann man sie nur vermittelst Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, worin diese Substanzen theilweise löslich sind, daraus darstellen. — Aus dem Terpenthin kann man sie durch Destillation er-halten; sie setzt sich, nachdem das meiste Terpenthinöl übergegangen ist, in dem Halse der Retorte in Krystal-len an. Sie wird gewöhnlich durch Destillation kleiner Stückchen Bernstein bereitet, welche bei der Verarbei-tung größserer Stücke abfallen und im Handel vorkom-men. Die Destillation nimmt man in einer geräumigen mit Vorlage versehenen, gläsernen Retorte vor; da die Masse sehr leicht steigt, muß man die Feuerung vorsich-tig leiten. Zuerst geht eine gelbliche, wässrige Flüssig-keit 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 Rück-stand in der Retorte ist alsdann zur Auflösung in Alko-hol oder fetten Oelen am tauglichsten, und wird zum Bernsteinfirnis angewandt. Wenn man bei der Destil-lation 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 Kry-

stalle, welche sich im Halse angesetzt haben, löst man in der übergegangenen Flüssigkeit auf und gießt die Lösung auf ein nasses Filtrum. Das Oel bleibt darauf zurück, 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.

Kocht man Talg- und Margarinsäure, Wallrath und japanisches Wachs so lange mit Salpetersäure, bis diese nicht mehr einwirkt, so erhält man beim Abkühlen und Verdampfen der salpetersauren Auflösung Krystalle von Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure ist in 3 Th. kochendem, in viel **Eigenschaften.** mehr kaltem Wasser, und in $1\frac{1}{2}$ Th. kochendem Alkohol, kaum in Aether löslich; sie krystallisirt in farblosen, gut bestimmbarern Krystallen.

Die Bernsteinsäure gehört zu den stärkeren Säuren und verbindet sich mit allen Basen zu Salzen, von denen ein großer Theil gut krystallisirt ist, z. B. das Ammoniak-, Natron- und Manganoxydsalz. Bernsteinsäure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde sind sehr schwer löslich, das Bleioxyd-, Silberoxyd- und Eisenoxydsalz unlöslich in Wasser. Das Bleisalz besteht aus $Pb + C^4H^4O^3$ und das Silberoxydsalz aus $Ag + C^4H^4O^3$. Die Krystalle der Säure bestehen aus $C^4H^4O^3 + H$; sie schmelzen bei 180° und kochen bei 235° . Setzt man sie längere Zeit einer Temperatur von 140° aus, so geht Wasser über und es sublimiren sich krystallinische Nadeln, welche aus 2 At. Säure und 1 At. Wasser bestehen; der Rückstand in der Retorte ist unveränderte Bernsteinsäure. Die Nadeln schmelzen bei 160° , sublimiren bei 140° und kochen bei 242° , sie lösen sich weniger leicht in Wasser und Alkohol als die gewöhnliche Säure;

ihre Auflösung in Wasser giebt wieder Krystalle der gewöhnlichen Säure. Mit wasserfreier Phosphorsäure sublimirt, erhält man eine weiße krystallinische Masse, welche genau so wie die mit Basen verbundene Säure zusammengesetzt ist. Sie kocht bei 250° und schmilzt bei 145°; in Wasser aufgelöst, giebt sie die gewöhnlichen Krystalle. Sie ist weniger in Wasser, aber leichter in Alkohol als die gewöhnliche Säure löslich. Auch indem man krystallisirte Bernsteinsäure rasch destillirt und das Uebergegangene wiederholt umdestillirt, erhält man wasserfreie Säure.

Succinon.

Mit Kalkerde der Destillation unterworfen, erhält man eine geringe Menge eines ölartigen Körpers (*Succinon*), von dem es sich nicht hat ermitteln lassen, ob er sich zur Bernsteinsäure verhält wie das Carbobenzid zur Benzoësäure.

Bernstein-
schwefel-
säure.

237. Leitet man wasserfreie Schwefelsäure zu Bernsteinsäure, die in einem Kolben, welchen man kalt erhält, befindlich ist, so bildet sich eine zähe Masse, aus der, wenn man sogleich Wasser hinzusetzt, der größte Theil der Bernsteinsäure unverändert sich ausscheidet; läßt man sie aber einen Tag lang stehen, so findet dies nicht mehr statt. Die überschüssige Schwefelsäure nimmt man vorsichtig mit kohlensaurem Baryt fort und dies ist vollständig geschehen, wenn die Lösung eine Chlorbariumauflösung nicht mehr trübt. Man fällt darauf mit essigsaurem Blei und aus dem Bleisalz kann man durch Schwefelwasserstoff die Säure rein erhalten. Ihre wässrige Lösung darf man nur unter der Glocke der Luftpumpe ohne Zersetzung abdampfen. Man erhält sie dann in warzenförmigen Krystallen, die rasch aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Kali erhält man die Säure in zwei Verhältnissen verbunden, das eine Salz, wenn man sie mit kohlensaurem Kali sättigt und die syrupsdicke Lösung mit etwas Säure versetzt; bis 150° erhitzt, besteht es aus $3K + C^8H^6S^2O^{11}$. Das andere Salz entsteht, wenn man das eben angeführte mit mehr Säure versetzt; es krystallisirt

leicht, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und reagirt sauer, bis 100° erhitzt, besteht es aus $(2\text{K} + \text{H}) + \text{C}^6\text{H}^6\text{S}^2\text{O}^{11}$. Das Ammoniak- und Natronsalz erhält man gleichfalls krystallinisch; das Barytsalz, welches man durch Fällung von essigsaurem Baryt mit der Säure erhält (Chlorbariumauflösung wird nicht dadurch gefällt) besteht bis 200° erhitzt, aus $3\text{Ba} + \text{C}^6\text{H}^6\text{S}^2\text{O}^{11}$. Das Kalk-, Magnesia- und die meisten Salze der andern Metalloxyde sind löslich, das früher erwähnte Bleisalz, bei 100° getrocknet, besteht aus $3\text{Pb} + \text{C}^6\text{H}^6\text{S}^2\text{O}^{11}$. Diese Säure ist von der Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure dadurch verschieden, das 2 At. Schwefelsäure sich mit 2 At. Bernsteinsäure verbunden haben und 3 Atome Basis sättigen, während bei jenen sie sich nur mit 1 At. vereinigen. Bei dieser übrigens, wie bei jenen, haben sich 2 At. Wasser ausgeschieden.

32. Korksäure.

238. Läßt man Salpetersäure mit Unterstützung von Wärme so lange auf Oelsäure, Olivenöl, Margarinsäure und Stearinsäure einwirken, bis diese sich vollständig gelöst haben, so krystallisirt entweder sogleich oder nachdem die Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Punkt eindampft ist, beim Erkalten Korksäure heraus. Durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren im Wasser erhält man sie rein. Man erhält sie gleichfalls, wenn man geraspelten Kork mit Salpetersäure der Destillation unterwirft und den zur Honigdicke eingedampften Rückstand mit kochendem Wasser auszieht; beim Erkalten der Lösung, durch Behandlung mit Holzkohle und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man sie rein. Auch durch eine ähnliche Behandlung der Rinden verschiedener andrerer Bäume, von alten Linnen und Papier soll man sie erhalten. Sie löst sich in 1,87 kochendem und in etwas weniger als 100 Th. kaltem Wasser, in 0,87 kochendem und in weniger als 5 Th. kaltem Alkohol, in 6 Th. kochendem

Korkeäure.
Darstellung
aus
Oel- und
Fettarten,

aus Kork.

Eigenschaften,

und in etwas mehr kaltem Aether; beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sie sich daraus pulverförmig aus. Sie schmeckt schwach sauer, röthet Lackmus, schmilzt bei 54° , ist sie aber im Wasserbade getrocknet, bei 125° indem Wasser wegging; etwas stärker erhitzt, sublimirt sie sich in feinen Nadeln und destillirt als eine öltartige Flüssigkeit über.

Salze. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind leicht löslich im Wasser, die beiden letztern krystallisirbar. Das Magnesiasalz ist ebenfalls leicht löslich, das Kalisalz in 9 Th. kochendem und 39 Th. kaltem Wasser, das Barytsalz ist etwas schwerer löslich. Das Silberoxyd- und Bleioxydsalz sind weiß, in Wasser unlösliche Pulver; die bis 120° erhitzte Korksäure besteht aus $C^6 H^{14} O^4$, mit Basen verbunden scheidet sich ein Atom Wasser aus, das Bleioxydsalz besteht aus $Pb + C^6 H^{13} O^3$, das Silberoxydsalz aus $Ag + C^6 H^{12} O^3$.

Zusammensetzung.

Suberon. 239. Destillirt man Korksäure mit Kalkerde, so erhält man ein Gemenge von flüchtigen Oelen; vermittelst Destillation erhält man daraus das Suberon, welches bei 186° , dem Kochpunkt desselben, übergeht. Es ist farblos, riecht stark aromatisch und wird bei -12° noch nicht fest. Das spec. Gewicht desselben im gasförmigen Zustande beträgt 4,392. An der Luft nimmt es 3 Atome Sauerstoff auf und verwandelt sich in Korksäure. Dieselbe Umwandlung bewirkt Salpetersäure. Das Suberon besteht aus $C^6 H^{14} O$. Also auf ähnliche Weise wie der Aldehyd ($C^4 H^8 O^2$) 2 Atome Sauerstoff aufnimmt und sich in Essigsäure ($C^4 H^8 O^4$) umändert, oxydirt sich das Suberon, woraus man auf einen Kohlenwasserstoff im Suberon und in der Korksäure schließen kann, der aus $C^6 H^{14}$ besteht. Durch weiteres Behandeln mit Salpetersäure scheint sich die Korksäure nicht zu verändern.

Die Säuren der Oele und Fettarten.

240. In den Pflanzen und Thieren kommen eine große Anzahl chemischer Verbindungen vor, welche durch starke Basen so zersetzt werden, daß sich eine Säure mit der Basis verbindet und Glycerin (Oelsüßs) sich abscheidet. Diese Verbindungen bezeichnen wir mit dem Namen Oel- und Fettarten. Bestimmt man das Gewicht der mit der Basis verbundenen Säure und des Glycerins, so findet man, daß bei der Zersetzung Wasser aufgenommen worden ist. Das feste Fett des Palmöls besteht aus $C^{32}H^{66}O^4$; mit Bleioxyd zersetzt (I, 1. p. 225.) giebt es ein Bleioxydsalz, $Pb + C^{32}H^{62}O^3$, und Glycerin, $C^3H^8O^3$. Scheidet man aus dem Bleisalz die Säure durch eine stärkere ab und läßt sie aus der alkoholischen Auflösung krystallisiren, so findet man, daß sie aus $C^{32}H^{64}O^4$ besteht. Sie hat also ein Atom Wasser aufgenommen, welches man durch Erhitzen bis über 300° , wobei sie zu kochen anfängt, nicht wieder abscheiden kann. Diese Verbindungen verhalten sich demnach den Aetherarten analog, z. B. dem Essigäther, $C^6H^{16}O^4$, welcher, mit Kali zersetzt, essigsaures Kali, $K + C^4H^6O^3$ und Alkohol, $C^4H^{12}O^2$, giebt, und aus dem essigsauren Kali wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgeschieden, indem sie 1 Atom Wasser aufnimmt. Künstlich hat man noch keine solche Glycerinverbindung direct darstellen können. Auch keine der in diesen Fettarten vorkommenden Säuren hat man auf eine andere Art, als aus ihnen, gewinnen können, und kommen die Säuren frei vor, so sind sie durch die Zersetzung einer Oel- oder Fettart entstanden. Ferner kommen keine Glycerinverbindungen anderer Säuren, z. B. der Weinsteinsäure, in den Pflanzen und Thieren vor.

Fast nie kommt eine Oel- und Fettart allein vor, gewöhnlich mehrere zusammen. Durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether kann man sie von einander trennen. So gelingt es aus dem Hammeltalg, wenn man ihn in viel Aether auflöst, durch HerauskrySTALLISIREN ein Fett (Stearine) zu erhalten, welches bei 60° schmilzt. Durch Auflösen in Alkohol erhält man ein Fett aus der Butter, welches bei 49° schmilzt (Margarine), aus dem Cocusöl und Palmöl gleichfalls ein festes Fett. Das Fett der Röhrenknochen ist bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig und Baumölsorten giebt es, die bei —20° noch nicht fest werden. Gelingt es, eine Oel- oder Fettart rein zu erhalten, wie Margarine oder Stearine, so erhält man bei ihrer Zerlegung durch starke Basen nur eine Säure. Stearine giebt Stearinsäure, welche bei 72° schmilzt, und Margarine Margarinsäure, die bei 60° schmilzt. Gelingt es bei den Fettarten selbst nicht, eine von der andern zu trennen, so kann man doch häufig die Säuren von einander scheiden und in vielen Fällen kann man nur aus der Säure auf die Anwesenheit eines besondern Fettes schliessen. Bei der Verseifung der Butter erhält man drei verschiedene flüchtige Säuren, die Buttersäure, Caprin- und Capronsäure, die man wegen ihrer Flüchtigkeit und wegen ihres Verhaltens zu den Basen leicht darstellen und trennen kann. Es gelingt aber nicht, die ihnen entsprechenden Fettarten, deren Menge in der Butter nur ohngefähr 2 p. C. beträgt, rein darzustellen. So erhält man aus dem Hammeltalg Hircinsäure und aus dem Delphinöl Delphinsäure; die ihnen entsprechenden Fette hat man noch nicht isolirt.

Auch durch ihr Verhalten gegen Luft, gegen salpêtrichte Säure und durch Destillation kann man die Oel- und Fettarten erkennen und unterscheiden. Das Leinöl, Mohnöl, Hanföl und mehrere andere Oele zersetzen sich an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und einen Körper bilden, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist (Firniss). Durch Basen zerlegt, geben sie eine Säure, welche dieselben

Eigenschaften besitzt. Baumöl, das Oel des Schweinefetts und mehrere andere Oele, die sich nicht an der Luft verdicken, ändern sich durch salpetrichte Salpetersäure in ein festes Fett um, eine Veränderung, welche die eintrocknenden Oele nicht dadurch erleiden. Die Säuren, welche diese Oelarten geben, werden durch die salpetrichte Säure wie die Oele verändert. Viele dieser Oele ändern sich allmählig in ein festes Fett um, das Baumöl z. B. und das flüssige Menschenfett. Die Oelsäuren geben unter andern Destillationsproducten Fettsäure. Anwesenheit von unzersetztem Fette kann man bei den Säuren dadurch entdecken, daß sich bei der Destillation derselben ein riechender Körper (*Acrolein*) bildet, der wahrscheinlich von zersetztem Glycerin herührt.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die fettigen Säuren werden neue ihnen ähnliche Säuren gebildet. Durch Oxydation vermittelt Salpetersäure entstehen zuletzt Säuren, die auch auf anderm Wege gebildet werden (s. oben Bernsteinsäure, Korksäure p. 183. 185).

Nur eine Substanz, Wallrath, vielleicht auch das Delphinöl, welche durch ihre übrigen Characteres zu den Fett- und Oelarten gehören, geben durch Verseifen zwar eine fettige Säure, aber nicht Glycerin, sondern Aethyl, zersetzen sich außerdem den übrigen Fettarten analog. Bei der Verseifung des Wallraths soll sich Aethylsäure bilden.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Säure des Palmöls, $C^{32}H^{64}O^4$, und die der Säure des Cocusöls, $C^{16}H^{32}O^4$, mit der der Essigsäure, $C^4H^8O^4$, Ameisensäure, $C^2H^4O^4$ und Baldriansäure, $C^{10}H^{20}O^4$, die den fettigen Säuren in ihren Eigenschaften schon nahe steht, so scheint es im hohen Grade wahrscheinlich, daß diese Säuren aus einem dem Aetherin isomeren Kohlenwasserstoff und Sauerstoff bestehen, und ist der Wallrath in der That äthalsaurer Wallrathäther, so würde er ganz analog dem Essigäther zusammengesetzt sein. In den

meisten dieser Säuren sind 4 Atome Sauerstoff enthalten und, mit Basen verbunden, scheidet sich 1 Atom Wasser aus, welches die Säuren selbst bei einer hohen Temperatur nicht abgeben, so daß für diese Säure dieselbe Betrachtungsweise gelten würde wie für die Essigsäure (s. I, 2. §. 11. p. 11).

