Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition / bearbeitet von C.G. Lehmann.

Contributors

Lehmann, Karl Gotthelf, 1812-1863.
Royal College of Physicians of Edinburgh

Publication/Creation

Leipzig : Renger, 1846.

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/mugps5dc

Provider

Royal College of Physicians Edinburgh

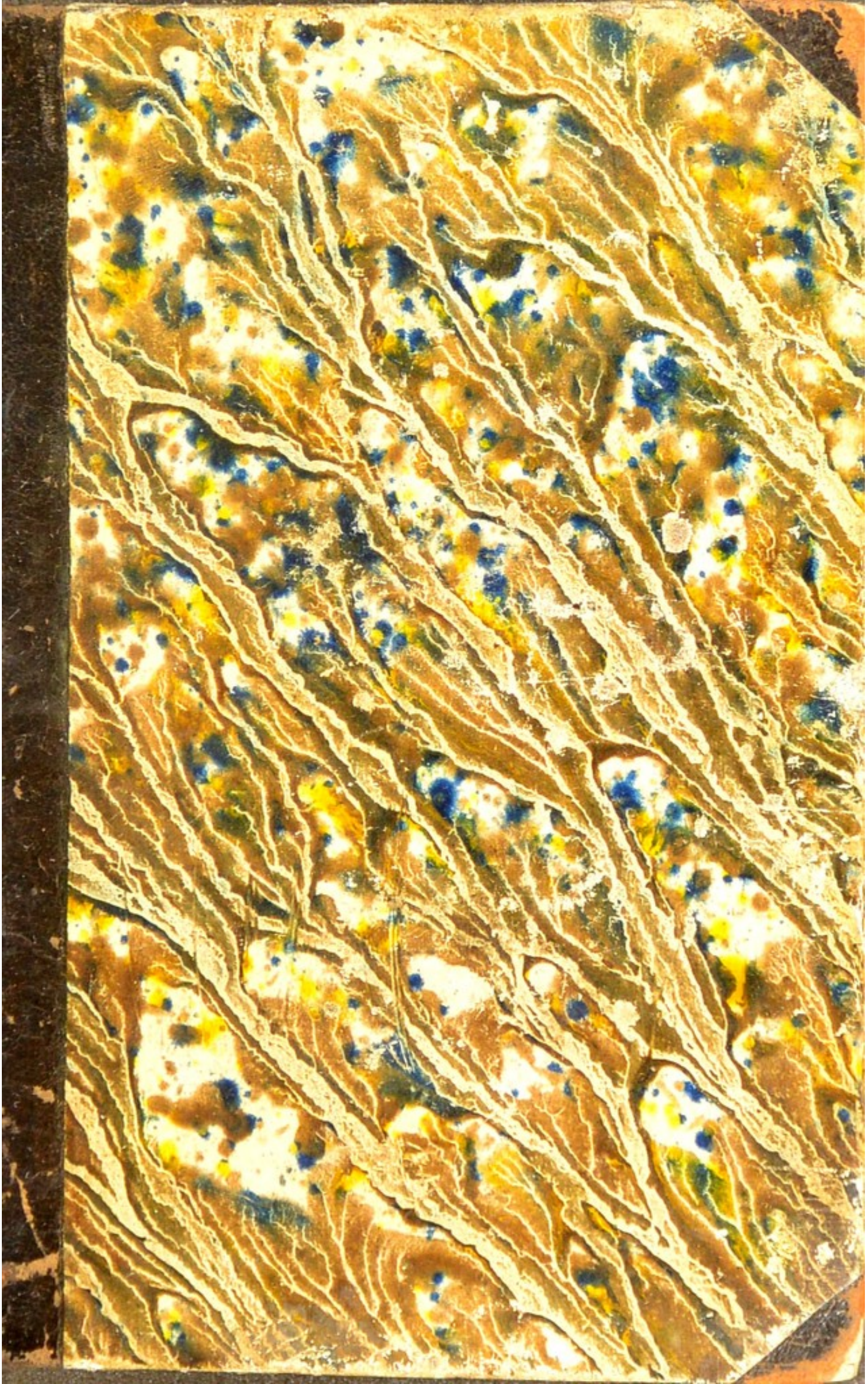
License and attribution

This material has been provided by This material has been provided by the Royal College of Physicians of Edinburgh. The original may be consulted at the Royal College of Physicians of Edinburgh. where the originals may be consulted.
This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.

wellcome collection

Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
https://wellcomecollection.org



3/6

L

Le 1.38

R33073

Vollständiges

Taschenbuch

der

theoretischen Chemie.

Digitized by the Internet Archive
in 2015

https://archive.org/details/b21995357

Vollständiges

Taschenbuch

der

theoretischen Chemie

zur

schnellen Uebersicht und leichten Repetition

bearbeitet

von

Prof. Dr. *C. G. Lehmann.*

Dritte wesentlich verbesserte und vermehrte Auflage.

Leipzig,
Renger'sche Buchhandlung.

1846.

Vorwort zur ersten Auflage.

Bereits seit einigen Jahren damit beschäftigt, Vorträge über Chemie zu halten, und mit diesen häufig Repetitionen zu verknüpfen, ward der Verfasser von einigen Freunden, so wie vom Herrn Verleger veranlasst, einen Abriss der Chemie insbesondere zum Behufe des Repetirens zu schreiben, in der Weise, wie das Taschenbuch für Anatomie zu gleichem Zwecke von Prof. Dr. Bock bearbeitet ist. Die Tendenz vorliegenden Werkchens kann und soll daher keine andere sein, als die, dem Studirenden die Repetition in der Chemie zu erleichtern, ohne deshalb der wissenschaftlichen Betrachtung derselben Eintrag zu thun. Demnach ging das Streben des Verfassers bei Abfassung dieses Taschenbuchs zunächst dahin, ähnliche Körper, ähnliche Erscheinungen und Thatsachen möglichst zusammenzustellen, theils um Unterschiede zwischen ähnlichen Erfahrungen um so mehr hervorzuheben, theils um so den Anfänger von selbst auf allgemeine Sätze und Regeln hinzuleiten. Gerade das Generelle ist es, was nach des Verfassers Erfahrungen von dem Anfänger häufig in der Chemie vermisst wird, und ihm das Studium dieser Disciplin mehr als blosse Gedächtnisssache erscheinen lässt. Die Anordnung der einzelnen abgehandelten Gegenstände macht