Es ist sehr schwer, aus den bisherigen Untersuchungen die Zusammensetzung dieser Säuren anzugeben. Die Resultate derselben geben ein sehr zusammengesetztes Verhältniß, welches theils von der Schwierigkeit, sie rein darzustellen, theils von dem Verfahren bei der Analyse herrühren mag. Keine dieser Säuren und keine ihrer Verbindungen, etwa eine Aetherart ausgenommen, kann man in bestimmbarern Krystallen erhalten, oder durch Destillation reinigen. Bei den meisten Angaben ist das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76,4 angenommen, obgleich es sehr nahe 75 ist, wornach der Kohlenstoffgehalt um ungefähr 1 p. C. kleiner, der Sauerstoffgehalt um eben so viel größer in Rechnung gebracht werden muß. Außerdem sind die meisten Untersuchungen der Fette und fettigen Säuren durch Verbrennen von Kupferoxyd ohne Anwendung eines Stromes von Sauerstoffgas angestellt; bei diesen Substanzen kann man auf diese Weise nie sicher sein, daß der Kohlenstoff vollständig verbrannt ist. Die Analysen derselben können daher auch von dieser Seite mit einem Fehler behaftet sein. Ueber ihre atomistische Zusammensetzung, welche bei einer Differenz von 1 p. C. Kohlenstoff und $\frac{1}{4}$ p. C. Wasserstoff sehr verschieden sein kann, läßt sich noch jetzt nicht entscheiden, besonders da man durch einfache Zersetzungen, welche sie erleiden und durch ihre Bildung nicht darauf geführt wird; nur etwa bei der Aethalsäure ist man begünstigt. So mag es sehr wahrscheinlich sein, daß die fettigen Säuren, welche durch Behandlung der Margarinsäure mit Schwefelsäure entstehen, sich dadurch bilden, daß diese Säure Wasser aufnimmt. So mag die Stearinsäure die eine zweibasige Säure ist, dadurch gebildet werden.

dafs zwei Säuren sich mit einander verbinden und 1 Atom Wasser sich ausscheidet, wie es bei solchen Doppelsäuren der Fall ist. So mögen die festen Säuren, die aus den flüssigen mittelst salpêtrichter Säure oder nach längerer Zeit entstehen, mit diesen isomer sein. Mit Bestimmtheit läfst sich jetzt darüber noch nichts entscheiden.

Da die fettigen Säuren in so naher Beziehung zu den Fetten und Oelarten stehen, und bei diesen das Vorkommen in Pflanzen und Thieren der wichtigste Gesichtspunkt ist, da die Darstellung und Verwendung derselben sowohl zum Brennen, als zur Seife und andern Zwecken von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt aus abgehandelt werden müssen, so ist es am zweckmäfsigsten, diese Gegenstände zusammen in einer besonderen Abtheilung im dritten Bande abzuhandeln.

Weniger wichtige Säuren.

33. Boletsäure. 34. Schwammsäure. 35. Lactucasäure. 36. Kramersäure. 37. Aesculinsäure. 38. Calincasäure. 39. Mechloinsäure. 40. Cocogninsäure. 41. Chelidonsäure.

241. Die Boletsäure kommt mit Kali verbunden im *Boletus pseudoignarius* 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 scheidet sich beim Abdampfen die Boletsäure aus, welche nur in 120 Th. Wasser löslich ist. Erhitzt, sublimirt sich die Boletsäure gröfstentheils unzersetzt. Nach den bis jetzt beobachteten Eigenschaften derselben scheint sie Fumarsäure zu sein.

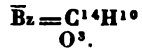
- Schwamm-
säure.** 242. Die Schwammssäure kommt theils frei, theils mit Kali verbunden in dem größten Theile der Schwämme vor; das saure schwammssäure Ammoniak krystallisirt. In vielen ihrer Eigenschaften gleicht sie der Aepfelsäure.
- Lactucasäure.** 243. Die Lactucasäure kommt in *Lactuca vivra* vor; 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.
- Kramersäure.** 244. 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.
- Aesculinsäure.** 245. Die Aesculinsäure, welche sich bildet, 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, ist kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich und unlöslich in Aether.
- Caïncasäure.** 246. 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 und in Aether ganz unlöslich. In Salzsäure löst sie sich leicht auf und wird dadurch in eine Gallerte umgeändert, welche geschmacklos und in Wasser unlöslich ist. Die Aesculinsäure ist in der Zusammensetzung von der Caïncasäure durchaus verschieden.
- Mechloinsäure.** 247. Die Mechloinsäure erhält man, wenn man vom Meconin, einem Bestandtheile des Opiums, unter Erwärmen Chlor absorbiren läßt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, in kochendem löslich, und krystallisirt in Nadeln; sie besteht aus $C^{14}H^{14}O^{10}$.
- Coccogninsäure.** 248. Coccogninsäure erhält man, wenn man den alkoholischen Auszug der Saamen von *Daphne Guianensis* mi-

mit Wasser versetzt und die filtrirte Flüssigkeit eindampft, in farblosen Krystallen.

249. Chelidonsäure wird aus dem Schöllkraut (*Chelidonium majus*) mit Wasser, worin etwas kohlen-saures Natron gelöst ist, ausgezogen. Ihre Schwerlöslichkeit in Wasser — sie ist in 26 Th. kochenden und ungefähr 150 Th. kalten Wassers löslich — und ihre Eigenschaft, dem salpetersauren Bleioxyd das Bleioxyd zu entziehen, womit sie eine unlösliche Verbindung bildet, benutzt man zu ihrer Darstellung. Man erhält sie in farblosen Krystallen, welche bei einer erhöhten Temperatur zersetzt werden. Das Kali- und Natronsalz erhält man in Krystallen, das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Kupfer- und Zinksalz, die wenig in Wasser löslich sind, erhält man krystallinisch.

Chelidon-
säure.

42. Benzoësäure.



Benzoësäure.

250. Was von der Benzoësäure in wissenschaftlicher Hinsicht, besonders in ihrer Beziehung zu den Benzinverbindungen von Wichtigkeit war, ist schon früher (I, 1. p. 156.) erwähnt worden. Hier ist noch ihr Vorkommen und besonders ihre Darstellung zu erwähnen. Sie kommt im Benzoëharze (woher sie den Namen hat) fertig gebildet vor und wird daraus gewonnen. Da darin die Säure von dem Harze eingebüllt wird, und das gepulverte Harz beim Digeriren sehr leicht schmilzt, so reibt man 16 Th. Harz mit $3\frac{1}{2}$ Th. kohlen-saurem Natron und etwas Wasser zu einem dünnen Brei zusammen, welchen man mehrere Stunden unter beständigem Umrühren mit der Vorsicht digeriren läßt, daß das Harz nicht zusammen 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 kohlen-saurem Natron, welches man in 8 Th. Wassers aufgelöst hat, und wozu man nachher 2 Th. Wein-

Vorkommen.
Darstellung.

für pharmaceutische Zwecke.

geist 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. Für pharmaceutische Zwecke stellt man sie aus dem Benzoëharz durch Sublimation dar, und zwar am bequemsten, indem man in einen flachen eisernen Topf von etwa 9 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe ungefähr 1 Pfund gröblich gestoßenes Benzoëharz schüttet. Den Topf bedeckt man mit einem Blatt lockeren Löschpapiers, das man über die Ränder des Topfes mit Kleister festklebt und darüber stellt man einen Hut von dickem Packpapier, den man mit einer Schnur an die Wände des Topfes fest bindet. Den Topf stellt man auf eine mit Sand bestreute eiserne Platte, die man durch ein gelindes Kohlenfeuer 3—4 Stunden lang erhitzt. Nachdem der Apparat erkaltet ist, dreht man ihn um. Das stinkende Oel, was sich bei der Sublimation entwickelt, hat sich beim Durchgange des Benzoësäuredampfs durchs Papier darin fast ganz abgesetzt und in dem Hut ist die Benzoësäure fast blendend weiß und riecht stark und angenehm nach Benzoë. Man erhält auf diese Weise etwa 4 p. C. Benzoësäure vom angewandten Harz. Auch kann man sie erhalten, wenn man Urinsäure (Hippursäure) mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. eine Zeitlang kocht.

Eigenschaften.

Die Benzoësäure ist eine so schwache Säure, daß aus einer wässrigen Auflösung von benzoësaurem Ammoniak dieses zum Theil entweicht und sich saures benzoësaures Ammoniak ausscheidet, welches, wenn es erhitzt wird, das Ammoniak vollständig abgiebt, indem Benzoësäure sublimirt. Das Kali- und Silbersalz sind schon früher erwähnt (I, 1. p. 157). Das Natron-, Ammoniak- und Magnesiasalz sind leicht löslich; das Baryt-, Strontian- und Kalksalz erhält man krystallinisch, wenn man sie durch Fällung von kochenden Auflösungen dar-

Salze.

stellt, das Kalksalz ist am leichtesten unter diesen löslich (in 20 Th. kaltem Wasser). Das Bleioxydsalz ist sehr schwer löslich und krystallinisch, $\text{Pb} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3 + 2\text{H}$, bis 100° erhitzt bleibt noch 1 Atom Wasser zurück. Versetzt man eine kochende Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Benzoësäure, so fällt zuerst eine basische Verbindung, $2\text{Pb} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3$, nieder.

Genießt man Benzoësäure, so findet man nach einiger Zeit sie als Hippursäure im Harn wieder. Man soll ohne Gefahr in 24 Stunden 1 Drachme nehmen können.

43. Pikrinsalpetersäure.

251. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung kochender Salpetersäure auf Indigo, Seide, Aloë, Salicin, Populin, Styracin, auf das Oel des Steinkohlentheers, welches bei 160° und etwas darüber siedet, und auf mehrere andere Substanzen. Da diese in ihrer Zusammensetzung zu einander in gar keinem Zusammenhange stehen, so ist die Pikrinsalpetersäure für diese, so wie die Oxalsäure für andere Körper ein Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure. Am reinsten erhält man sie aus dem Salicin, weil sich dabei blos die Säure und kein anderes Nebenprodukt bildet, am wohlfeilsten aus dem Steinkohlentheer. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem mehr löslich; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Man erhält sie aus diesen Lösungen in glänzenden gelben Krystallen. Sie schmeckt intensiv bitter. Erwärmt schmilzt sie und sublimirt sich unverändert; rasch in der Luft erhitzt, entzündet sie sich. Durch Chlor und Jod wird sie nicht verändert; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf, und wird unverändert durch Wasser daraus gefällt.

Pikrinsalpetersäure, (Kohlenstoffsäure.)

Darstellung.

Eigenschaften

252. Die krystallisirte Säure besteht aus $\text{C}^{13}\text{H}^6\text{N}^6\text{O}^{13}$. Erhitzt giebt sie kein Wasser ab, verbindet man sie mit Basen, ein Atom. Das Ammoniak-, Kali- und

Zusammensetzung und Salze.

Natronsalz sind wasserfrei; das Kalisalz ist nur in 260 Th. das Natronsalz in 20 Th. kaltem Wasser löslich. Das Baryt-, Kalk-, Strontian- und Magnesiasalz enthalten 5 Atome Krystallwasser, sie sind, so wie die meisten anderen Metalloxydsalze, leicht löslich; das Bleioxyd und Quecksilberoxydulsalz sind fast unlöslich. Rasch erhitzt explodiren die Salze mit alkalischer und erdiger Basis fast so heftig wie das knallsaure Silberoxyd; das Silbersalz dagegen brennt nur ab wie Schiefspulver.

Mit Braunstein und Schwefelsäure zersetzt sich die Pikrinsalpetersäure, wobei salpetrichte Säure sich entwickelt; auf dieselbe Weise beim Erhitzen mit Kupferoxyd. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie den Säuren, in welchen ein Kohlenwasserstoff mit einer unorganischen Säure verbunden ist, analog zusammengesetzt sei. In diesem Fall würde die krystallisirte Säure aus $\ddot{H}\ddot{N}$ und $C^{12}H^4N^4O^8$ bestehen und diese letztere Verbindung würde sich gebildet haben, indem 2 At. Salpetersäure sich mit einem Kohlenwasserstoff, der aus $C^{12}H^4$ besteht, verbunden und 2 At. Wasser sich ausgeschieden haben.

Allgemeine Bemerkungen über die zusammengesetzten Säuren.

254. Wie man die Säuren mit zusammengesetztem Radical anzusehen hat, ist bei der Essigsäure und verschiedenen andern weitläufig angeführt. Auch bieten diese Säuren nicht viel Mannigfaltigkeit dar, da fast alle aus der Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit 4 At. Sauerstoff entstanden sind und 1 At. Wasser sich aus dieser Verbindung ausgeschieden hat. Ungewifs könnte man darüber sein, ob die Säure, wenn man sie aus einem Salze ausgeschieden hat, als eine Verbindung von der Säure, wie sie im Salze enthalten war, mit Wasser anzusehen ist, oder ob das ausgetretene Atom Wasser

wieder in die Verbindung eingegangen ist. Das Verhalten der zusammengesetzten Säuren führt darauf, daß das erstere der Fall sei; doch kann auch bei den schwächeren Säuren das letztere statt finden, denn es ist in der That auffallend, daß bei einer hohen Temperatur die Verwandtschaft des Ammoniaks zu diesen Säuren viel schwächer ist, als die des Wassers, wie z. B. bei der Benzoësäure. Auch die zusammengesetzten Säuren, in welchen eine Säure mit einem indifferenten Körper verbunden ist, bieten in Bezug auf die Theorie ihrer Zusammensetzung keine Schwierigkeiten dar, wie z. B. die Benzinschwefelsäure, die sauren Aetherarten und andere Verbindungen dieser Art; sie sind gewissen sauren Salzen ganz analog zusammengesetzt, z. B. dem sauren schwefelsauren Kali, $K\ddot{S} + H\ddot{S}$, in welchem schwefelsaures Wasser mit schwefelsaurem Kali verbunden ist und welches, mit vielen Basen versetzt, das Wasser abgiebt und dafür ein Atom der Basis aufnimmt. Die größten Schwierigkeiten bieten verschiedene zusammengesetzte Säuren dar, die im Pflanzenreiche vorkommen, weil man durch Synthese nicht auf ihre Zusammensetzung schliessen kann und weil sie sich eben so wie die durch Synthese vermittelt unorganischer Säuren gebildeten Verbindungen, nicht in die Säuren, durch deren Verbindung sie entstanden sind, sich zerlegen lassen. Diese Säuren haben außerdem das Eigenthümliche, daß entweder jede der verbundenen oder mehrere ihre Sättigungscapacität beibehalten, ein Atom der zusammengesetzten Säure also mehrere Atome Basis sättigt. Von dem Verhalten derselben kann man sich die klarste Vorstellung machen, wenn man von den Basen ausgeht, welche sich mit mehreren Atomen Säure zu neutralen Salzen verbinden, vom Eisenoxyd, Chromoxyd, der Thonerde und verschiedenen andern Basen, von denen bei der Entwicklung der Lehre von den bestimmten Proportionen bewiesen wurde, daß sie — um sich eines analogen Ausdrucks zu bedienen — mehrsäurig seien. Bei den Salzen hängt von der Anzahl der Atome Sauer-

stoff der Basis die Anzahl der Atome Säure ab, welche sich mit ihr verbindet. Im Eisenoxyd und andern Oxyden der Art sind 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff verbunden und daher sättigt 1 At. Eisenoxyd, 3 At. Schwefelsäure oder einer andern Säure. Die Benzoëschwefelsäure besteht aus 1 At. Benzoësäure, womit sich 2 At. Schwefelsäure verbunden haben, 1 At. derselben sättigt 2 At. Basis; eben so verhält sich die Essigschwefelsäure. Verbindet sich die Benzoë- oder Zimmtsäure mit 1 At. Salpetersäure, so sättigt 1 At. der neuen Säure 1 At. Basis; die Benzoësäure verliert in diesen Verbindungen ihre sauren Eigenschaften. Es ist zu bedauern, daß die Bernsteinschwefelsäure keine so ausgezeichneten Salze wie die Benzoëschwefelsäure liefert; aus dem, was man von diesen kennt, scheint zu folgen, daß, wenn eine starke Säure, wie Bernsteinsäure, sich zu einer zusammengesetzten Säure verbindet, sie ihre sauren Eigenschaften beibehält. Von der Weinsäure, Citronensäure und mehreren andern ist es als höchst wahrscheinlich angeführt worden, daß sie zusammengesetzte Säuren seien und also aus diesem Grunde mehrere Atome Basis sättigen und daß die Weinsäure als aus 2 At. Oxalsäure und 1 At. Essigsäure zusammengesetzt betrachtet werden könne, und da bei dieser Annahme 1 At. Weinsäure 2 At. Basis sättigt, so würde in dieser zusammengesetzten Säure, die Essigsäure, wie bei der Essigschwefelsäure und wie die Benzoësäure bei der Benzoëschwefelsäure, ihre sauren Eigenschaften verloren haben. Mit derselben Sicherheit kann man nicht über die Natur der Citronensäure entscheiden, obgleich es nicht an Untersuchungen darüber gefehlt hat, da das Verhalten des Natronsalzes bei einer erhöhten Temperatur zuerst die Annahme mehrbasiger Säuren nöthig machte. Doch darf man hoffen, daß, bei dem Eifer, womit dieser Gegenstand jetzt studirt wird, das Studium der Salze dieser Säuren und neue Methoden der Zerlegung diesen Gegenstand bald aufklären werden.

Bei den zusammengesetzten Säuren ist das Austreten von Wasser für die atomistische Constitution derselben von besonderem Interesse. Dieses geschieht bei der Benzoëschwefelsäure offenbar so, daß da, wo die Schwefelsäure sich an den Kohlenwasserstoff der Benzoësäure anlegt, 2 Atome Wasserstoff aus dem Kohlenwasserstoff und 1 At. Sauerstoff aus der Schwefelsäure als Wasser austreten, und die Lage der übrigen Atome der Säure dieselbe bleibt wie vorher. Wird eine solche Verbindung wieder in die Säuren, aus denen sie entstanden ist, zerlegt, so wird auch im Verhältniß wie eine Säure abgetrennt wird, ein Atom Wasser in die Constitution derselben wieder aufgenommen und dieses scheint besonders auf eine ausgezeichnete Weise bei der Mekonsäure der Fall zu sein.

254. Diejenigen Säuren, deren Radical Stickstoff und Kohlenstoff ist, habe ich schon bei dem Cyan abgehandelt, die zusammengesetzten Säuren, in denen der indifferente Körper ein Amid oder amidähnlicher Körper ist, bei den Amiden; andere stickstoffhaltige Säuren werde ich mit den Substanzen abhandeln, die mit denselben in naher Beziehung stehen; bei der Harnsäure z. B., dem Indigo und andern Körpern, die so mannigfaltige Produkte liefern, daß sie in besonderen Capiteln abgehandelt werden müssen, werde ich mehrere anzuführen haben; das Studium derselben gewinnt dadurch an Interesse und wird erleichtert.

II. Säuren, welche statt Sauerstoff Schwefel oder andere Substanzen enthalten.

Schwefel-
arsenik und
Schwefel-
natrium.

255. 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 basisch 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 große und schöne Krystalle, welche aus Schwefelarsenik und Schwefelnatrium bestehen, und die man als ein Salz anzusehen be-rechtigt 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 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 dieser Krystalle salpetersaures Natron und eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefelblei geben.

256. Man kann auf diese Weise eine große Anzahl 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 das Schwefelarsenik, verhält sich als Säure Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelwolfram, Schwefelmolybdän und viele andere Schwefelmetalle, deren Metalle, mit der größten Menge Sauerstoff verbunden, Säuren bilden; dagegen wie das Schwefelnatrium, 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.

Schwefel-
salze.

257. 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 geringer, als die zweier Sauerstoffsalze, welche ein Doppelsalz bilden.

Fluor-,

Cyan-,
Chlor-,
Brom-,
Jodsalze.

258. Zu den ausgezeichnetsten Verbindungen dieser Art gehören die des Wasserstoffs. Auch Fluor verbindet

sich mit Kiesel und Bor zu solchen Säuren. Verbindungen dieser Art kommen auch bei den Metalloïden vor, so verhält sich z. B. Chlorschwefel gegen Chlorantimon wie eine Säure; sie sind jedoch so wenig zahlreich und ausgezeichnet, daß dergleichen Substanzen als Säuren hier nicht weiter erwähnt werden dürfen. Fast alle Metalle dagegen verbinden sich mit den erwähnten Metalloïden zu Säuren und Basen, welche, so wie ihre Verbindungen, bei den Metallen abgehandelt werden.

Die Säuren des Wasserstoffs.

259. Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan verhalten sich, was ihre chemische Verwandtschaft anbelangt, so ähnlich dem Sauerstoff, daß wir auch in ihren Verbindungen mit Wasserstoff annehmen müssen, daß sie sich gegen diesen auf dieselbe Weise verhalten wie Sauerstoff. So wie also der Sauerstoff im Wasser der Grund ist, warum dieses eine Säure ist, so sind auf ähnliche Weise diese Körper die Ursache der sauren Eigenschaften, welche ihre Verbindungen mit Wasserstoff haben. Der Wasserstoff ist demnach in diesen Verbindungen das Radical. Das Wasser verhält sich, wie schon angeführt worden ist, gegen starke Basen, z. B. gegen Kali und Natron, als eine so starke Säure, daß durch eine hohe Temperatur diese Verbindungen nicht zerlegt werden; durch wasserfreie Säuren, z. B. durch Borsäure, kann es ausgeschieden und die Quantität desselben bestimmt werden. Diese Verbindungen, so wie die mit Baryterde und Strontianerde, kann man durch Schmelzen krystallinisch erhalten, die mit Kalkerde als einer wässerigen Auflösung in Krystallen; der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem der Basis wie 1:1. Bei den einzelnen Basen werden diese Verbindungen besonders aufgeführt werden.

Beim Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff kennt man kaum eine einzige Verbindung derselben mit andern Chlor-

Brom- und Jodverbindungen, Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelammonium, erstere Verbindung kann man leicht krystallisirt erhalten. Sehr zahlreiche Verbindungen bildet Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoff mit Eisencyanür und Eisencyanid, Fluorwasserstoff die meisten, z. B. Fluorwasserstoff mit Fluorkalium, Fluorkiesel u. s. w. In den Verbindungen dieser Art verhalten sich die Säuren des Wasserstoffs ganz den Sauerstoffsäuren analog.

Ganz anders ist dagegen das Verhältniß der Säuren des Wasserstoffs zu den Metalloxyden. Diese werden dadurch zersetzt, Wasser und die Verbindung des Metalls mit dem Chlor, Brom u. s. w. wird gebildet. Man kann kaum mit Bestimmtheit von der Verwandtschaft einer Wasserstoffsäure zu einem Metalloxyd sprechen; bei der Einwirkung dieser Säuren auf Metalloxyde ist es die Verwandtschaftskraft des Wasserstoffs zum Sauerstoff, des Metalls zum Chlor, Brom, Jod u. s. w., welche wirksam ist.

Das Wasser verbindet sich nicht mit den Säuren des Wasserstoffs, es scheint nur Auflösungsmittel derselben zu sein; sie können alle für sich existiren.

1. Chlorwasserstoffsäure.

2 M. Chlorwasserstoffgas = 1 M. Chlorgas + 1 M. Wasserstoffgas.

260. Chlorgas und Wasserstoffgas kann man, wie ich schon früher (s. I, 1. p. 79.) angeführt habe, direct mit einander vereinigen; man erhält diese Verbindung jedoch am leichtesten, wenn man Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure, welche 18 p. C. Wasser (s. I, 2. p. 33. §. 42.) enthält, 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

Darstellung
des gasförmigen
Chlorwasserstoffs,
H Cl,

man zur Darstellung des Wasserstoffgases anwendet (s. I, 1. p. 19, §. 20.), 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 der Oberfläche des Quecksilbers hinuntergeht, überwinden kann. Das Gas fängt man nicht eher auf, als bis die Luft aus der Flasche ausgetrieben ist.

Eigenschaften
und Zusammen-
setzung
desselben.

261. 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, welche auf ähnliche Weise erhält wie die flüssige Kohlensäure (s. I, 2. p. 112, §. 145). 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. I, 1. p. 7.) besteht, welche sich zu 2 M. Chlorwasserstoffgas verbinden, so beträgt das spezifische Gewicht desselben 1.27 ($= \frac{2,44 + 0,0688}{2}$); dem Gewichte nach besteht es aus 100 Th. aus 97,26 ($\frac{2,44 \cdot 100}{2,44 + 0,0688}$) Th. Chlor und 2,74 Th. Wasserstoff. Mit den meisten Metalloxyden zersetzt sich, und Chlormetalle und Wasser werden gebildet. Macht man den Versuch in einem ähnlichen Apparate wie ich ihn bei der Reduction des Kupferoxyds (s. I, 1. p. 36.) angeführt habe, so kann man das gebildete Wasser abdestilliren und bestimmen. Bei sehr starken Basen, z. B. bei der Baryterde, findet diese Zersetzung

ter 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 dieses 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.

262. 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 480 M. Chlorwasserstoffgas auf, und hat dann ein specifisches Gewicht von 1,21. Wasser, welches bei der gewöhnlichen Temperatur mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, enthält davon 38,3 p. C., und hat ein specifisches 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 0°. Der Kochpunkt steigt, so wie sich in der Flüssigkeit der Gehalt an Chlorwasserstoff vermindert, bis zu 10°, bei welcher Temperatur sie unverändert übergeht, und ihr specifisches Gewicht beträgt alsdann 1,1, ihr Gehalt an Chlorwasserstoff 20 p. C. Eine Säure, welche weniger Chlorwasserstoff als 20 p. C. enthält, kocht

Verhalten
gegen Wasser.

Eigenschaften
der wässerigen
Säure.

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, welche 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.

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.

Anwendung.

263. 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 beschreiben muß.

Theorie der
Darstellung
derselben aus
dem Kochsalz.

264. Die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure geschieht dadurch, daß das Natron, eben so wie das Kali, in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure sich verbindet, fast eben so mannigfaltige Erscheinungen darbietet als die Darstellung der Salpetersäure. Man kann nun Chlornatrium entweder so viel Schwefelsäure zugesetzt als nöthig ist, um neutrales, oder so viel, als nöthig ist, um saures schwefelsaures Natron zu bilden; die Zersetzung erfolgt in jedem Fall vollständig, aber unter sehr verschiedenen Umständen.

100 Chlornatr.	{ 39,66 Natrium 60,34 Chlor.	=	{ 121,61 schwf. Natron	{ 68,32 Schwefelsäure 53,29 Ntr.	{ 39,66 Natrm. 13,63 Saurst.
83,65 Schwefls.	{ 68,32 Schwefels. 15,33 VV.	=	{ 62,04 Chlorwasserst.	{ 60,34 Chlor. 1,70 VVrst.	
100 Chlornatrium		=	{ 205,26 saur. schwfs. Natr.	=	{ 121,61 schwfs. Natr. 83,65 Schwfhyd.
167,30 Schwefls.	= { 136,64 Schwefls. 30,66 VVasser	=	{ 62,04 Chlorwasserstoff.		

265. 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, daß der Sauerstoff des Wassers zu dem der überschüssigen Schwefelsäure wie 1 : 3, also wie in der concentrirten Schwefelsäure sich verhält.

Wenn saures
schwefel-
saures Natron,

Setzt man so viel Schwefelsäure zum Chlornatrium hinzu, daß 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 muß 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 Chlornatrium 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.

Setzt man dagegen nur so viel Schwefelsäure hinzu, daß bei der Zersetzung des Chlornatriums neutrales oder neutrales dabei gebildet wird.

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 erhitzte saure schwefelsaure Natron die überschüssige Schwefelsäure abgibt, so daß eine vollständige Zersetzung noch nicht bei der Temperatur, bei welcher die Glasgefäße schmelzen, eingetreten ist.

Das zweckmäßigste Verhältniß.

266. Am besten kann man diese Zersetzung verfolgen, wenn man Chlornatrium, saures schwefelsaures Natron und Wasser mit einander der Destillation unterwirft. Destillirt man z. B. ein Gemenge von 100 Theilen Chlornatrium, 100 Th. Wasser, 100 Th. schwefelsaurem Natron und 69 Th. Schwefelsäure, welche mit den 100 Th. schwefelsauren Natrons das saure Salz bilden, so geht, indem die Masse bei 106° anfängt zu kochen, zuerst Wasser, welches nur sehr schwach sauer ist, über. Wenn der Kochpunkt des Gemenges bis 200° gestiegen ist, beträgt die übergegangene Flüssigkeit 106,5 Th. von 1,056 specifischem Gewichte, worin 11,1 Th. Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, statt daß die Schwefelsäure, wenn sie sogleich zersetzend auf das Chlornatrium einwirkte; 51,06 Th. Chlorwasserstoffsäure entwickeln sollte. Erhitzt man das Gemenge stärker, so erhält man wässrige Chlorwasserstoffsäure im höchsten Grade der Concentration, und zuletzt gasförmige Chlorwasserstoffsäure.

Zusatz von verschiedenen Wassermengen.

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, daß es vollstän-

die

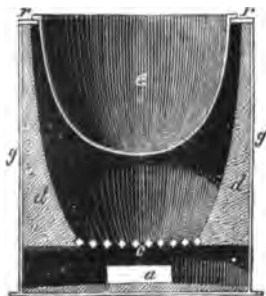
dig in saures schwefelsaures Natron zerlegt wird, und setzt man nur wenig Wasser, etwa eben so viel wie Schwefelsäure, hinzu, so geht zuerst gasförmige Chlorwasserstoffsäure, dann concentrirte und zuletzt diluirte über. Hat man dagegen nur die Hälfte der Schwefelsäure und eben so viel Wasser angewandt, 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 spezifisches 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.

267. Zur Darstellung einer vollkommen reinen Salzsäure in solcher Menge, wie man sie in chemischen Laboratorien und Apotheken gewöhnlich zu bereiten pflegt, wendet man einen so grofsen gläsernen Ballon oder Kolben *k* an, dafs, wenn man ihn ungefähr bis zu zwei Drittel mit Kochsalz füllt, 20 Pfund hineingehen; den Ballon oder den Kolben stellt man in eine Sandkapelle, welche in einem ähnlichen Ofen wie bei der Salpetersäure-Darstellung steht; statt Sandkapelle kann man auch einen eisernen Kessel mit Sand anwenden, welchen man auf drei Backsteine

Verfahren bei der Darstellung der Säure in chemischen Laboratorien,



I. 2.



14

stellt. Den Apparat stellt man ganz so zusammen wie bei der Darstellung des Ammoniaks (I, 1. p. 100 u. 101.) und auf dieselbe Weise, wie bei dieser, liegt das Rohr *s* etwas geneigt, damit das darin sich condensirende Wasser in den Ballon zurückfließe. Der Durchmesser desselben muß wenigstens $\frac{3}{8}$ Zoll betragen und das Ende, welches in den Kolben hineingeht, schief abgeschliffen sein, wie bei der Aetherdarstellung. Die Oeffnung dieses Rohrs, aus welchem das Gas sich entwickelt, braucht nur sehr wenig unter die Oberfläche des vorgeschlagenen Wassers zu gehen, weil das Wasser, welches das Gas condensirt, schwerer wird und auf den Boden fließt. Die Säure wird von Zeit zu Zeit auf das Chlor-natrium durch das Sicherheitsrohr *h* eingegossen, und wenn nach dem Zusatz von Säure die Gasentwicklung nicht gut mehr von Statten geht, so fängt man an sehr vorsichtig zu feuern. Das Gefäß *t* 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. 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 größeren Raum als vorher ein. Hat man eine verdünnte Salzsäure von 1,1 spec. Gew. darzustellen, so kann man ungefähr doppelt so viel Wasser vorschlagen als man Kochsalz angewandt hat und ist im Stande so vollständig abzukühlen, daß man das Gefäß nicht zu wechseln braucht. Wenn man auf diese Weise, oder auch nach den übrigen gewöhnlichen Methoden, Chlorwasserstoffsäure in gläsernen Gefäßen und in Sandkapellen 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; dieses letztere Verhältniß ist für die Darstellung in Laboratorien bei weitem das beste; gegen Ende der Operation steigt die Masse; setzt man auf 20 Th. Kochsalz $33\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure mit 6 Th. Wasser verdünnt hinzu, so findet dies nicht statt, jedoch dauert die Operation etwas länger, da gegen das Ende derselben viel Wasser mit überdestillirt.