dagegen nicht auf eine systematische Zusammenstellung Anspruch, da eine systematische Behandlung naturwissenschaftlicher Disciplinen für den Anfänger meist nicht eine logische ist; sondern die hier gegebene Aufeinanderfolge der einzelnen Gegenstände ist eine solche, wie sie der Verfasser für den Anfänger am passendsten zum Verständniss und zur Erlernung der Chemie gefunden zu haben glaubt. Da nach der ganzen Tendenz dieses Werkchens vorausgesetzt werden durfte, dass der Studirende bereits Vorträgen über Chemie, die natürlich nicht ohne Experimente gedacht werden können, beigewohnt und demnach schon einige Kenntniss der in der Chemie am häufigsten vorkommenden Apparate und Versuche erlangt habe, so konnte nicht nur die genauere Beschreibung der chemischen Apparate und Experimente übergangen werden, sondern es durfte auch erlaubt scheinen, dem Ganzen zugleich die Grundzüge der analytischen Chemie, gleichsam anmerkungsweise, einzuverweben. Bei der Kürze dieses Abrisses hofft der Verfasser jedoch nichts Wesentliches übergangen zu haben, was zur allgemeinen Kenntniss der Chemie und ihrer Principien beitragen könnte. Ist es dem Verfasser gelungen, dem Anfänger wenigstens einige Erleichterung beim Studium der Chemie gegeben zu haben, so ist der Zweck dieses Werkchens erreicht.

Im Januar 1840.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Innerhalb zweier Jahre hat dieses Werkchen so viel Anerkennung gefunden, dass bereits eine zweite Auflage desselben nothwendig wurde. Nothwendig war dieselbe aber auch deshalb geworden, weil schon in diesen 2 Jahren die Wissenschaft sich wieder so vermehrt und erweitert hatte, dass selbst ganze Kapitel umgearbeitet oder ganz neue eingeschaltet werden mussten. Dies gilt natürlich besonders von der organischen Chemie. Rücksichtlich der anorganischen Chemie hat der Verf. ausser den eingeflochtenen, neuen Thatsachen wenig Veränderungen vorgenommen. Das Uran hat seine Stelle hinter der Eisengruppe erhalten, wo es unstreitig richtiger steht, als zwischen Wismuth und Kupfer. Wissenschaftlich genommen hätten wir noch mehr analoge Körper, so wie Chlor, Brom, Jod und einige andere zusammen abhandeln müssen, allein wir unterliessen es auch in dieser zweiten Auflage, Triaden, z. B. Wolfram, Vanadin, Molybdän u. dergl. zusammenzustellen, weil es uns schien, als ob eine Zusammenstellung von in ihren physischen Eigenschaften nicht höchst ähnlichen Körpern mehr verwirren müsse als das Studium erleichtern könne.

Wir haben ferner der anorganischen Chemie den grössten Theil der genauer untersuchten und auf eine

chemische Formel gebrachten Fossilien mit eingeflochten, so dass sich nach dem beigefügten Register die Zusammensetzung der meisten Fossilien im Texte auffinden lässt. Man darf sich nicht schmeicheln, ein Fossil zu kennen, wenn nicht seine chemische Constitution bekannt ist; wie wenig findet man aber auch jetzt noch die chemische Constitution der Fossilien in so vielen Lehrbüchern der Oryktognosie berücksichtigt?

Dieses Büchlein soll zur Erleichterung des Studiums der Chemie geschrieben sein, und doch vermisst man die bekannteste Regel der Mnemonik, nämlich die Anfertigung von Tabellen aller Art. Diese Anfertigung von Tabellen muss aber nach des Verf.'s Ansicht dem Schüler überlassen bleiben. Eine Tabelle bringt nicht den halben Nutzen, wenn sie der Lernende nicht selbst angefertigt hat. Uebrigens muss der Lehrer dem Schüler immer noch etwas zu thun, zu denken übrig lassen. Der Geist einer Wissenschaft lässt sich dem Schüler nicht einprägen und eintrichtern; nur durch eignes Denken, nicht durch Lernen kann der Schüler zur Erkenntniss des Geistes einer Wissenschaft gelangen. Verf. wünscht daher nicht eine Eselsbrücke für das Examen geschrieben zu haben; sondern er bemühte sich, dem denkenden Schüler aus Einzelnem den Geist selbst errathen und erkennen zu lassen. Das Büchlein soll aber ebensowenig zum Selbststudium dienen, wie man ähnliche Producte oft marktschreierisch anpreist. Wer aus diesem Buche Chemie, ohne Vorträge über Experimentalchemie gehört zu haben, lernen will, der lege es nur wieder aus den Händen; Chemie kann ebensowenig als irgend eine andere Naturwissenschaft aus Büchern allein gelernt werden. Niemand darf sich schmeicheln, von Chemie etwas zu verstehen, der nicht eigenhändig chemische Experimente angestellt hat. Für den Tech-

niker versteht sich dies von selbst; aber auch für den Arzt gilt ein Gleiches; ohne Chemie praktisch getrieben zu haben, kann er die neuere Physiologie nicht verstehen, ja kann er selbst pathologische Werke, z. B. Rayer „über Nierenkrankheiten“, Müller „über Geschwülste“, nicht mit Nutzen studiren, und wird demnach die Medicin selbst nur wenig fördern können. Darum hat der Verf. es auch nicht für nothwendig erachtet, chemische Manipulationen zu berücksichtigen und Abbildungen von chemischen Apparaten beizufügen; beide lernt man nur durch die Praxis, nicht aus Büchern.

Die Namen der Autoren sind nur bei besondern Theorien oder noch nicht recht controlirten Beobachtungen beigefügt worden; auf Literatur kann natürlich in einem Taschenbuche keine Rücksicht genommen werden. Deshalb sind auch mehrere neue, aber noch nicht hinlänglich bestätigte Beobachtungen von geringerer Wichtigkeit nicht mit in Erwähnung gebracht worden.

Der Druck ist in dieser zweiten Auflage weit compresser, als in der ersten, damit sich bei der Vermehrung des Inhalts das Volumen des Taschenbuchs nicht zu sehr vermehre.

Möchte diese zweite Auflage des Beifalls würdiger sein, dessen die erste sich bei Lehrern der Chemie und Lernenden zu erfreuen hatte.

Im Juni 1842.

Vorwort zur dritten Auflage.

In den letzten Jahren ist die Chemie wiederum durch eine solche Menge von Thatsachen bereichert worden, dass diese dritte Auflage vorliegenden Werkchens in materieller Hinsicht bedeutend erweitert, in formeller Hinsicht aber auch theilweise verändert werden musste. Der Verf. hat sich übrigens bestrebt, dem ursprünglichen Plane des Werks in jeder Beziehung treu zu bleiben, und wünscht daher nur, dass dem Werkchen auch unter dieser veränderten Gestalt der bisherige Beifall erhalten werde.

Im Januar 1846.

Inhalt.

Anorganische Chemie.

	Seite
Allgemeine Chemie	1
Chemische Verwandtschaften	2
Stöchiometrie	4
Mischungsgewichte	6
Atomistische Theorie	9
Volumentheorie	12
Isomorphismus	16
Electrochemische Theorie	17
Anorganische Chemie	22
Allgemeine Betrachtungen über nichtmetallische Elemente	22
Sauerstoff	25
Verbrennung	26
Säure, Base, Salz	31
Ozon	32
Wasserstoff	33
Kohlenstoff	35
Stickstoff	39
Chlor, Brom, Jod	43
Fluor	51

Seite
Schwefel, Selen 52
Phosphor, Arsen 61
Bor, Kiesel 70
Allgemeine Betrachtungen über die Metalle und ihre Verbindungen 74
Eintheilung der Metalle 89
Kalium, Natrium, Lithium 92
Ammonium, Ammoniak, Amid 103
Baryum, Strontium, Calcium 108
Magnesium 115
Aluminium 120
Beryllium 124
Zirkonium 125
Yttrium, Erbium, Terbium 126
Thorium 128
Lanthanium, Didymium 129
Cerium 130
Mangan 131
Eisen 135
Kobalt, Nickel 146
Uran 149
Zink, Kadmium 151
Blei 155
Wismuth 160
Kupfer 162
Quecksilber 169
Silber 175
Palladium 180
Platin 181
Rhodium 184
Iridium 185
Ruthenium 187
Osmium 187
Gold 189
Zinn 192
Spiessglanz 196
Tellur 204
Titan 206
Tantal, Niobium 207
Wolfram 209
Molybdän 210
Vanadin 212
Chrom 213

Seite

Organische Chemie 218
Eigenschaften organischer Körper 218
Analyse organischer Körper 222
Organische Säuren 225
Essigsäure 228
Ameisensäure 230
Milchsäure 231
Sauerkleesäure 232
Weinsäure 234
Traubensäure 237
Citronensäure 237
Aepfelsäure 238
Mekonsäure 240
Usninsäure 241
Lecanorsäure 241
Chrysophansäure 241
Chinasäure 242
Gerbsäuren 243
Pectin 245
Bernsteinsäure 246
Benzoësäure 247
Hernbenzoësäure 248
Harnsäure 249
Lithofellinsäure 249
Bilin 250
Organische Basen 251
Alkaloide des Opiums 353
Alkaloide von Strychnos 254
Alkaloide der Chinarinde 254
Alkaloide von Veratrum 256
Solanin 256
Emetin 256
Flüchtige Alkaloide 257
Nicotin 257
Indifferente Stoffe 258
Zucker 258
Gummi 261
Stärkmehl 262
Pflanzenfaserstoff 264
Protëinverbindungen 266
Fette 273
Fette Oele des Pflanzenreichs 274

Seite
Wachs 276
Thierische Fette 276
Aetherische Oele 280
Harze 289
Flüssige Harze, Balsame 291
Harte Harze 293
Schleimharze 296
Caoutchouk 298
Extractivstoffe 299
Farbstoffe 301
Rothe Farbstoffe 302
Gelbe Farbstoffe 308
Grüne Farbstoffe 310
Blaue Farbstoffe 310
Indifferente, krystallisirbare Stoffe 315

Zersetzungsproducte organischer Körper 325

Zersetzung organischer Körper durch atmosphärische Einflüsse 328
Weinige Gährung 329
Schleimige Gährung 335
Milchgährung 335
Buttersäuregährung 337
Essigsäuregährung 338
Verwesung, Fäulniss, Vermoderung 340
Bekannte Producte freiwilliger Zersetzung 346
Zersetzung organischer Körper durch Wärme 350
Destillationsproducte organischer Säuren 352
— — — der Pflanzenalkaloide 353
— — — der Fette 354
— — — der Harze 354
— — — des Holzes 356
Holzsäure 357
Theer 358
Kohle 366
Unvollkommne Verbrennung organischer Körper . . . 370
Zersetzung organischer Körper durch chemische Agentien 373
Zusammmengesetzte Radicale 373
Einwirkung von Chlor auf organische Körper 374
Einwirkung von Säuren auf organische Körper . . . 376
Cyan 379
Chlorcyan 393