268. 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. ob. I, 2. p. 11. u. 12.) beschrieben habe. Bei der Darstellung des schwefelsauren und kohlsauren Natrons aus dem Kochsalz werde ich noch einmal auf die der Salzsäure im Großen zurückkommen.

269. Die Salzsäure kann Chlor, schweflichte Säure und Schwefelsäure enthalten. Chlor enthält sie, wenn die zu ihrer Darstellung angewandte Schwefelsäure Salpetersäure enthielt, schweflichte Säure, wenn organische Substanzen das Gemenge in der Retorte verunreinigten. Chlor erkennt man durch die Farbe und dadurch, daß sich Blattgold darin auflöst; Schwefelsäure vermittelt Barytsalze und schweflichte Säure gleichfalls, wenn man die Lösung vorher mit Salpetersäure erhitzt hat. Die unreine käufliche Salzsäure kann außerdem noch Eisenoxyd enthalten, und wenn die Schwefelsäure arsenikhaltig war, noch arsenichte Säure. Letztere erkennt man durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder nach den bei dem Arsenik angegebenen Methoden. Kann man sich keine arsenikfreie Schwefelsäure verschaffen, so verdünnt man 100 Th. derselben mit 40 Th. Wasser, leitet so lange Schwefelwasserstoff hindurch als noch Schwefelarsenik sich absondert, filtrirt die Säure durch Sand und setzt diese verdünnte Säure zum Kochsalz im Glasballon hinzu.

Verunreinigungen der Salzsäure.

Zwei Drittel der Salzsäure, die das Kochsalz giebt, wenn man 1 Atom desselben mit 2 At. Schwefelsäure destillirt, geht gasförmig über beim gelinden Erhitzen.

Das Königswasser. 270. Königswasser. Man bezeichnet mit diesem Namen ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure, das die Eigenschaft besitzt, Gold aufzulösen, was 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. Ist das Königswasser concentrirt, so kann sich durch Zersetzung der Salpetersäure salpetriche Säure bilden, unter denselben Umständen wie dies auch durch solche Substanzen statt findet, die der Salpetersäure Sauerstoff entziehen. Sie ist sonst bei der Auflösung des Goldes keine weitere Bedingung; denn leitet man Chlor in Wasser, worin Gold suspendirt ist, so löst sich dieses gleichfalls auf.

2. Bromwasserstoffsäure.

2 M. Bromwasserstoffgas = 1 M. Bromgas + 1 M. Wasserstoffgas

Bromwasserstoff, 271. Die Bromwasserstoffsäure erhält man gasförmig, wenn man Bromphosphor mit etwas Wasser in Be-

rührung bringt, oder Bromkalium mit etwas Schwefelsäure übergießt, wobei sich Bromwasserstoffgas und zugleich Bromgas, welches vom Quecksilber absorbiert 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 spezifische Gewicht des Gases beträgt 2,731 ($\frac{5,3933 + 0,0688}{2}$). Gegen

Metalloxyde verhält sich die gasförmige Säure, wie die Chlorwasserstoffsäure; vom Wasser wird sie stark absorbiert. 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. Dampft man die Auflösung ein, so geht zuerst Wasser, dann sehr verdünnte Säure über, bis man einen constanten Kochpunkt von 126° erreicht; diese Säure hat ein spec. Gewicht von 1,486 und enthält 46,83 p. C. Bromwasserstoff. Von Salpetersäure und andern Substanzen, in welchen der Sauerstoff durch keine große Verwandtschaft zurückgehalten wird, wird die Bromwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Wasser bildet und Brom ausscheidet.

gasförmiger.

Verhalten
gegen Wasser.

3. Jodwasserstoffsäure.

2 M. Jodwasserstoffgas = 1 M. Jodgas + 1 M. Wasserstoffgas.

272. 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.

Jodwasser-
stoff,

273. Jodwasserstoff erhält man in Gasform, wenn man zu Jodphosphor, welchen man durch Zusammenschmelzen von 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor darstellt,

gasförmiger.

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 angefeuchte 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. I, 1. p. 76.).

Eigenschaften.

274. Das Jodwasserstoffgas ist dem Chlorwasserstoffgas 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, was 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 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.

Zusammensetzung.

Wässerige

275. Eine wässerige Auflösung der Jodwasserstoff-

säure 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 128° und enthält 56,26 p. C. Jodwasserstoff. 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, zeslegt 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.

Jodwasser-
stoffsäure.

276. 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 Th. Jod und 15 Th. Phosphor, welchen man mit gröblich gepulvertem Glase mengt, um ihn fein zu vertheilen und eine zu rasche Einwirkung zu vermeiden, mit 8 bis 9 Th. 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 absorbirt; 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 genannte Verbindung entsteht. Diese Verbindung, welche sehr flüchtig ist, wird noch einmal in einem Kol-

Jod- und
bromwasser-
stoffsaurer
Phosphor-
wasserstoff.

ben 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 dafs 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 Cyanquecksilber oder Quecksilberchlorid zusammengerieben und erhitzt, bildet sich Quecksilberjodid, indem Cyanwasserstoffsäure, oder Chlorwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff, ohne sich zu verbinden, entweichen.

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 läfst, in farblosen, cubischen Krystallen, welche mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickeln.

Der jodwasserstoffsäure Phosphorwasserstoff besteht aus gleichen Maafsen 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, dafs 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.

277. Man erhält die Fluorwasserstoffsäure, wenn man gleiche Gewichtsmengen reinen Flußspath, welcher aus Fluor und Calcium besteht und eine allgemein im Mineralhandel verbreitete Substanz ist, und Schwefelsäure in einer Retorte von Blei oder Platin 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 Platin aufbewahrt werden. 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 Platin 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. Die wässrige Säure ist farblos, durch Abdampfen kann man sie concentriren, bis sie ein

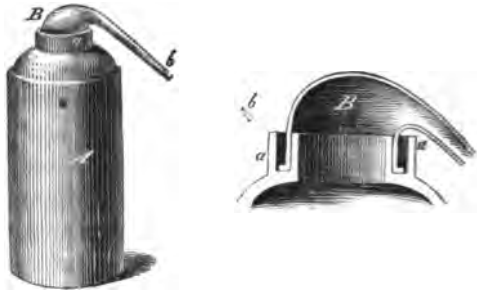
Darstellung,

Eigenschaften
des Fluorwasserstoffs.

Darstellung
der wässrigen
Säure,
(Flußspath-
säure).

spec. Gew. von 1,15 und einen constanten Kochpunkt von 120° hat, sie enthält alsdann 35,37 p. C. Fluorwasserstoff.

Zur Darstellung größerer Mengen von Fluorwasserstoffsäure wendet man ein Bleigefäß *A* von 10 Zoll Höhe an. Der obere Rand des Halses *a* hat eine 1 Zoll tiefe und 3 Linien breite Rinne, in welche der Rand eines



Platinhelms *B* dicht hineinfasst. Nachdem man die Flasche mit der gehörigen Quantität Schwefelsäure und Fluorspath gefüllt und den Platinhelm in die Rinne eingesetzt hat, verschmiert man diese mit einem dicken Brei aus Schwefelsäure und Gyps. Man erhitzt die Flasche in einer Sandkapelle, wobei man die Temperatur des Sandes wenigstens bis auf 140° steigen lassen muß. Die Fluorwasserstoffsäure leitet man auf dieselbe Weise wie vorher angeführt ist, in Wasser.

Da der Fluorspath, welchen man anwendet, jedoch nie rein von Kieselerde ist, so enthält die übergegangene Säure stets Fluorkiesel, wovon man sie reinigen kann 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 Platin oder von Gold aufbewahrt werden. Für viele Untersuchungen ist ein Gehalt an Kieselsäure nicht schädlich und in diesem Fall braucht man die erhaltene Säure nicht umzudestilliren und bei Untersuchungen, bei denen ein sehr geringer Silbergehalt nicht

störend ist, kann man sie in silbernen Gefäßen aufbewahren.

278. 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 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 auszuschneiden, 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.

Verhalten derselben gegen Metalle und Metalloxyde.

279. 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, mit welchem 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.

Zusammensetzung.

280. 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

Sie zersetzt Kieselsäure u. s. w.

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 zurück kommen werde.

**Aetzen des
Glases durch
Fluorwasser-
stoffsäure.**

281. 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 wässrige Fluorwasserstoffsäure gießt man auf das Glas, welche man vorher rund herum mit einer aufrecht stehende Kante von Wachs umgiebt, damit sie nicht herunterfließt. will man sie gasförmig anwenden, so mengt man Flints- spath mit Schwefelsäure in einer Platin- oder Bleischaale legt die Platte darauf, und erhitzt die Schaal so gelinde daß das Wachs nicht schmilzt. Man kann durch diese 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.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

100 Schwefel + 6,20 Wasserstoff.

**Darstellung
des Schwefel-
wasserstoffs.**

282. 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 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. I, 1. p. 19. §. 20.). 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. I, 1. p. 32. §. 33.). 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.

283. Den Schwefelwasserstoff erhält man bei einem Eigenschaften
 Druck von 17 Atmosphären tropfbar flüssig, indem man des gasför-

migen Schwefelwasserstoffs. auf dieselbe Weise verfahren kann, wie bei der Darstellung der flüssigen Kohlensäure (s. I, 2. p. 112. §. 145.) zweckmäßiger ist es jedoch, den flüssigen Schwefelwasserstoff (s. unten p. 225.) 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 welchem der flüssige Schwefelwasserstoff steht. Erkalte man das leere Ende des Rohrs, so destillirt der flüssige Schwefelwasserstoff dahin über; er bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von ungefähr 0,9 spec. Gewicht.

284. 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 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 Maasse nach $\frac{1}{1500}$ Schwefelwasserstoffgas, Hunde in einer Luft, die $\frac{1}{800}$ davon enthält. Der Geschmack des Gases ist sauer, zusammenziehend und bitter.

Auflösung
desselben in
Wasser,

285. Ein Maass Wasser nimmt $2\frac{1}{2}$ bis 3 Maass 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 erken-

nen 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 absorbiert doppelt so viel Schwefelwasserstoffgas als Wasser. in Alkohol.

Leitet man Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Alkohol und Wasser, welches bis auf -18° abgekühlt wird, so bildet sich eine eisartige Krystallisation, welche, erwärmt, unter schäumendem Aufbrausen zerlegt wird. Schwefelwasserstoffhydrat (?). Wahrscheinlich ist sie eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Wasser.

In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff enthalten; sie werden als Heilmittel angewandt, und man nennt sie hepatische. Ich werde auf ihre Entstehung an einem anderen Orte zurückkommen.

286. Das spezifische 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. I, 2. p. 28. §. 35.), 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 elektrischen Funken entzünden. Ein Maafs Schwefelwasserstoffgas giebt 1 Maafs schweflichte Säure; darnach beträgt das spezifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs 1,17782, und 1 Maafs Schwefelwasserstoffgas besteht aus 1 Maafs Wasserstoffgas $= 0,0688$ und $\frac{1}{6}$ Maafs Schwefelgas ($\frac{6,654}{6}$). Zusammensetzung.

287. Beim Zutritt der Luft entzündet, brennt es mit blauer Flamme, indem schweflichte Säure und Wasser Zersetzungen desselben

durch Sauerstoff,

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 Glasesogleich, wenn man die Salpetersäure hineingegossen hat mit dem Finger, so findet eine kleine Explosion mit Lichtentwicklung statt; die Hitze wird also dadurch, daß sich die Gase nicht ausdehnen können, so verstärkt, daß das Schwefelwasserstoffgas sich entzündet.

durch Metalloxyde.

288. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd, so werden, wenn die Verwandtschaft des Schwefels zum Metalle, und des Wasserstoffs zum Sauerstoff größer ist, als die des Metalles zum Sauerstoff, und die des Schwefels zum Wasserstoff, was 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 Ueberschuß von Säure enthalten, nicht zersetzt; die übrigen werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt und, da die Schwefelmetalle in Wasser unlöslich sind, aus ihrer Auflösung gefällt. Die

Dient zur Un- meisten dieser Schwefelmetalle sind so intensiv gefärbt
ur:

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 derselben sich mit dem Schwefel verbindet.

terscheidung
der Metalle.

289. 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 Schwefelwasserstoff werde ich an einer anderen Stelle weitläufiger zurückkommen.

290. Der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff noch zu einem tropfbar-flüssigen, öltartigen, 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 öltartiger 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

Der tropfbar-
flüssige
Schwefelwas-
serstoff.

Darstellung.

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 obartige Körper zersetzt wird; er verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen. Der tropfbar-flüssige Schwefelwasserstoff 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,

insbesondere
durch Contact-
substanzen.

Mit porösem Platina, Iridium, Gold und mehreren anderen Metallen in Berührung gebracht, zersetzt er sich und entwickelt Schwefelwasserstoff; eben so mit Mangansperoxyd, 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 Zweifach-Schwefelkalium sich bildet, daß aber dieses so gebildete Schwefelkalium die Zersetzung eines Theils der Verbindung bewirkt, da sie unlöslich in Wasser ist und nicht sogleich mit der hinreichenden Menge Kali in Berührung kommen kann.

6. Selenwasserstoffsäure.

291. Seleneisen, welches man erhält, wenn man Selenwasserstoff, 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 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.

Selenwasserstoff.
Darstellung.

Eigenschaften.

7. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

2 M. Cyanwasserstoffgas = 1 M. Cyangas + 1 M. Wasserstoffgas.

292. 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.

Bildung der
Cyanwasserstoffsäure.

Darstellung
derselben.

293. 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; aus der Vorlage führt ein Rohr ins Freie. Leitet man durch das Rohr trockenes Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich Schwefelquecksilber, und Cyanwasserstoff geht, wenn man das Rohr mit warmem Wasser umgibt, in die Vorlage über und wird darin verdichtet. unterbricht man die Operation, ehe das Cyanquecksilber an dem mit der Vorlage verbundenen Ende anfängt zersetzt zu werden, so enthält der Cyanwasserstoff keinen Schwefelwasserstoff; man verfährt also dabei wie bei der Darstellung der wasserfreien Ameisensäure (s. I, 1. p. 138).

Eigenschaften.

294. Die flüssige Cyanwasserstoffsäure ist farblos von einem starken Geruch, welcher dem der bittern Mandeln sehr ähnlich ist, und von 0,6969 specifischem Gewicht bei $+18^{\circ}$. Bei -15° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Sie kocht bei $+26^{\circ},5$, 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.

Zusammensetzung.

295. 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 $\left(\frac{0,8438 + 0,976 + 0,0688}{2} = 0,9443\right)$, oder aus 1 Maafs Cyrgas und 1 Maafs Wasserstoffgas, welche sich gleichfalls zu 2 Maafs 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 $\frac{1}{4}$ M. Wasserstoffgas. Der Cyanwasserstoff zerlegt sich sehr leicht, selbst in einem verschlossenen Gefäße, indem sich eine kohlige Substanz aussondert und cyanwasserstoffsäures Ammoniak sich bildet; ein gasförmiger Körper wird dabei nicht entwickelt.