Seite
Rhodan 393
Xanthan 395
Rubean 395
Flavean 396
Uren 396
Mellan 396
Oxalyl 398
Aceton, Oenyl 399
Metaceton 400
Kakodyl 401
Benzin 403
Salicyl 407
Cinnamyl 408
Aethyl 409
Theorie der Aetherbildung 421
Aethionsäure und Isäthionsäure 423
Aetherol, Aetherin, Weinöle 424
Acetyl 425
Methyl 427
Amyl 429
Formyl 429
Chinon 430

Zersetzungsproducte organischer Körper von unbestimmten Radicalen . . . 432

Zersetzung organischer Körper durch erhöhte Temperatur und Wasser 432
Zersetzung organischer Körper durch Chlor und Wasser 435
Chlor und Protëin 435
Chlor und Haematin 436
Chlor und Glutin 436
Chlor und Indigblau 436
Chlor und Aethyloxyd 439
Chlor und Essigsäure 440
Zersetzungsproducte organischer Körper durch Salpetersäure 440
Zuckersäure 441
Schleimsäure 441
Camphersäure 442
Korksäure 442
Terpenthinsäure 443

Seite

Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure 443
Zersetzungsproducte des Anisöls, Esdragonöls und Kümmelöls durch Salpetersäure 448
Zersetzungsproducte des Indigos durch Salpetersäure . 449
Zersetzung eiweissartiger Körper durch Salpetersäure 450
Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper 451
Zersetzungsproducte des Narkotins durch Schwefelsäure 454
Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf organische Körper 455
Zersetzung des Bilins durch Salzsäure 456
Zersetzungen organischer Körper durch starke Basen 458
Verseifung der Fette und ihre Producte 458
Glycerin 461
Acrolein 462
Nicht flüchtige Fettsäuren 463
Flüchtige Fettsäuren 467
Zersetzung der Pflanzenbasen durch Kalihydrat . . . 470
Zersetzung des Protëins durch kaustische Alkalien . . 470
Zersetzung des Leims durch kaustische Alkalien . . . 471
Zersetzung des Bilins durch fixe Alkalien 472
Zersetzung des Indigblaus durch Aetzkali 472

Allgemeine Chemie.

Chemie ist die Lehre von den Kräften und Gesetzen, nach welchen durchaus gleichartige Körper in ungleichartige zerlegt, und aus diesen wieder zusammengesetzt werden können. Solche Körper, die keiner Zerlegung in heterogene Theile mehr fähig sind, nennt man Elemente; man kennt deren 60, ihre Namen und chemischen Zeichen sind:

Aluminium Al
Antimon Sb
Arsen As
Baryum Ba
Beryll Be
Blei Pb
Boron Bo
Brom Br
Cadmium Cd
Calcium Ca
Cer Ce
Chlor Cl
Chrom Cr
Didym D
Eisen Fe
Erbium E
Fluor F
Gold Au
Iod I
Iridium Ir
Kalium K
Kobalt Co
Kohlenstoff C
Kupfer Cu
Lanthan La
Lithium Li
Magnesium Mg
Mangan Mn
Molybdän Mo
Natrium Na
Nickel Ni
Niobium Nb
Osmium Os
Palladium Pd
Phosphor P
Platin Pt
Quecksilber Hg
Rhodium R
Ruthenium Ru
Sauerstoff O
Schwefel S
Selen Se

Silber Ag	**Uranium U**
Silicium Si	**Vanadin V**
Stickstoff N	**Wasserstoff H**
Strontium Sr	**Wismuth Bi**
Tantal Ta	**Wolfram W**
Tellur Te	**Yttrium Y**
Terbium Tb	**Zink Zn**
Thorium Th	**Zinn Sn**
Titan Ti	**Zirkon Zr**

Chemische Verwandtschaften.

Die Kraft, welche man als Ursache chemischer Erscheinungen ansieht, hat man *Verwandtschaft*, Affinität, genannt; diese zeigt sich in dem Streben heterogener Materien, sich in bestimmten Verhältnissen zu einem neuen, homogenen Körper zu vereinigen, an dem meist die Eigenschaften seiner Bestandtheile nicht mehr wahrnehmbar sind. Die Affinität ist, wie die Adhäsion und Cohäsion, eine Anziehung zwischen den kleinsten Theilen der Körper bei der genauesten Berührung, unterscheidet sich aber von diesen Kräften dadurch, dass das Product dieser Anziehung ungleichartiger Theile einer mechanischen Trennung in seine Bestandtheile nicht fähig ist, und diese nur in bestimmten Verhältnissen enthält. Die chemische Vereinigung und Trennung geschieht nur durch chemische Anziehungskraft; es giebt keine chemische Abstossungskraft; die chemische Trennung wird nur durch die Verschiedenheit in dem Grade der Anziehung einzelner Körper bewerkstelligt; die Erscheinungen, wo diese graduellen Unterschiede chemischer Anziehungskraft sichtbar werden, wo also chemische Trennung und Ausscheidung statt findet, schreibt man der Wahlverwandtschaft zu.

Man hat besonders drei Fälle dieser Art unterschieden, und sie genannt:

a) einfache Wahlverwandtschaft, wenn die Verbindung zweier Körper durch das Hinzutreten eines dritten in der Art aufgehoben wird, dass der hinzutretende Körper sich mit einem der vorher verbundenen vereinigt, und so den andern aus seiner Verbindung verdrängt.

A + B in Berührung mit C gebracht, bilden A + C, B wird ausgeschieden;

b) doppelte Wahlverwandtschaft, wenn zwei aus zwei Theilen bestehende Körper, mit einander in Be-

rührung kommend, ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen.

A + B und C + D geben A + D und C + B.

c) prädisponirende Verwandtschaft, wenn ein Körper den Bestandtheil einer Verbindung nur durch Vermittlung eines dritten hinzutretenden Körpers an sich ziehen kann, so dass der andere Bestandtheil jener Verbindung ausgeschieden wird.

A ist an sich nicht fähig, den Bestandtheil C der Verbindung B + C zu entreissen, erst durch das Hinzutreten des Körpers D + E wird der Körper A hierzu befähigt; B wird frei.

Ein durch chemische Verwandtschaft zusammengehaltener Körper ist besonders an den Qualitätsveränderungen kenntlich, welche seine Bestandtheile nach ihrer Vereinigung erlitten haben; die neue Verbindung zeigt Eigenschaften, die sich nicht von der genauesten mechanischen Mengung herleiten lassen.

Aus den beiden festen, geruchlosen Substanzen, der dunkelgefärbten Kohle und dem gelben Schwefel, erzeugt sich bei ihrer chemischen Vereinigung ein neuer Körper, der Schwefelkohlenstoff, eine krystallhelle, farblose Flüssigkeit von äusserst unangenehmen Geruch.

Zuweilen kann indess eine theilweise Veränderung früherer Eigenschaften unter gewissen Bedingungen an manchen Körpern vorkommen, ohne dass eine chemische Verbindung statt gefunden hat (Auflösung, Zusammenschmelzung), ja man hat in neuerer Zeit mit Bestimmtheit eine Menge Substanzen kennen lernen, welche bei völlig gleicher chemischer Constitution doch ganz verschiedene physische, zuweilen auch einige andere chemische Eigenschaften an sich tragen. Sind bei einer chemisch vollkommen identischen Substanz nur physische Eigenschaften verschiedener Art vorhanden, so nennt man sie dimorph, polymorph, heteromorph; Allotropie bezeichnet eigentlich die nämliche Eigenschaft, nur dass sie von Berzelius nur in Bezug auf die Elemente geltend gemacht worden ist; findet dagegen zugleich eine Verschiedenheit in ihren chemischen Reactionen statt, so nennt man sie isomer.

Da viele Elemente auch in ihren Verbindungen den verschiedenen allotropischen Zustand zu behalten scheinen, so dürfte häufig von diesen die Isomerie mancher Verbindungen abgeleitet werden müssen.

Es lässt sich also aus der Formveränderung nicht immer mit Bestimmtheit auf eine chemische Veränderung, d. h. che-

mische Verbindung oder Trennung schliessen. So hat man als hauptsächliches Merkmal dafür, dass sich zwei Körper chemisch mit einander verbunden haben, die Krystallisirbarkeit der Verbindung angegeben, indem meist zwei krystallisirbare Körper nicht zusammen krystallisiren; allein auch von dieser Regel giebt es Ausnahmen, da mehrere analog zusammengesetzte Körper von gleicher Krystallform in jedem Verhältnisse zusammen krystallisiren können.

Das wichtigste, unumstössliche Merkmal einer chemischen Verbindung ist, dass deren Bestandtheile ***nur in einem bestimmten Verhältnisse*** zur Bildung derselben zusammengetreten sind, oder zusammentreten können. Dieses Kennzeichen steht in dem genauesten Zusammenhange mit gewissen in der Chemie allgemein gültigen Thatsachen und Gesetzen. Es ist eine unumstössliche Thatsache, dass die Elemente sowohl als die zusammengesetzten Körper bei ihrer chemischen Vereinigung sich nur in bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden können.

Wasser, sei es durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, durch einfache oder durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt, besteht aus 11,12 Th. Wasserstoff und 88,88 Th. Sauerstoff; Gyps, sei er künstlich dargestellt, oder fände er sich als Alabaster, Fraueneis oder Anhydrit, enthält auf 41,18 Th. Kalk 58,82 Th. Schwefelsäure. Ein Plus des einen der beiden Bestandtheile kann nie mit in die Verbindung eingehen. Mengte man 50 Th. Kalk mit 58 Th. Schwefelsäure, so würde man 100 Th. Gyps, aber noch 8 Th. Kalk im Ueberschusse frei, d. h. unverbunden, erhalten.

Eine zweite Thatsache ist, dass, wenn zwei zusammengesetzte Körper vermöge doppelter Wahlverwandtschaft ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, jeder der ausgetauschten Bestandtheile gerade hinreicht, um mit dem der andern Verbindung sich vollständig zu vereinigen.

2 A + 3 B und 5 C + 4 D zersetzen sich gegenseitig; wenn nun 2 A gerade hinreicht, um mit 4 D sich chemisch zu verbinden, so ist zugleich ausgemacht, dass sich 3 B mit 5 C zu einem einzigen Körper vereinigen, ohne dass ein Theil von B oder von C unverbunden bliebe.

Dies deutet auf das allgemeine Gesetz hin, dass ***die Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper unter einander verbinden, in einem gewissen***

Zahlenverhältnisse zu einander stehen. Dasselbe findet auch in folgenden Thatsachen seine Bestätigung.

Verbindet sich A mit B in dem Verhältnisse wie 10 : 7, B mit C wie 7 : 6, so wird sich C mit A in der Proportion = 6 : 10 verbinden. Weiss man, dass sich 100 Th. Sauerstoff mit 1250 Th. Quecksilber, diese aber wieder mit 200 Th. Schwefel verbinden, so kennt man zugleich das Verbindungsverhältniss zwischen Schwefel und Sauerstoff = 200 : 100. Würden sich mit 6 C 9 D verbinden, so müssten 9 D sich gerade mit 10 A vereinigen. Da Schwefel und Zink in dem Verhältnisse, wie 200 : 403 zusammentreten können, so ist hierdurch das Verbindungsverhältniss zwischen Zink und Sauerstoff = 403 : 100 gegeben; 200 Th. Schwefel können also durch 100 Th. Sauerstoff in der Verbindung mit 403 Th. Zink ersetzt werden, oder 200 Th. Schwefel können gerade die Stelle von 100 Th. Sauerstoff vertreten.

Es kann also in einer Verbindung die Gewichtsmenge eines Körpers durch bestimmte Gewichtsmengen anderer Körper vertreten werden. Die Gewichtsmengen aber, welche sich gegenseitig vertreten können, geben zugleich das Verhältniss an, in welchem sich die sich vertretenden Körper selbst wieder unter einander verbinden können.