296. In Wasser löst sich die Cyanwasserstoffsäure in allen Verhältnissen auf. Eine solche Auflösung erhält man am bequemsten, indem man 1 Th. fein zerriebenes Cyaneisenkalium mit $1\frac{1}{2}$ Schwefelsäure, die man mit 2 Th. Wasser verdünnt, in einem Kolben erhitzt und das sich entwickelnde Gas in Wasser leitet. Den Kolben erhitzt man am zweckmäßigsten in einem Sandbade und zum Abkühlen kann man sich des Apparats, welcher bei der Aetherdestillation beschrieben ist (s. I, 1. p. 241. §. 278.) bedienen. Damit durchaus kein Cyanwasserstoff sich verflüchtigt, so legt man um die Verbindungsstellen noch Blase, so wie auch da, wo das Abkühlungsrohr *i* in das darunter gestellte Gefäß *r* mit Wasser geht. In die Blase dieses Theils des Apparats macht man einige Nadelstiche, damit die ausgedehnte Luft entweichen kann. Für pharmaceutische Zwecke wendet man auf 10 Th. (etwa $\frac{1}{3}$ Unze) Cyaneisenkalium 72 Th. Wasser zum Auffangen der Blausäure an, und setzt die Operation so lange fort, bis 16 Th. Säure übergegangen sind, so daß die ganze Flüssigkeit 88 Th. beträgt. Sie enthält 2 p. C. Cyanwasserstoff; ihren Gehalt daran prüft man am besten, indem man sie mit einer gewogenen Menge einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, fällt und das Gewicht des Cyansilbers bestimmt, wovon 5 Th. einem Theil Cyanwasserstoff entsprechen; man findet, daß man nach dieser Methode von 10 Th. Cyaneisenkalium $1\frac{3}{4}$ Th. Cyanwasserstoff erhält. 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

Darstellung
einer
Auflösung der
Säure in
Wasser,
Blausäure.

als eine in Wasser unlösliche Verbindung in der Retorte zurück. Auch diese wässrige Säure zersetzt sich; ein Zusatz von Alkohol, einem flüchtigen Oel, von Schwefelsäure verhindert diese Zerlegung; je verdünnter sie ist, desto weniger ist sie der Zerlegung ausgesetzt.

Zerlegung mit Wasser in Ammoniak und Ameisensäure.

297. Cyanwasserstoffsäure mit einer Kalialösung im Ueberschuss eine Zeit lang gekocht, giebt ameisen-saures Kali und Ammoniak: $C^2N^2H^2$ u. H^2O^2 u. $K=KC^2+H^2O^2$ u. N^2H^2 ; mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure destillirt, giebt sie Cyanwasserstoff, Ameisensäure und chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Schwefelsäure wirkt eben so, nur langsamer. Das ameisen-saure Ammoniak der Destillation unterworfen, zerfällt bei 180° in Cyanwasserstoff und Wasser ($NH^2H+C^2H^2O^2=H, N^2C^2H^2$ u. H^2O^2), auf ähnliche Weise, wie das salpetersaure Ammoniak in Stickstoffoxydul und Wasser durch Erhitzen zerfällt.

Ist ein starkes Gift,

298. 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.

Verhalten derselben gegen Metall-oxide.

299. Mit den meisten Metalloxyden zersetzt sich die Cyanwasserstoffsäure, indem Cyanmetalle, welche bei den Metallen abgehandelt worden, 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 dass 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 Cyanwasserstoff oder Schwefelwasserstoff; 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 viele Metalle die freie Salpetersäure leicht zersetzen, auf die mit einer Basis, z. B. mit Kali, verbundene Salpetersäure dagegen keine Einwirkung zeigen.

Zusammengesetzte Säuren des Wasserstoffs.

I. Fluorwasserstoff und Fluorverbindungen.

1. Fluorkiesel und Fluorwasserstoffsäure (Kieselflußsäure).

300. Fluorkiesel erhält man, wenn gleiche Theile Fluorkiesel.
feingeriebenen Flußspaths und grob zerstoßenes Glas mit Darstellung.
6 Th. Schwefelsäure in einer Retorte gelinde zusammen erwärmt werden. Der Sauerstoff der Kieselsäure des Glases verbindet sich mit dem Calcium des Flußspaths zu Kalkerde und diese mit der Schwefelsäure und der Kiesel mit dem Fluor des Fluorcalciums zu Fluorkiesel: 3CaF , Si u. $3\text{S} = 3\text{CaS}$ u. SiF^s . 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 spe- Eigenschaften.
cifisches 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

Zusammen-
setzung des-
selben.

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, so findet eine Zersetzung statt, Kieselsäure bildet sich, und die Flüssigkeit riecht nach Aether.

Kieselfluor-
wasserstoff-
säure.

301. 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

Bildung.

Darstellung.

Wasser gießt, sich entwickeln. Zur Darstellung im Grossen wendet man einen Kolben *a* an, welchen man mit 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 Berührung 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.

302. 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.

303. 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 auszuschneiden; auch Fluorkieselnatrium, Fluorkiesellithium und Fluorkieselbarium 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 be-

Auflösung in Wasser.

Eigenschaften der wässrigen Säure.

stimmt; 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, BF_3 .
Darstellung.** 304. Wenn man 2 Th. Fluorcalcium (Flussspath) und 1 Th. geglühter Borsäure in einem Flintenlaufe bis zum Weissglühen 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, 3CaF und $4\text{B} = 3\text{CaB}$ und BF_3 . Das Fluorborgas ist farblos und von 2,371 specifischem Gewichte; es raucht stark an der Luft, und wird vom Wasser in so grosser Menge absorbiert, dass 1 M. Wasser 700 M. davon aufnimmt. 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 Auflösung kann man am bequemsten bereiten, wenn man in wässrige Fluorwasserstoffsäure Borsäure auflöst. Sehr leicht erhält man sie, wenn man die gepulverte geschmolzene Masse, die man durch Zusammenschmelzen von Borax und Flussspath erhält und zwar in einem solchen Verhältniss, dass auf 5 Th. Flussspath 4 Th. Borax, also auf 6 At. etwas mehr als 1 Atom kommt, mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasretorte erhitzt. Die übergegangene Flüssigkeit versetzt man mit wässriger Flusssäure; dampft man die Flüssigkeit ein, bis ein Theil der Verbindung sich verflüchtigt hat, so beträgt das spec. Gew. der Flüssigkeit 1,5842 und sie enthält 40 p. C. Wasser. Das Fluorborgas wirkt auf organische Substanzen eben so zerstö-

Eigenschaften.

rend als die Schwefelsäure; mit Kalium erhitzt, wird es zerlegt; die gewöhnlichen Metalle zerlegen es selbst bei der Weifsglühhitze nicht.

305. Läßt man nur so viel Fluorbor in Wasser ^{Borfluorwasserstoffsäure,} $\text{BF}_3 + \text{HF}$ 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. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Fluorbor von einer concentrirten Flußsäure absorbiren läßt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Basis hinzu, so wird eine Verbindung von Fluorbor mit einem Fluormetall gebildet, in welcher das Fluor des Fluormetalls zum Fluor des Fluorbors wie 1 : 3 sich verhält.

306. Löst man auf 1 Atom borsaures Natron, $\text{Na}\ddot{\text{B}}$, 3 Atome Fluornatrium in kochendem Wasser auf und läßt die Auflösung an einer warmen Stelle verdampfen, so krystallisirt das Aufgelöste als eine bestimmte Verbindung in bestimmbarern Krystallen, $3\text{NaF} + \text{Na}\ddot{\text{B}} + 8\text{H}$, heraus; eine solche Verbindung wird man auch erhalten, wenn man die Auflösung von Fluorbor in Wasser mit Natron sättigt, wobei ohne Wasserzerlegung das Fluor sich mit dem Natrium verbindet und der Sauerstoff des Natron mit dem Bor, $\text{BF}_3 + 4\text{Na} = 3\text{NaF} + \text{Na}\ddot{\text{B}}$. Löst man auf 1 Atom Borsäure 3 Atome Fluornatrium auf, so erhält man auf dieselbe Weise eine krystallisirte Verbindung, $\text{NaF} + \text{H}\ddot{\text{B}} + 2\text{H}$, welche sich auch bilden würde, wenn man das wässerige Fluorbor nur mit so viel Wasser versetzt, als nöthig ist, damit sich nur Fluornatrium bildet. Löst man diese Verbindungen zusammen in Wasser auf und läßt die Flüssigkeit verdampfen, so erhält man bestimmbarere Krystalle, $(3\text{NaF} + \text{Na}\ddot{\text{B}}) + (3\text{NaF} + \text{H}\ddot{\text{B}}) + 20\text{H}$.

3. Fluormetalle und Fluorwasserstoffsäure.

307. Eben so wie Fluorkiesel und Fluorbor mit Fluormetalle

und Fluorwasserstoffsäure.

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.

II. Cyanwasserstoff und Cyanmetalle.

Cyanmetalle und Cyanwasserstoffsäure.

308. 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, Cyanplatin 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 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. Schwe-

III. Schwefelwasserstoff und Schwefelverbindungen.

1. Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

309. 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 ölarartige Flüssigkeit sondert sich aus. Diese 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 ölarartige Flüssigkeit besteht also aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. Eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelkalium erhält man gleichfalls, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Auflösung von Schwefelkalium in Wasser auflöst.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff,
 $CS^2 + H^2S.$

2. Schwefelcyanwasserstoff.

310. Erhitzt man allmählig Cyaneisenkalium mit Schwefel im Ueberschufs, bis eine herausgenommene Probe eine Eisenoxydlösung nicht mehr blau färbt und zieht die Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung fast nur Schwefelcyankalium; der unlösliche Rückstand scheint derselbe Körper, $\frac{1}{2}KCy + FeCy$, zu sein, welcher bei der Darstellung der Blausäure sich bildet; durch Umkrystallisiren erhält man das Schwefelcyankalium leicht rein. Am vortheilhaftesten gewinnt man daraus die Schwefelcyanwasserstoffsäure, wenn man 1 At. des

Darstellung.

selben mit 1 At. Schwefelsäure, die man mit dem vierfachen Gewichte Wassers verdünnt, der Destillation unterwirft. Ungefähr die Hälfte der Säure geht unzersetzt über, die andere Hälfte zerlegt sich, wodurch Ammoniak, ein gelber Körper, Kohlensäure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gebildet werden.

Eigenschaften, Das spec. Gew. der erhaltenen Säure beträgt 1,0082; sie ist farblos; versucht man sie der Destillation zu unterwerfen, so bilden sich die vorher erwähnten Zersetzungsprodukte, ein Theil der Säure geht mit Wasser über und wenn der Rückstand einen gewissen Grad der Concentration erreicht hat — denn die Säure ist weniger flüchtig als Wasser — so zerlegt sie sich in Ueberschwefelcyanwasserstoff und Cyanwasserstoff.

Zusammensetzung der Säure.

Die Zusammensetzung der Säure ist durch die Untersuchung des Schwefelcyankaliums ermittelt worden. Den Stickstoff und Kohlenstoff bestimmte man durch Verbrennung mit Kupferoxyd, den Schwefel, indem man ihn vermittelt Salpetersalzsäure zu Schwefelsäure oxydirte und diese an Baryterde band, und das Kalium als schwefel-saures Kali. Darnach besteht das Schwefelcyankalium aus $KS^2N^2C^2$ und die Säure aus $H^2S^2N^2C^2$.

Der Schwefelcyanwasserstoff zerlegt sich mit den meisten Metalloxyden, indem der Wasserstoff der Säure sich mit dem Sauerstoff der Oxyde verbindet und als Wasser ausscheidet.

Schwefelcyanverbindungen.

311. Die löslichen Schwefelcyanverbindungen erhält man, indem man das Metalloxyd mit der wässrigen Säure in Berührung bringt, die unlösliche durch Fällung der entsprechenden Metallsalze mit Schwefelcyankalium.

Das Schwefelcyankalium krystallisirt leicht, das Schwefelcyan-natrium schwieriger, das Schwefelcyan-ammonium unter der Glocke der Luftpumpe in glänzenden Tafeln; alle drei zerfließen an der Luft, sind löslich in Alkohol und enthalten kein Krystallwasser. Die Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumverbindung kann man

krystallinisch erhalten; sie zerfliessen an der Luft, sind in Wasser sehr leicht und in Alkohol löslich, sie enthalten Krystallwasser. Die Mangan-, Zink-, Eisen-, Nickel- und Kobaltverbindung sind leicht löslich. Eisenoxydhydrat löst sich mit intensiv rother Farbe in der Säure auf; dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Eisenoxydsalze mit Schwefelcyankalium versetzt, kleine Spuren von Eisenoxyd kann man auf diese Weise entdecken. Schwefelcyankadmium ist schwer löslich und in Krystallen zu erhalten, $\text{CdS}^2\text{N}^2\text{C}^2$, es ist, wie die Zinkverbindung, wasserfrei. Die Silberverbindung erhält man als weissen Niederschlag und die Bleiverbindung in glänzenden Krystallen, beide durch Fällung, bei letzterer vermischt man concentrirte Auflösungen; wendet man basisch essigsaureres Bleioxyd an, so erhält man ein krystallinisches Pulver, $\text{PbS}^2\text{N}^2\text{C}^2 + \text{Pb}$. Löst man die Zink-, Kobalt-, Nickel-, Cadmiumverbindung und das Kupfersulphocyanid in Ammoniak auf und verdampft die Auflösung unter der Luftpumpe, so erhält man krystallisirte Verbindungen: $\text{ZnS}^2\text{N}^2\text{C}^2 + \text{NH}^3$, $\text{CdS}^2\text{N}^2\text{C}^2 + \text{NH}^3$, $\text{NiC}^2\text{N}^2\text{C}^2 + 2\text{NH}^3$, $\text{CuS}^2\text{N}^2\text{C}^2 + \text{NH}^3$. Das Kupfersulphocyanid erhält man rein und als ein sammetschwarzes Pulver, wenn man trocknes Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Auflösung der Säure übergießt, es ist wasserfrei; übergießt man es mit Wasser, so ändert es sich in Sulphocyanür um. Durch Erwärmen wird diese Zersetzung beschleunigt, ja wenn man eine verdünnte Kupferoxydsalzlösung mit Schwefelcyankalium versetzt, so scheidet sich das Kupfersulphocyanür als weisses körniges, in Wasser unlösliches Pulver aus; es ist wasserfrei. Das Kupfersulphocyanid giebt also auf ähnliche Weise die Hälfte seines Schwefelcyans wie das Kupfercyanid die Hälfte seines Cyans ab, doch mit dem Unterschiede, dass das Schwefelcyan sogleich das Wasser zerlegt, indem Schwefelsäure, Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff gebildet werden; dieses ist wohl der beste Beweis, dass das Schwefelcyan nicht für sich existiren kann und

von dem gelben Körper, welchen man eine Zeitlang für Schwefelcyan gehalten hat, verschieden ist.

Cyanoxy-
sulphid (Schwe-
felcyan?).

312. Diesen gelben Körper erhält man, wenn man in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium, die man kalt erhält, Chlorgas leitet, wobei sich außerdem schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Cyanwasserstoff oder Cyan bilden. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether: reibt man ihn mit Kalilösung zusammen und setzt nachher viel Wasser hinzu, so löst er sich auf, Säuren fällen ihn aus dieser Auflösung unverändert, er besteht aus $C^1 N^1 H^4 O S^2$. Auch wenn man Salpetersäure mit Schwefelcyankalium erwärmt, bildet sich nebst andern Produkten ein ähnlicher Körper, welcher wahrscheinlich ein Gemenge aus dem vorhergehenden und einem andern ist.

3. Ueberschwefelcyanwasserstoff.

Darstellung.

313. Versetzt man 1 Th. einer kalten gesättigten Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser mit 6–8 Th. starker Salzsäure dem Maasse nach, so geseht das Ganze zu einer breiartigen Masse; sehr bald entwickelt sich Kohlensäure und Cyanwasserstoff und die gelatinöse Masse verwandelt sich in ein Haufwerk von feinen Na-

Eigenschaften.

deln. Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem wenig, aus der heißen Auflösung krystallisiren sie wieder in gelben Nadeln. In Alkohol und Aether sind sie etwas mehr löslich. Ihre Auflösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinnchlorür und salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen gelblich weissen, mit Platinchlorid einen braungelben Niederschlag. Die Krystalle bestehen aus $H^2 C^2 N^2 S^2$ und ihre Bleiverbindung aus $Pb + H^2 C^2 N^2 S^2$.

Zersetzungs-
produkte.

Aehnlich wie die Salzsäure verhalten sich andere Säuren in Bezug auf das Schwefelcyankalium, z. B. die Schwefelsäure. Diese Säuren bewirken vielleicht, indem sie dem Schwefelcyanwasserstoff das zu seinem Bestehen nöthige Wasser entziehen, eine Zerlegung desselben und

zwar geben 3 Atome desselben 2 Atome Ueberschwefelcyanwasserstoff und 1 Atom Cyanwasserstoff, $3(\text{C}^2\text{N}^2\text{H}^2\text{S}^2) = 2(\text{H}^2\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2)$ und $\text{H}^2\text{C}^2\text{N}^2$. Leitet man salzsaures Gas in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, so bewirkt dasselbe eine Zerlegung der Cyanwasserstoffsäure und des Wassers in Ammoniak und Ameisensäure; ein Theil des Schwefelcyanwasserstoffs zerlegt sich auch, indem er Wasser aufnimmt, in Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak: $\text{H}^2\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2 + \text{H}^4\text{O}^2 = \text{CO}^2$, CS^2 u. N^2H^6 . Kocht man dagegen Schwefelcyankalium mit einem grossen Ueberschuss von wässriger Salzsäure, so zerlegt sich der Schwefelcyanwasserstoff unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak: $\text{H}^2\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2 + \text{H}^4\text{O}^4 = \text{C}^2\text{O}^4$, H^4S^2 u. N^2H^6 . Bringt man Ueberschwefelcyanwasserstoff mit Alkalien, z. B. mit Ammoniak, in Berührung, so verbindet sich der grösste Theil damit, ein Theil wird jedoch in Schwefel, der sich ausscheidet und Cyanwasserstoff, der sich mit dem Ammoniak verbindet, zerlegt.

Mit Bestimmtheit kann man nicht angeben, auf welche Weise die Elemente im Schwefel- und Ueberschwefelcyanwasserstoff mit einander verbunden sind. Man könnte diese Säuren den gewöhnlichen Wasserstoffsäuren analog zusammengesetzt und darin ein Radical aus Schwefel und Cyan annehmen. Für diese Annahme spricht jedoch keine Analogie; denn weder ein solches oder ähnliches Radical hat man bisher abscheiden können, noch kennt man andere Verbindungen desselben. Viel wahrscheinlicher ist es, dass diese Säuren Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelcyan sind, welches im Schwefelcyanwasserstoff aus SN^2C^2 und im Ueberschwefelcyanwasserstoff aus $\text{S}^2\text{N}^2\text{C}^2$ bestehe. Diese Verbindungen des Cyans mit dem Schwefel kann man nicht isolirt darstellen, weil sie, sobald sie ausgeschieden werden, sich sogleich zerlegen, wie es beim Kupfersulphocyanid angeführt ist. Diese Säuren würden demnach ähnlich wie die Kieselfluorwasserstoffsäure oder

die Verbindungen des Cyanwasserstoffs mit Eisencyanür oder wie die Aetherschwefelwasserstoffsäure (s. I, 1. p. 228.) zusammengesetzt sein; letzterer sind sie am ähnlichsten und so wie die Verbindung des Schwefeläthyls mit Schwefelquecksilber durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, so wird auch das Schwefelcyanquecksilber und Schwefelcyansilber durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem die Verwandtschaft des Schwefelwasserstoffs zum Schwefeläthyl oder Schwefelcyan größer ist als die des Schwefelquecksilbers zu demselben; ganz auf dieselbe Weise wie die ätherschwefelsauren (schwefelweinsauren) Salze ($\text{R}\ddot{\text{S}} + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}\ddot{\text{S}}$) durch Schwefelsäure zerlegt werden. Beim Schwefelcyankupfer und Schwefelcyanblei ist jedoch die Verwandtschaft des Schwefelmetalls überwiegend.

4. Schwefelwasserstoff und Cyan.

Cyan und
Schwefelwas-
serstoff.

314. Wenn man in einer Flasche über Wasser zugleich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas auffängt, so bilden sich beim Schütteln des Gemenges gelbliche Flocken, 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 Flocken 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.

315. Auf ähnliche Weise wie der Schwefelwasserstoff verbindet sich auch der Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelmetallen. Man erhält eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit schwefelwasserstoffsauerm Ammoniak, wenn man zu 1 M. mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol $\frac{2}{5}$ M. Alkohol und $\frac{1}{4}$ M. Schwefelkohlenstoff setzt und, nachdem man die Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit schwefelwasserstoffsauerm 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 die Säure als ein öltiger Körper zu Boden, welcher sich sehr bald zerlegt. Erwärmt man die Kupferverbindung mit einer Kalilösung, so bildet sich Schwefelcyankalium und Schwefelkupfer, Cu S , woraus man zwar zu folgern berechtigt ist, daß die Säure aus Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff besteht; doch ist eine Untersuchung dieser Verbindung mit Bezug auf die Ansichten über die Zusammensetzung des Cyanwasserstoffs wünschenswerth, damit man mit mehr Bestimmtheit über die Art, wie dieser Körper zusammengesetzt ist, entscheiden kann.

Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelverbindungen.



Register

zum ersten Bande.

	Seite		Seite
A.			
Abdampfungsverfahren	1, 1. 43. 44	Aetherbildung durch	
Acetal	- 264	Fluorbor u. Chlorzink	- 254
Aconitsäure	1, 2. 149	Aetherbildung durch	
Acrolein	- 189	Schwefelsäure	1, 1. 255
Äpfelsäure	- 141	— Theorie ders.	- 247
— Destillationspro-		Aethercarbonamid	- 469
ducte ders.	- 143	Aetherin	- 195
Aesculinsäure	- 192	— u. Schwefel	- 285
Aethal	1, 1. 315. 1, 2. 189	Aetherkali	- 237
— säure	1, 1. 316	Aetherkampfersäure	- 223
Aether	- 237	Aetherkohlenensäure	- 210
— Darstellung	238. 247	Aetheroxalsäure	- 208
— Eigenschaften	- 237	Aetheroxamid	298. 467
— u. Chlor	- 293	Aetherphosphorsäure	- 211
Aether, aconitsaurer	- 217	Aetherschwefelkohlen-	
— äpfelsaurer	- 218	stoffsäure	- 235
— ameisensaurer	- 216	Aetherschwefelsäure	- 210
— — u. Chlor	- 298	Aetherschwefelwasser-	
— anissalpetersaurer	- 222	stoffsäure	- 228
— benzoësalpetersaurer	- 221	Aethertraubensäure	- 219
— brenschleimsaurer	- 222. 223	Aetherweinsäure	- 218
— citraconsaurer	- 217	Aethionsäure	- 233
— citronensaurer	- 217	Aldehyd, Darstellung	- 260
— cuminsaurer	- 385	— Eigenschaften	- 262
— fettsaurer	- 225	— -Harz,	- 265
— hippursaurer	- 220	— -Säure	- 264
— itaconsaurer	- 217	— e, zwei isomerische	- 263
— kampfersaurer	- 224	Alkohol	- 202
— — u. Chlor	- 299	— u. Brom, Chlor,	
— kohlenaurer	- 209	Jod	- 286
— korksaurer	- 225	— Temperatur beim	
— picrinsalpetersaur.	- 222	Verbrennen dess.	- 497
— schleimsaurer	- 222	Ameisensäure, Bildung	- 279
— simmtsalpetersaur.	- 222	— — — — —	1, 2. 137
— simmtsaurer	- 222	— — — — —	1, 1. 279
Aetherarten	- 205	— — — — —	1, 2. 138
		— — — — —	- 139
		Amide	1, 1. 465. 606
		Amilen	- 308

	Seite		Seite
Ammoniak, Darstellung des gasförmigen . . .	1, 1. 97	Baumöl	1, 2. 189
— Darstell. des tropfbar-flüssigen . . .	- 99	Benzamid	1, 1. 166
— Darstell. der Lösung im Wasser . . .	- 100	Benzhydramid	- 170
— Zusammensetzung . . .	- 98	Benzil	- 172
— u. Bittermandelöl . . .	- 170	— - Säure	- 172
— u. Jod	- 102	Benzin	- 148
Amygdalin	- 175	— u. Brom	- 175
— - Säure	- 177	— u. Chlor	- 173
Amylum	- 328	— - Kohlensäure (Benzoësäure)	- 156
Analyse (organische) . . .	-127-144	— - Schwefelsäure	- 151
Anilin	- 394	Benzoëäther	- 220
Anisöl	- 396	Benzoësäure	- 156
— Verhalten zu Chlor- u. Chlorwasserst.	- 397	—	1, 2. 193
— Verhalten zu rauchender Salpeters.	- 400	Benzoësalpetersäure	1, 1. 159
Anisoin	- 397	Benzoëschwefelsäure	- 157
Anisol	- 400	Benzoin	- 171
Anissäure	- 397	Benzoinamid	- 172
— Brom-	- 399	Benzoyl (Brom-)	- 165
— Chlor-	- 399	— (Chlor-)	- 165
Anissalpetersäure	- 398	— (Cyan-)	- 166
— — Brom-	- 399	— (Jod-)	- 165
— — Chlor-	- 399	— (Schwefel-)	- 165
Anthrazit	- 118	Bergamottöl	- 428
Anzünden und Auslösen, das	-499. 505	Bergtalg	- 420
Apfelsinenöl	-426. 427	Bernsteinäther	- 222
Apogucinsäure	- 344	Bernsteinsäure	1, 2. 182
Asche des Holzes	- 515	Bernsteinschwefelsäure	- 181
Asparamid	- 479	Bibenzamid (Benzimid)	1, 1. 167
— - Säure	- 479	Bimellithamid	- 476
Aspirator	- 494	Binitronaphtalid	- 406
Atmosphäre, Gew. der	- 489	Biphtalamid	- 411
Atom (Definition)	-17. 599	Bisuccinamid	- 478
Atome, Anzahl der — in chem. Verb.	-601. 603	Bittermandelöl	- 161
— Ausscheidung der —	- 606	— - Ameisensäure (Mandels.)	- 163
— Gruppierung der —	-604. 605	— - Schwefelsäure	- 163
— Umsetzung der —	- 571 ff.	Blasebalg	- 549
— Verhältnis der — zum Volumen	- 585	Blausäure	1, 2. 227
Atomgewichte	-592. 604	Bleichen	- 50
— Werth derselben	- 593	Bleichflüssigkeiten	- 96
Azobenzoyl	- 171	Boletsäure	- 191
B.			
Backkohle	1, 1. 519	Bor (Vorkommen und Darstellung)	1, 1. 113
Baldrianöl	- 381	— - Chlor	- 114
Baldriansäure	- 382	— - Fluor	- 115
Basis, Definition	-14. 581	— - Schwefel	- 114
		Borfluorwasserstoffsäure	1, 2. 234
		Borneen	1, 1. 361
		Borneocampher, fester	- 382
		— flüssiger	- 382
		Borneol	- 382
		Borsäure	1, 2. 107
		Braunstein, s. Mangansuperoxyd.	

	Seite		Seite
Braunstein, Darstellung des Sauerstoffs aus dems.	1, 1. 6. 9	Campholon	I, 1. 379
Brenner, die	- 529	Campholsäure	- 379
Brenzäpfelsäure	I, 2. 143	Camphron	- 380
Brenzaconitsäure	- 150	Caprinsäure	I, 2. 188
Brenzcatechusäure	- 181	Capronsäure	- 188
Brenzchinasäure	- 168	Caramel	- 337
Brenzcitronenäther	I, 1. 217	Carbobaenaid	- 154
Brenzgallussäure	I, 2. 176	Carbylsulphat	- 233
Brenzmekonsäure	- 165	Carrageens. Pflanzenschleim.	
Brenzschleimäther	I, 1. 300	Catechugerbsäure	I, 2. 179
Brenzschleimsäure	- 358	Catechusäure	- 180
Brenztraubensäure	I, 2. 160	Cedernöl	I, 1. 387
Brenzweinäther	I, 1. 219	Cedren	- 388
Brenzweinsäure	I, 2. 159	Ceten	- 315
Brom	I, 1. 89	Chelidonsäure	I, 2. 193
Bromätherid	- 284	Chinagerbsäure	- 179
Bromätherin	- 283	Chinaroth	- 179
Bromäthyl	- 227	Chinasäure	- 166
Bromal	- 290	Chinoyl	- 167
Bromanisol	- 397	Chlor, Darstellung des gasförmigen	I, 1. 75
Brombenzid	- 175	— Desinfection durch	- 80
Brombenzin	- 175	— Eigenschaften	- 74
Brombenzoesäure	- 161	— Entfärbung durch	- 80
Brombenzoyl	- 165	— u. Phosphor	- 84
Bromcyan	- 456	— u. Schwefel	- 81
Bromhydrat	- 90	— u. Selen	- 84
Bromkiesel	- 113	— u. Wasser	- 88
Bromoform (Bromformyl)	- 291	— u. Wasserstoffgas	- 79
Bromphenolsäure (Brom- phenissäure)	- 392	Chlorätheral	- 293
Bromsäure	I, 2. 102	Chlorätherid (Chloral- dehyden)	- 282
Bromwasserstoffäther, s. Bromäthyl.		Chlorätherin	- 281
Bromwasserstoffsäure	- 212	Chloral	- 288
Buttersäure	- 188	— hydrat	- 289
C.			
Caincasäure	I, 2. 192	Chlorätheroxalsäure	- 297
Camphen, Bromwasser- stoff-	I, 1. 422	Chloräthyl s. Salsäther.	
— Chlor-	- 423	Chlorbenzid	- 174
— Chlorwasserstoff-	- 422	Chlorbenzin	- 173
Campher	-376. 378	Chlorbenzoyl	-165. 299
— Borneo-, Sumatra-	- 382	Chlorbor	- 114
— Bildung aus Bal- drianöl, Salbeiöl	- 383	Chlorcyan, festes	- 455
Camphersäure	- 380	— flüssiges	- 455
Campherschwefelsäure	- 381	— gasförmiges	- 454
Camphilen	- 423	Chloressigsäure	-301 I, 2. 137
Campholen	- 379	Chlorindoptensäure	I, 1. 392
		— gechlorte	- 392
		Chlorkiesel	- 112
		Chlorkohlenoxydalkoholid	- 293
		Chlorkohlenoxydholz- alkoholid	- 305
		Chlorkohlenstoff, Drei- fach-	-297. 443
		— Einfach-	- 445

	Seite		Seite
Chlorkohlenstoff, Vier-		Cyanilsäure	I, 1. 465
fach	I, 1. 445	Cyansäure	- 459
— Zweifach-	- 444	— wasserhaltige	- 461
Chlornaphthalinsäure	- 412	Cyanursäure	- 463
Chloroocanthsäure	- 300	— unlösliche	- 473
Chloroform (Chlor-		Cyanwasserstoffäther	- 232
formyl)	- 291	— u. Chlor	- 295
— u. Chlor	- 303	Cyanwasserstoffsäure	I, 2. 227
Chlorphenessäure	- 392	— u. Cyanmetalle	- 236
Chlorphenissäure	- 391	Cylindergebläse	I, 1. 550
Chlorphenolsäure	- 391	Cymen	- 377
Chlorsäure	I, 2. 91	Cymenschwefelsäure	- 377
Chlorstickstoff	I, 1. 106		
Chlorvaleriansäure, erste		D.	
— zweite	- 314	Dämpfe (spec. Gewicht	
Chlorwasserstoffsäure	I, 2. 203	der.)	I, 1. 34
— Darstellung	-206. 209	Delphinsäure	I, 2. 188
— — in Fabriken	- 211	Destillation (Definition)	- 56
— Verunreinigung der	- 211	Detonationen chemischer	
Chlorwasserstoffessig-		Verbindungen	- 22
äther (Mesitylchlorid)	I, 1. 322	Dextrin	-332. 367
Chlorwasserstoffwall-		Diamant, Eigenschaften	- 115
rathäther	- 316	— Verbrennen dess.	- 121
Chrysen	- 419	Diastase	- 343
Cinnamein	- 183	Dinte	I, 2. 172
Citraconsäure	I, 2. 150	Dividivi	- 178
Citronenöl	- 426	Docht, der	I, 1. 508
— u. Chlorwasserstoff	I, 1. 427	Doppelsalz, Definition	- 551
Citronensäure, Anwen-		Dumasin	- 321
dung	I, 2. 149		
— Darstellung	- 146	E.	
— Eigenschaften	- 147	Eis, Krystallform dess.	I, 1. 42
— Zusammensetzung	- 148	Elayl	- 261
Coaks	I, 1. 117. 520	Elemiöl	- 429
Cocogninsäure	I, 2. 192	Ellagsäure	I, 2. 177
Colophen	I, 1. 424	Emulsin s. Synaptas.	
Contact	-25. 48. 260	Equisetsäure	- 143
Contactsubstanzen	-559 ff. 572	Esdragonöl	I, 1. 400
	574	Esdragonsäure	- 401
Copaivaharz	- 430	Essig, Prüfung dess.	I, 2. 136
Copaivaöl	- 428	Essigäther	I, 1. 215
Cubebenöl	- 428	— u. Chlor	- 298
Cumarin	- 395	Essigätherschwefelsäure	- 322
— u. Antimonsuper-		Essigalkohol	- 320
chlorid	- 396	— Darstellung	- 321
Cumarsäure	- 395	— Eigenschaften	- 322
Cumin	- 383	Essiggeist s. Essigalkohol.	
Cuminol	-377. 384	Essigsäure, Bildung	- 256
— Brom-, Chlor-	- 385		I, 2. 129. 131
Cuminsäure	- 384	Essigsäure, Darstellung	-132. 134
Cuminschwefelsäure	- 383	— Eigenschaften	- 135
Cyan	- 451	— Prüfung	- 136
Cyanäther	- 462		
Cyanbenzoyl	- 166		

	Seite
Essigsäure u. Chlor	I, 1. 301
Eachronsäure	-476.607
Eudiometer	481.482
Eupion	437

F.