Wenn sich mit A die Körper B, C, D, E in den Verhältnissen wie 10 : 5, 8, 7, 3 verbinden können, so folgt hieraus, dass sich die Körper B, C, D, E in den Verhältnissen von 5 : 8 : 7 : 3 chemisch vereinigen.

Wenn man daher für ein einziges Element, z. B. für Sauerstoff, die Verhältnisse ermittelt hat, in denen sich derselbe mit allen andern Elementen verbindet, so sind in den hiervon abgeleiteten Zahlen zugleich die Verhältnisse angedeutet, in welchem sich diese Elemente wieder unter einander verbinden können. Auf diese Weise hat man für alle Elemente die Gewichtsverhältnisse aufgesucht, in welchen sie sich mit dem Sauerstoff verbinden und somit zugleich auch die Verhältnisszahlen gefunden, nach welchen sich alle übrigen Elemente unter einander vereinigen.

Da der Sauerstoff sich mit allen Elementen (ausser Fluor) verbindet, und Sauerstoffverbindungen am häufigsten vorkommen, so hat man meistens den Sauerstoff als Einheit bei Vergleichung der Mischungsverhältnisse angenommen. Da der Wasserstoff die kleinste Verhältnisszahl hat, und diese in den Verhältnisszahlen mancher andern Elemente aufgeht, so

ist von vielen auch der Wasserstoff als Einheit festgesetzt worden. Die Zahlen, welche sich aus den Gewichtsverhältnissen ergeben, in denen sich die Elemente verbinden, sind folgende:

Sauerstoff	100,00	8,0	**Natrium**	290,90	23,3
Aluminium	171,17	13,7	**Nickel**	369,68	29,6
Antimon	806,45	64,6	**Osmium**	1244,49	99,7
Arsenik	470,04	37,6	**Palladium**	665,90	53,3
Baryum	856·88	68,6	**Phosphor**	196,14	15,7
Beryllium	87,12	6,5	**Platin**	1233,50	98,8
Blei	1294,50	103,7	**Quecksilber**	1250,00	100,0
Boron	136,20	10,9	**Rhodium**	651,39	52,1
Brom	978,31	78,2	**Ruthenium**	651,40	52,1
Cadmium	696,77	55,8	**Schwefel**	200,00	16,0
Calcium	250,00	20,0	**Selen**	494,58	39,6
Cerium	574,79	46,0	**Silber**	1350,00	108,0
Chlor	442,65	35,4	**Silicium**	277,31	22,2
Chrom	328,00	26,3	**Stickstoff**	175,00	14,0
Eisen	350,00	28,0	**Strontium**	547,29	43,8
Fluor	233,80	18,7	**Tantal**	1153,72	92,4
Gold	1243,01	99,6	**Tellur**	802,12	64,2
Jod	1580,92	126,5	**Thorium**	744,90	59,6
Iridium	1233,50	98,8	**Titan**	303,66	24,3
Kalium	489,92	39,2	**Uranium**	750,00	60,00
Kobalt	368,99	29,5	**Vanadin**	855,84	68,6
Kohlenstoff	75,00	6,0	**Wasserstoff**	12,50	1,0
Kupfer	395,70	31,7	**Wismuth**	1330,30	106,0
Lanthan	554,88	44,4	**Wolfram**	1183,00	94,8
Lithium	80,37	6,4	**Yttrium**	402,51	32,2
Magnesium	158,35	12,7	**Zink**	412,50	33,0
Mangan	345,89	27,7	**Zinn**	735,29	58,9
Molybdän	598,52	47,9	**Zirkonium**	420,20	33,6

Die Zahlen bezeichnen also keine absoluten Grössen, sondern deuten nur die durch die genauesten Versuche gefundenen Verhältnisse an, in welchen sich die Elemente unter einander ihrem Gewichte nach zu verbinden, zu mischen pflegen, daher der Name Mischungsgewichte; Aequivalente nennt man sie auch, weil eine solche Zahl die Gewichtsmenge eines Körpers angiebt, welche nöthig ist, um einen andern in einer Verbindung zu ersetzen, und insofern gleiche Geltung für alle übrigen beistehenden Zahlen hat.

Viele Elemente vereinigen sich nun aber nicht blos in dem einzigen, durch jene Zahlen ausgedrückten, Verhältnisse; man kennt Elemente, die sich in drei, vier, ja fünf Verhältnissen mit einem andern Elemente vereinigen; vergleicht man diese Verhältnisse, so findet man, dass die Verhältnisszahl des vermehrten Elementes stets ein Vielfaches von dem oben angegebenen einfachsten Verhältnisse ist.

So verbinden sich 140 Th. Stickstoff mit 80 Th. Sauerstoff im Stickstoffoxydul, mit 160 Th. im Stickstoffoxyd, mit 240 Th. in der salpetrigen Säure und mit 400 Th. in der Salpetersäure; 80 : 160 : 240 : 400 = 1 : 2 : 3 : 5.

Stösst man bei dieser Vergleichung auf Brüche, so sind diese immer sehr einfach.

27,7 Th. Mangan verbinden sich mit 8 12 16 24 28 Th. Sauerstoff, welche Zahlen sich verhalten wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$.

So wie die Elemente, verbinden sich auch zusammengesetzte Körper nur in bestimmten Verhältnissen; man kann diese entweder durch directe Versuche ermitteln, oder sie aus den Mischungsgewichten ihrer Bestandtheile berechnen. Addirt man nämlich die Mischungsgewichte der Elemente eines Körpers, so erhält man das Zahlenverhältniss, in dem sich dieser Körper mit andern zusammengesetzten verbinden kann.