Federhars, s. Kautschuck.	
Fenchelöl	I, 1. 396.400
Fettsäure	I, 2. 189
Feuerzeug	I, 1. 503
Firniss	I, 2. 188
Flamme	I, 1. 508
— das Licht einer	- 498
Flammenofen	- 544
Fluor	- 93
Fluorbor	-115. I, 2. 234
Fluorkiesel	-112. - 231
Fluorwasserstoffsäure	I, 2. 207
Fluospathsäure s. Fluorwasserstoffsäure.	
Formeln, chemische	I, 1. 17.607
Formomethylal	- 218
Fruchtzucker	- 338
— Erkennung durch Reagentien	- 367
Fumaramid	- 479
Fumarsäure	I, 2. 144
Fuseläther, essigsaurer	I, 1. 310
— chlorwasserstoffsäure	- 311
— jodwasserstoffsaurer	- 311
Fuselätherin	- 308
Fuselätherschwefelsäure	- 309
Fulelaldehyd	- 314
Fuselalkohol (Fuselöl)	- 309
— u. Chlor	- 311

G.

Gährung	I, 1. 368
Galeerenofen	I, 2. 12
Gallusgerbsäure	- 169
— Darstellung	- 170
— Eigenschaften	- 171
— Zusammensetzung	- 172
Gallussäure	-173.176
Gas, Definition	I, 1. 4
Gasarten, Bestimmung ihres spec. Gew.	I, 1. 32
— bei der Destillation des Holzes	- 513
— bei der Destillation der Steinkohlen	- 522

	Seite
Gasbehälter, Beschreibung dess.	I, 1. 7.10
— Verbrennen vor dems.	- 12
— für Leuchtgas	-525 ff.
Gebläse	- 548
— Wirkung dess.	- 554
Geblöseofen	- 546
Gerbsäuren, allg. Eigenschaften ders.	I, 2. 168
Vorkommen	-169.178
— der Tannen und Fichten	- 182
Gewicht, spec. der Dämpfe	I, 1. 34
— spec. der Gasarten	- 32
Glucinsäure	- 344
Glühlampe, die	- 264
Glycerin, Darstellung u. Eigenschaften	- 325
— Schwefelsäure	- 325
Graphit	- 118
Grubengas	-431.432
Gummi	- 332
— Erkennung dess. durch Reagentien	- 367
— -Traganth	- 352

H.

Harmonica, chemische	I, 1. 23
Harnstoff	- 470
Harze	- 430
Hefe	- 370
— Arten ders.	- 371
— Bildung ders.	- 370
— Gestalt ders.	- 370
— Vermehrung ders.	- 371
— Wirkung von Giften auf dies.	- 374
Helenen	- 388
Helenin	- 388
Hippursäure	- 168
— aus Benzoesäure	I, 2. 195
Holz, Destillation dess.	I, 1. 512
Holzäther	- 278
— u. Chlor	- 302
—, ameisensaurer	- 271
—, benzoësaurer	- 272
—, — u. Chlor	- 304
—, chlorwasserstoffsaurer	- 273
—, — u. Chlor	- 303

	Seite		Seite
Holzäther, cyanwasserstoffsaurer	I, 1. 274	Jodätherid	I, 1. 281
—, easigsaurer	- 271	Jodätherin	- 284
—, u. Chlor	- 304	Jodäthyl	- 227
—, fluorwasserstoffsaurer	- 273	Jodbenzoyl	- 165
—, jodwasserstoffsaurer	- 273	Jodcyan	- 457
—, korksaurer	- 272	Jodoform (Jodformyl)	- 292
—, oxalsaurer	- 270	Jodsäure	- 99
—, salpetersaurer	- 270	Jodwasserstoffäther, s. Jodäthyl.	
—, schleimsaurer	- 272	Jodwasserstoffsäure	I, 2. 213
—, schwefelsaurer	- 268	Isäthionsäure	I, 1. 234
—, schwefelwasserstoffsaurer	- 274	Itaconsäure	I, 2. 150
—, — u. Chlor	- 304		
—, der fettigen Säuren	- 272	K.	
Holzätherin	- 265	Katalysis, katalyt. Kraft	I, 1. 575
Holzätherkohlenensäure	- 270	Kautschin	- 442
Holzätheroxamid	- 467	Kautschuck	- 439
Holzätherschwefelsäure	- 269	— Destillationsproducte dess.	- 441
Holzätherschwefelkohlenstoffsäure	- 274	Kautschuckröhren, Anfertigung ders.	- 3
Holzätherschwefelwasserstoffsäure	- 274	Kienrufs	- 511
Holzäthertraubensäure	- 271	Kiesel, Darstellung	- 105
Holzätherweinsäure	- 271	— Eigenschaften	- 110
Holzalkohol (Holzgeist)	- 266	— Vorkommen	- 108
— Verbindungen dess.	- 267	— u. Brom	- 111
— u. Chlor	- 302	— u. Chlor	- 112
Holzfaser	- 330	— u. Fluor	- 112
Holzisäthionsäure	- 274	— u. Schwefel	- 111
Honigstein	I, 2. 124	Kieselfluorwasserstoffsäure	I, 2. 231
Honigsteinsäure, s. Mellichsäure.		Kieselsäure	- 104
Humin	I, 1. 355	Kinogerbsäure	- 181
Huminsäure	- 355	Kleesäure	- 116
Hydrat	I, 2. 4	Kleister	I, 1. 329
Hydrobenzamid	I, 1. 170. 607	Knallgas, Entzündung desselben	24. 503. 505
		Knallsäure	- 456
I.		Königswasser	I, 2. 212
Japonsäure	I, 2. 181	Körper. einfache (unzerlegte) Aufzählung ders.	I, 1. 1
Jdrialin	I, 1. 420	Körper einfache (unzerlegte) Definition der	I, 1. 4
Indigsäure, Bildung aus Spiroylsäure	I, 1. 394	Kohle, Absorptionsvermögen ders.	- 119
Inulin	334. 341	— Löslichkeit ders. in Gufs Eisen	- 11
— Erkennung dess. durch Reagentien	- 367	— Verbrennen ders. im Sauerstoff	- 120
Jod, Eigenschaften	- 90	Kohlenoxydgas	I, 2. 115. 127
— u. Chlor	- 92	— u. Chlor	- 117
— u. Phosphor	- 92	Kohlensäure, Darstellung der gasförmigen	- 110
— u. Schwefel	- 91		
— u. Stickstoff	- 108		

	Seite
Kohlensäure, Darstellung	
der flüssigen	I, 2. 112
— Eigenschaften	- 114. 115
— Zusammensetzung	I, 1. 122
Kohlenstickstoffsäure	I, 2. 195
Kohlenstoff, Bestimmung	
des Atomgewichts	I, 1. 593
— Eigenschaften	- 117
— reinsten, Krystallform	- 115
Kohlenstoffgas, spec. Gew.	- 122
Kohlenwasserstoffarten	- 201
Komensäure	I, 2. 164
Korksäure	- 185
Kramersäure	- 192
Krokonsäure	- 123
Krystall, Definition	I, 1. 53
Krystallform, in Bezug	
auf Atome	- 606
Krystallisiren gasförmiger Körper	- 52
Kümmelöl	- 429
— Römisch	- 377

L.

Lactucasäure	I, 2. 192
Lampen mit Spiritusgas	I, 1. 136
Leuchtgas aus Steinkohlen	
— aus Oel	- 523
— aus Oel	- 528
Licht, Flamme desselben	- 510
— Stärke dess., Methode	
sie zu bestimmen	- 537
Lichtmenge, Verhältniß	
zu den Kosten bei	
versch. Leuchtmaterial	- 539
Löthrohr	- 543
Luft atmosph., Beimengungen	- 491
— Geschwindigkeit der	
warmen	- 530
— Geschwindigkeit der	
aus einem Gebläse	
strömenden	- 555
— Zusammensetzung	
ders.	- 481
Luftballon	- 27
Luftzug, künstlicher	- 530
Lustgas	I, 2. 27

M.

Maleinsäure	I, 2. 143
Mandelsäure	I, 1. 163

	Seite
Mangan, Oxydationsstufen	
dess.	I, 1. 16
Mannit	- 348
Margaron	- 319
Materie, Theilbarkeit ders.	
— Vertheilung ders. im	
Raum	- 600
Mechloinsäure	I, 2. 192
Meiler	I, 1. 115
Mekonsäure	I, 2. 162
— Zusammensetzung	- 164
Melangallussäure	- 177
Melansäure	I, 1. 188
Mellithsäure	I, 2. 124
Mellon	I, 1. 454
Menthen	- 386
Mercaptan	- 230
Mesit	- 275
Mesiten	- 276
Mesitylchlorid	- 322
Mesitylen	- 320
Mesityloxyd	- 323
Metaceton	- 334
Metacinnamein	- 183
Metaellagsäure	I, 2. 178
Metapectinsäure	I, 1. 351
Methol	- 277
Methylal	- 280
Methylen s. Holzätherin.	
Milchsäure	- 345
— sublimirte	- 347
— Salze der	- 348
Milchzucker	- 341. 345
— Erkennung durch	
Reagentien	- 367
Moosstärke	- 334
Muffelöfen	- 542

N.

Naphta	I, 1. 434
Naphtalidbromid	- 407
Naphtalidbromür	- 407
Naphtalidchlorid	- 404
Naphtalidchlorür	- 404
Naphtalidhyperchlorür	- 405
Naphtalidhyperchlorid	- 406
Naphtalidsequichlorid	- 405
Naphtalin	- 401
— u. Chlor	- 403
— u. Salpetersäure	- 407. 607
Naphtalin u. Schwefel-	
säure	I, 1. 414

	Seite
Naphtalinchlorid	404
Naphtalinchlorür	400
Naphtalinsäure	410
Naphtalinschwefelsäure	445
Naphtalinunterschweifelsäure	415
Nigrinsäure	210
Nitranisid	400
Nitrobenzid	151
Nitronaphtalesinsäure	410
Nitronaphtalid	407
Nitrophenessäure	392
Nitrophtalinsäure	411
Nitrosalicyd	188
Nitroschwefelsäure	1, 2. 25

O.

Oele flüchtige, Gewinungsart	1, 1. 421
Oelgas	528
— Kohlenwasserstoffe desselben	317
Oellampen mit doppeltem Luftzug	535
Oelsüß	325
Oenanthäther	224
— u. Chlor	300
Orangenöl	426. 427
Organische Verbindungen, Analyse ders.	125
— Hypothese über ihre Zusammensetzung	191 f.
Ozaläther	207
— u. Chlor	297
Oxalsäure, Darstellung ders.	1, 2. 118
— Destillationsproducte ders.	120
— Hydrate ders.	119
— Vorkommen ders.	121
Oxamethan	1, 1. 467
Oxamid	466
Oxaminsäure	468
Oxyde	14. 16

P.

Paracyan	1, 1. 453
Paraffin	436
Paramid s. Bimellitramid.	
Pectin	349

Pectinsäure	1, 1. 350
Peruvin	163
Petroleum	434
Pfeffermünzöl	366
Pfefferöl	429
Pflanzenschleim	352
Phenol	369. 394
Phenolsalpetersäure	392
Phenolschwefelsäure	391
Phosphor, Anwendung des —	69
— Eigenschaften dess.	63. 64
— Gewinnung dess.	66
— u. Jodwasserstoff	1, 2. 215
— u. Schwefel	1, 1. 73
— u. Stickstoff	106
— Wasserstoffgas	70
Phosphorchlorid und -chlorür	85
Phosphorichte Säure	1, 2. 80
Phosphoroxyd	84. 87
Phosphorsäure	71
— Darstellung aus Phosphor	71
— aus den Knochen	71
— Hydrate ders.	73
— die drei isomeren Verbindungen ders.	75
— Para- und Pyro-	76
Photometer	1, 1. 538
Phtalinsäure	410
Pikrinsalpetersäure I. 1. 393. 1, 2. 195	
— Bildung aus Cumarin	1, 1. 386
— Bildung aus Indigo	394
Platinfeuerzeng	503
Polarisationsapparat	360
— Anwendung dess.	362
— Beschreibung dess.	360
Proportionen, Gesetz der bestimmten	561
Pseudoessigsäure	1, 2. 162
Pyren	1, 1. 419
Pyrophore	501
Paranaphtalin	417
— u. Chlor	418
— u. Salpetersäure	416

Q.

Quarz	1, 2. 105
Quecksilberoxyd, Zersetzung dess.	1, 1. 2

	Seite
Quecksilberoxyd, Zusammensetzung dess.	I, 1. 4
Quirinusöl	- 438
Quittenschleim	- 352

R.

Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoffgas	I, 1. 36
— — durch Wasserstoffsuperoxyd	- 49
Regulator, trockner	- 553
— Wasser-	- 553
Rhodizonsäure	I, 2. 122
Rohrzucker	I, 1. 335
— Atomgewicht dess.	- 359
— Baryt	- 336
— Bleioxyd	- 336
— Chlornatrium	- 335
— Erkennung durch Reagentien	- 367
Römisch-Kümmelöl	- 377
Rösten, Oefen zum	- 540
Rubinsäure	I, 2. 181

S.