Die Schwefelsäure enthält auf ein Mischungsgewicht Schwefel 3 Mischungsgewichte Sauerstoff, also ist 16 + 3 . 8 = 40 das Mischungsgewicht der Schwefelsäure; Kali besteht aus gleichen Mischungsgewichten Kalium und Sauerstoff, also 39,2 + 8 = 47,2 das Mischungsgewicht des Kalis; Schwefelsäure vereinigt sich demnach mit Kali in dem Verhältnisse von 40 : 47,2; und das Mischungsgewicht des schwefelsauren Kalis ist folglich = 87,2.

Ist in einer aus zwei zusammengesetzten Körpern bestehenden Verbindung ein gemeinschaftliches Element enthalten, so ist die Gewichtsmenge des gemeinschaftlichen Elements ein Multiplum von der in der andern, welches sich in einfachen Zahlen ausdrücken lässt.

100 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit 117,72 Th. Kali, in 100 Th. Schwefelsäure sind 59,86 im 117,72 Kali 19,95 Sauerstoff enthalten 59,86 : 19,95 = 3 : 1.

Man benutzt dieses Gesetz häufig, um die Anzahl der Aequivalente Sauerstoff in dem Theile der Verbindung zu bestimmen, welcher ein Plus von Sauerstoff zeigt. Hierin liegt auch der Grund, warum man bei Körpern von gleicher pro-

centischer Zusammensetzung, die also scheinbar isomer sind, doch eine verschiedene Anzahl von Aequivalenten annimmt.

Milchsäure besteht ebensowohl wie das Stärkmehl aus 44,91 Th. Kohlenstoff, 5,11 Th. Wasserstoff und 48,98 Sauerstoff; man könnte nun dieser Zusammensetzung nach annehmen, die Milchsäure so wie das Stärkmehl enthielten gleiche Aequivalente Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff; allein da 100 Th. Milchsäure 135 Th. Bleioxyd sättigen, in jener Milchsäure aber 48,40 Sauerstoff, und in dem Bleioxyd 9,68 Sauerstoff, diese Zahlen sich wie 5 : 1 verhalten, so nimmt man das fünffache Aequivalent Sauerstoff in der Milchsäure an und schreibt = $C_6 H_5 O_5$, während man aus einem ähnlichen Grunde das Stärkmehl den Aequivalenten nach sich aus 12 Kohlenstoff 10 Wasserstoff und 10 Sauerstoff bestehend denkt; denn 100 Th. Stärkemehl sättigen nur die halbe Quantität Bleioxyd = 67,5 Th., in welchen nur 4,84 Sauerstoff enthalten sind; da sich 4,84 : 48,40 = 1 : 10 verhält, so müssen in einem Aequivalente Stärkmehl 10 Aequivalente Sauerstoff enthalten sein.

Solche aus gleichen Gewichtstheilen, aber verschiedenen Aequivalentenmengen, zusammengesetzte Körper nennt man polymer. Es ist hieraus zugleich ersichtlich, dass 100 Th. eines sauerstoffhaltigen Körpers stets ein und dieselbe Quantität Sauerstoff in jedem Körper voraussetzen, mit dem sie sich verbinden sollen.

100 Th. Schwefelsäure verlangen, mit welchem Körper sie sich auch verbinden, immer darin 19,95 Th. Sauerstoff, 100 Th. Milchsäure 9,68 Th. Sauerstoff.

Diese Zahl nun, welche die von 100 Th. einer Säure in einer Base vorausgesetzte Quantität Sauerstoff ausdrückt, hat man die Sättigungscapacität der Säure genannt. Demnach ist 19,95 die Sättigungscapacität der Schwefelsäure und 9,68 die der Milchsäure. Da aber auch zusammengesetzte Körper sich in mehr als einem Verhältnisse mit einander vereinigen können, so ist ersichtlich, dass dann auch jene Zahl nicht constant bleiben kann, sondern durch eine einfache Zahl vermehrt oder getheilt werden muss. Wenn 100 Th. Schwefelsäure in der Base nur 9,98 Sauerstoff binden, so nimmt man an, dass zwei Aequivalente Schwefelsäure mit einem Aequivalent des gebundenen Körpers vereinigt sind.

Das bisher Gesagte ist der reine Ausdruck der Erfahrung, begründet auf unbestrittene, völlig erwiesene Thatsachen; eine weitere arithmetische Entwicklung jener Gesetze giebt die *Stöchiometrie*.

Man hat sich vielseitig bemüht, für jene unumstösslichen Thatsachen, für jene unveränderlichen Gesetze, eine bestimmte Ursache aufzufinden, und glaubt sie in der endlichen Theilbarkeit der Materie, in dem Vorhandensein höchst kleiner, untheilbarer Körperchen (Atome) gefunden zu haben.

Das Wort Atom, herrührend vom alten Abderiten, Demokrit, hatte lange Zeit eine Hauptrolle in den Systemen der Philosophen gespielt, war aber beinahe in Vergessenheit gekommen, als Dalton es zuerst zur Erklärung der chemischen Proportionen und ihrer Multipeln benutzte. Die Erklärung der chemischen Proportionen durch die Annahme von kleinsten untheilbaren Theilchen fand sehr bald Eingang unter den Chemikern, da sich nach dieser Ansicht die meisten der oben beschriebenen Thatsachen mit Leichtigkeit erklären lassen.

Dieser Theorie zufolge geschieht die *chemische Verbindung dadurch, dass die Atome heterogener Körper sich an einander legen, juxtaponiren*, so dass aus dieser Zusammenlegung heterogener Atome ein Product hervorgeht, welches auf mechanischem Wege untheilbar ist, und daher als ein zusammengesetztes Atom angesehen werden kann. Jene kleinsten Theilchen haben nach der atomistischen Theorie eine gewisse Ausdehnung, bestimmte Form und bestimmtes Gewicht; für das Volumen der Atome hat man nie eine vergleichbare Grösse angegeben; rücksichtlich der Form der Atome nimmt man an, dass sie etwas zur Krystallform der Körper beitragen, und schliesst daher rückwärts von der Krystallform eines Körpers auf die Gestalt seiner Atome; die absoluten Gewichte dieser Atome kennt man nicht, sie müssen aber in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die Zahlen der Mischungsgewichte; hieraus lässt sich der Grund herleiten, warum die Körper sich nur in bestimmten Verhältnissen mit einander verbinden können; da die Atome verschiedenes Gewicht haben, so kann in einer gleich grossen Gewichtsmenge zweier Körper nicht eine gleich grosse Anzahl Atome enthalten sein, und hingegen kann eine gleich grosse Anzahl Atome nicht dasselbe Gewicht haben, sondern die Gewichte dieser Anzahl von Atomen werden in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die Gewichte der einzelnen Atome selbst; daher der Ausdruck Atomgewicht für Aequivalent.