Sadebaumöl	I, 1. 429
Säuren, Definition	I, 1. 581
— diluirte	I, 2. 196
— organische	- 3
— Sättigungscapacität ders.	- 3
— Sauerstoff-	- 2
— — mit einfachem Radical	- 2. 5
— — mit zusammenges. Radical	- 129
— Wasserstoff-	- 202
Salep s. Pflanzenschleim.	
Salicylsäure s. Spiroyls.	
Salpeteräther	I, 1. 213
Salpetersäure, Anwendung ders.	I, 2. 17
— Darstellung ders.	- 8. 10 f.
— — in Fabriken	- 12. 15
— Eigenschaften ders.	- 6 f.
— rauchende (salpetrichtersäure)	- 21
— Verunreinigung ders.	- 16
— Zusammensetz. ders.	- 29
Salpetrichte Säure	- 17
— Salze ders.	- 19

	Seite
Salpetrichte Säure, schwefelsäure	I, 2. 39. 46
— Zusammensetz. ders.	- 30
Salzäther, leichter	I, 1. 227
Salze, Definition ders.	- 581
— Zusammensetz. ders.	- 589. 591
Salzsäure	I, 2. 203
Sandkoble	I, 1. 518
Sauerstoffgas, Darstellung dess. aus Quecksilberoxyd	- 2
— — im Großen aus Braunstein	- 6. 9
— chem. Eigenschaften dess.	- 11
— physic. Eigenschaften dess.	- 5
— Verbindung dess. mit einfach. Körpern	- 14
— Verbrennungsproceß in dem —	- 12
Scheidewasser	I, 2. 17
Schleimsäure	I, 1. 357
Schwammsäure	I, 2. 192
Schwefel, Destillation dess.	I, 1. 55
— Dimorphie dess.	- 52—54
— Eigenschaften dess.	- 49
— Gewinnung dess.	- 60
— präcipitirter	- 58
— u. Benzoyl	- 166
— u. Chlor	- 82
— u. Stickstoff.	- 104
Schwefeläthyl, Einfach-	- 228
— Zweifach-	- 228
— schweflichtsaures	- 231
— -Schwefelsäure, Zweifach-	- 231
— u. Chlor	- 297
Schwefelblumen, Darstellung im Gr.	I, 2. 57
Schwefelcyanwasserstoffsäure	- 237
Schwefelessigsäure	- 137
Schwefelkohlenstoff	I, 1. 446
— u. Chlor	- 450. I, 2. 237
Schwefelsäure, concentrirte	- 44
— Darstellung	- 36
— destillirte	- 45
— englische	- 33
— — Darstellung im Kleinen	- 37
— — — im Großen	- 40

	Seite		Seite
chwefelsäure, englische, Darstell. aus Schwefel u. Salpeter	40	Spirätsäure, Brom-, Chlor- und Jod-	I, 1. 167
— — — aus Schwefel- kiesen	43	— u. Salpetersäure	369
— Hydrate der —	32	Spiritus muriatico-aethe- reus	290
— Kochpunkt der was- serhaltigen	35	Spiritus nitrico-aethereus	215
— Nordhäuser	31	Spirituslampen mit dop- peltem Luftzug	532
— rauchende	32	Spiroylsäure	186. 394f.
— spec. Gew. der was- serhaltigen	34	Stärke	32
— wasserfreie	31	Stärkezucker	339
— Zersetzung derselb. durch Metalle und organ. Verbindung	47	— -Chlornatrium	342
Schwefelsäurekammern I, 2. 40. 46		— Erkennung durch Reagentien	36.
Schwefelsäure	I, 1. 60. I, 2. 200	Stearon	319
Schwefelwasserstoff- äther s. Schwefeläthyl.		Steinkohle, Destillation ders.	51-
Schwefelwasserstoffsäure I, 2. 220		Steinöl	434
— u. Cyan	242	Sternanisöl	396
— -hydrat	223	Stickstoff, Darstellung	93
— tropfbar-flüssige	225	— Eigenschaften	95
— u. Schwefelkohlenstoff	237	— u. Chlor	106
Schwefelwasserstoff- schwefelätherin	I, 1. 285	— u. Jod	108
Schweflichte Säure, Bil- dung ders.	I, 2. 48	— u. Phosphor	105
— Bleichen durch	50. 51	— u. Sauerstoff	95
— Darstellung der flüs- sigen	49	— u. Schwefel	104
— — der wässrigen Lösung	I, 2. 51. 52.	Stickstoffbenzid	152
— Temperaturernie- drigung durch dies.	50	Stickstoffgehalt einer or- gan. Verbindung, Be- stimmung dess.	143
— u. Chlor	54	Stickstoffoxyd	I, 2. 22. 36
— u. Schwefelsäure	54	Stickstoffoxyd, Verbind. dess. mit Salzen	I, 2. 24
Selen, physic. u. chem. Eigenschaften	I, 1. 61	— Zusammensetzung dess.	25
— Gewinnung dess.	63	Stickstoffoxydul	26
— u. Chlor.	84	— Zusammensetzung dess.	28
Selenichte Säure	I, 2. 65	Styraxöl	I, 1. 177
Selensäure, Darstellung	66. 67	Styracin	178
— Eigenschaften	68	Suberon	I, 2. 186
Selenoxyd	70	Suboxyde	I, 1. 14
Selenwasserstoffäther	I, 1. 232	Succinon	I, 2. 184
Selenwasserstoffsäure	I, 2. 227	Sulphäthylschwefelsäure	I, 1. 231
Sicherheitslampe, die	I, 1. 507	Sulphamid	I, 2. 35
Silvinsäure	430	Sulphobenzid	I, 1. 150. 606
Sinterkohle	518	Sulphoform	293
Sinumbalampen	535	Sulphoglutinsäure	416
Spirätsäure	185	Sulphonaphthalid	416
		Sulphonaphthalin	416
		Sumach	I, 2. 170. 171
		Superoxyde	I, 1. 14
		Synaptas	176

	Seite
T.	
Tanningensäure	1,2. 180
Tartralsäure	- 155
Tartrelsäure	- 156
Tellurwasserstoffäther	1,1. 232
Temperatur der Hohöfen	- 498
— des schmelzenden	
Platins	- 497
Tereben	- 423
— Brom-	- 424
— Chlor-	- 424
Terpenthinöl	- 421. 425
— u. Brom-, Chlor-,	
Jodwasserstoff	- 422
— hydrat	- 426
Terpenthinsäure	- 430
Theorie, atomistische	- 598
Thiomelansäure	- 197
Tiegelöfen	- 540
Traubensäure	1,2. 157
— Destillationspro-	
ducte ders.	- 159
Traubenzucker	1,1. 339
Trinitronaphthalid	- 409
Typen	- 306

U.

Ueberchlorsäure	1,2. 89
Ueberjodsäure	- 98
Ueberschwefelcyanwas-	
serstoffsäure	- 240
Ulmin	1,1. 354
Ulmensäure	- 354
Unterchlorichte Säure	1,2. 92
Unterphosphorichte	
Säure	- 82
Unterschwefelsäure	- 56
Unterschweflichte Säure	- 58
Unterschweflichtsaure	
Schwefelsäure	- 57
Urethan	- 469
Urinsäure s. Hippursäure.	

V.

Valeriansäure	1,1. 312. 382
Valerol	- 381
Valeron	- 313

	Seite
Valonia	1,2. 178
Verbindungen, chemische,	
Berechnung einer	
aus einer andern	1,2. 588
— — bestimmtes Ver-	
hältniß ders.	- 581
— — Bildung ders.	1. 1. 558f.
	571. 575
— — Charactere einer —	- 578
— — Classen ders.	- 578
— der Körper dem	
Gewichte nach	- 585
— der Körper dem	
Maasse nach	- 582
— — 1., 2., 3. Ordnung	- 580
— — 4. Ordnung	- 581
— — Zerlegung ders.	- 570
Verbrennung des Dia-	
mants	- 121
— im Sauerstoffgase	
vordem Gasbehälter	- 12
Verbrennungsapparat für	
Analysen organ. Körp.	- 127
Verkohlung des Holzes	- 515
Verwandtschaftskraft,	
chemische	- 4. 558
— — Maafs ders.	- 562. 566. 569
Vogelsäure s. Traubensäure.	

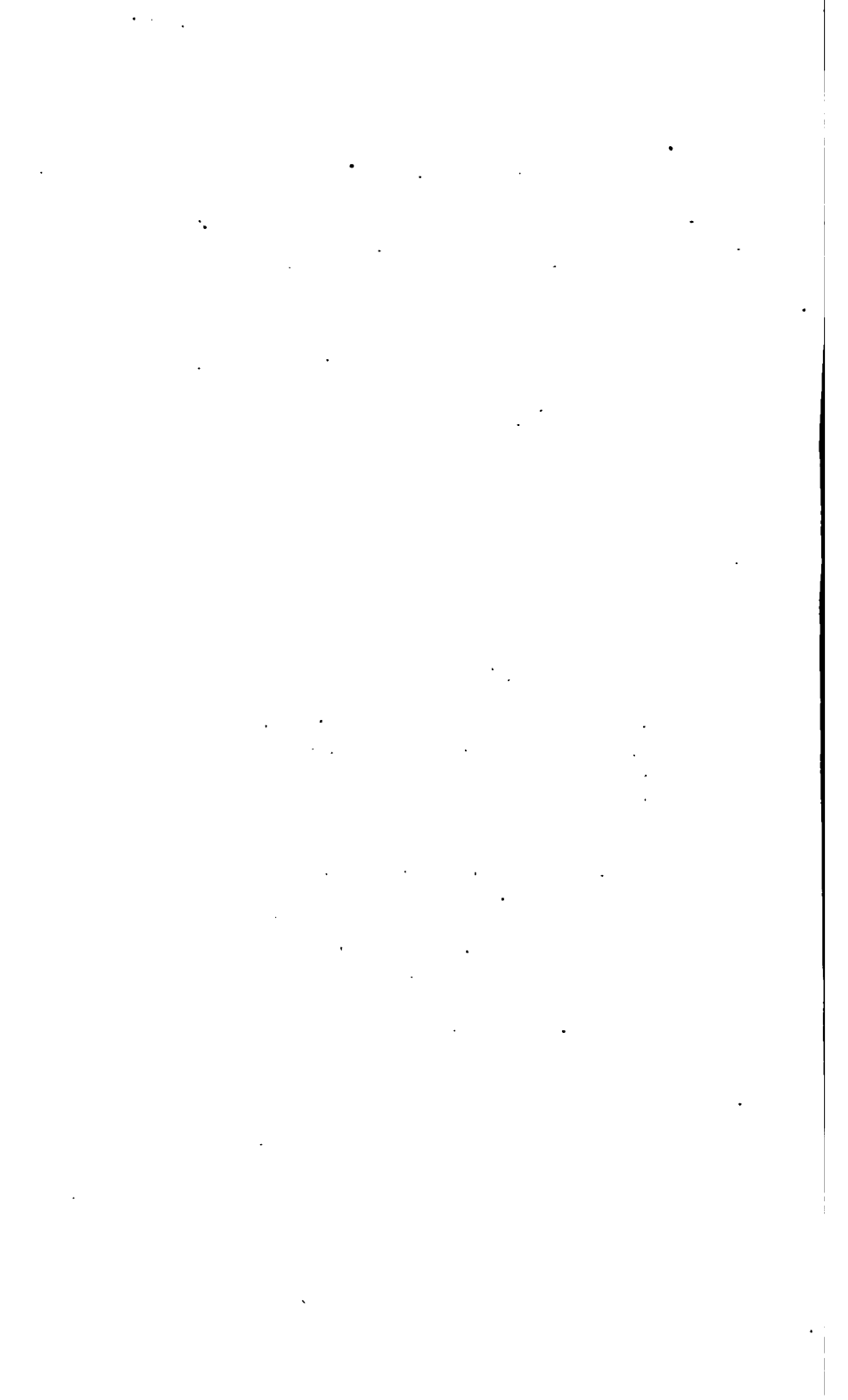
W.

Wachholderbeeröl	1,1. 429
Wärme bei chem. Ver-	
bindungen	- 566
— bei Verbrennungs-	
processen	- 493f.
Wärmeeinheiten, ato-	
mistische	- 568
Wahlverwandtschaft,	
doppelte	- 576
Wallrathätherin	- 315
Wallrathätherschwefel-	
säure	- 316
Wallrathalkohol	- 315
Wasser, Absorptions-	
vermögen dess.	- 43
— Darstellung dess. aus	
den elem. Bestandth.	- 38
— Eigenschaften dess.	- 39
— Kochpunkt dess.	- 42
— Verhalten gegen	
Säuren	1,2. 4

	Seite		Seite
Wasser, Zersetzung dess. durch glühendes Eisen	I, 1. 37	X	
Wasserstoff, Darstellung dess.	- 18. 32	Xanthogensäure s. Aether- schwefelkohlenstoffsäure.	
— Eigenschaften dess.	- 20. 26	Xylit	I, 1. 275
— Entzündung dess.	- 25	Xylitnaphta	- 275. 276
— Reduction der Metalloxyde durch dass.	- 35	Xylitöl und -harz	- 275. 276. 324
— Temperatur beim Verbrennen dess.	- 496	Xyloidin	- 330
— Verbindung dess. mit einfachen Körpern	- 28	Z	
Wasserstoffsperoxyd, Darstellung	- 45	Zimmtöl	I, 1. 182
— Eigenschaften	- 47	Zimmtsäure	- 179
— Zersetz. durch Contactsubst.	- 48	Zimmtsälpetersäure	- 190
Weinalkohol	- 202	Zucker, zerfließlicher	- 337
Weinöl, schweres	- 199	Zuckerarten, Bestimmung des Atomgewichts ders.	- 359
— süßes	- 201	— Einwirkung der Säuren auf die —	- 353
Weinsäure	I, 2. 151	— Erkennung ders. durch polarisirtes Licht	- 360
— Destillationsproducte ders.	- 159	— Erkennung durch Reagentien	- 367
— Eigenschaften ders.	- 152	— Gährungsfähigkeit ders.	- 369
— wasserfreie	- 156	— Unterscheidung ders.	- 367
— Zusammensetzung ders.	- 153	Zuckersäure	- 356
Windmesser	I, 1. 555	Zuckerschwefelsäure	- 342

Druckfehler.

- 1, 1. S. 17. Z. 4. v. u. lies $\ddot{M}n$ statt $\ddot{M}n$.
- - 49. in der Margin. l. Wasserstoffsperoxyds st. \overline{W} asserstoffs.
- - 83. Z. 8. v. u. l. Schwefel st. Chlor und Chlor st. Schwefel.
- - 104. - 12. v. o. l. Schwefelstickstoff st. Chlorstickstoff.
- - 113. in d. zweiten Margan. l. Kieselmetalle st. Brommetalle.
- - 113. Z. 14. v. u. l. Natrium st. Natron.
- - 140. - 2. v. o. ist hinter man „das eine Ende“ einzuschalten.
- - 141. - 13. v. o. l. chlorsaure st. kohlen-saure Kali.
- - 155. - 2. v. u. l. $1Cu1O$ st. $1Ca1O$.
- - 156. - 18. v. o. ist vor Salpetersäure „verdünnte“ einzuschalten.
- - 167. - 3. v. u. l. — \overline{W} asser st. = \overline{W} asser.
- - 173. - 11. v. o. ist Oxalobenzid zu streichen.
- - 173. - 13. v. u. l. Chlorbensins st. Bensins.
- - 190. - 17. v. u. l. Sauerstoff st. Stickstoff.
- - 191. - 3. v. o. l. benzoëschwefels. st. benzoësalpeters.
- - 214. - 14. v. o. ist hinter Theilen „ \overline{W} asser“ einzuschalten.
- - 218. - 5. v. u. l. Sättigen st. Substanzen.
- - 290. - 13. v. o. l. 48 Th. höchst rectificirtem \overline{W} eingeist vermischt st. 48 Th. \overline{W} assers verdünnt.
- - 312. - 8. v. u. ist vor Oel „altem“ einzuschalten.
- - 364. - 10. v. u. l. jener st. jeder.
- - 373. in die Margin. ist hinter Zellwand einzuschalten: vermehrt sich.
- - 446. Z. 18. v. o. l. der letztere st. die letzteren.
- I, 2. - 104 - 19. v. o. l. $\dot{C}o$ st. $\dot{G}o$.
- - 142. ist die Margin. „bildet sich u. s. w.“ zu löschen.
- - 240. Z. 6. v. u. ist H^2 hinter Pb $\frac{+}{-}$ zu löschen.





~~YC 21914~~

YC 21915



AD28
M58
v.1
237420
Mitscherlich

270
/ 52