Insofern als nur ein Atom, nicht aber ein Theil desselben aus seiner Stelle in einer Verbindung verdrängt werden kann,

ist es erklärlich, warum bestimmte Mengen eines Körpers nothwendig sind, um ihn in einer Verbindung zu ersetzen.

Die Körper verbinden sich in mehr als in einem Verhältnisse, da sich an das eine Atom noch mehr als ein einziges anlegen kann.

Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Aequivalente, weil das Gewicht einer Gruppe von Atomen gleich sein muss der Summe der Gewichte der einzelnen Atome; daher nennt man die Zahlen, um welche sich der eine Factor einer Verbindung vermehrt, *Atome*; 16 Th. Schwefel können sich nur mit 8 oder 16 oder 24 Th. Sauerstoff verbinden, weil sich einem Atom Schwefel nur ein ganzes Atom Sauerstoff oder zwei oder drei ganze anlegen können; daher sagt man, die Schwefelsäure bestehe aus einem Atom Schwefel und drei Atomen Sauerstoff, und schreibt SO_3.

In den chemischen Formeln bezeichnet man den Sauerstoff auch durch Punkte, welche über die Chiffre des Elementes gesetzt werden, mit dem der Sauerstoff verbunden ist; also wird die Schwefelsäure auch $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$ geschrieben.

Da sich ferner nur Atomgruppen an einander legen können, so ist klar, warum auch zusammengesetzte Körper sich nur in bestimmten Verhältnissen mit einander vereinigen; es geschieht hier ganz aus dem nämlichen Grunde, aus welchem sich die elementaren Atome nur in bestimmten Verhältnissen verbinden. Da indessen sich einige Elemente so wie zusammengesetzte Körper auch in Brüchen ihrer Aequivalente mit einander verbinden, ein Bruch eines Atoms aber nach der Basis dieser Theorie undenkbar ist, so nimmt man an, dass in solchen Körpern sich von jedem Bestandtheile mehrere Atome zusammengelegt haben.

Endlich erklärt die atomistische Theorie auf sehr einfache Weise jenes Gesetz, dass in einer Verbindung zweier Körper, die ein gleichnamiges Element enthalten, die Anzahl der Aequivalente des gemeinschaftlichen Elements in dem einen Körper zu dem in dem andern stets in einem sehr einfachen, durch gerade Zahlen ausdrückbaren, Verhältnisse steht; denn das Gewicht mehrerer Atome ein und desselben Körpers kann nur ein Multiplum von dem Gewichte eines einzigen Atoms sein.

Die Erscheinungen der *Isomerie* finden in der atomistischen Theorie dadurch eine genügende Erklärung, dass man in iso-

meren Körpern dieselbe Anzahl von Atomen sich verschieden gruppirt denkt.

Ameisenäther und essigsaures Methyloxyd sind einander isomer; ihre empirische Formel ist C_6 H_6 O_4; man denkt sich aber im Ameisenäther die Atome so gruppirt, dass das zusammengesetzte Atom Ameisensäure = C_2 H O_3 mit dem zusammengesetzten Atom Aether C_4 H_5 O zusammengelegt ist; im essigsauren Methyloxyd aber die Atomengruppe C_4 H_3 O_3 mit der Gruppe C_2 H_3 O verbunden. Solche Körper, die ein gleiches Atomgewicht bei gleicher Zusammensetzung haben, in denen man aber die verschiedene Gruppirung der Atome mit einiger Wahrscheinlichkeit zu kennen glaubt, wie in dem oben angeführten Beispiele, nennt man metamer. Ueber Polymerie vergl. S. 8.

Mit soviel Leichtigkeit sich nun auch die Gesetze chemischer Verbindung aus jener Theorie erklären lassen, so ist die Existenz von Atomen darum noch nicht erwiesen; denn diess würde ein Schluss im Kreise sein. An sich widerspricht den Grundbegriffen unsers Geistes die Annahme, dass es eine Grösse gebe, die nicht mehr einer Theilung fähig sei; ebensowenig als man sich den kleinsten Zeittheil untheilbar denken kann, lässt sich einsehen, warum eine Raumgrösse nicht weiter getheilt werden könne. Und ist es wirklich eine Erklärung, wenn wir das in sehr kleinen Theilen für möglich ausgeben, was in grössern unmöglich ist? wenn wir über die Grenzen unsrer Wahrnehmung das hinausrücken, was innerhalb derselben offenbar unmöglich erscheint? Sollte die Natur, die wir sonst alle Grenzen fliehen oder überspringen sehen, hier ihrem Grundsatze untreu geworden sein, und sich selbst eine Schranke gesetzt haben, über welche hinaus sie die Theilbarkeit von Raumtheilen nicht mehr zulässt?

Wollaston suchte für die atomistische Theorie anzuführen, dass, wenn die Materie bis ins Unendliche theilbar wäre, sich alsdann unsre Atmosphäre vermöge ihrer unendlichen Expansion bis auf andre Himmelskörper erstrecken und dort für unsre Fernröhre wahrnehmbar werden müsste; man hat aber weder an der Sonne noch an mehrern Planeten Atmosphären entdecken können. Poisson bewies hingegen, dass die atmosphärische Luft in den äussersten Theilen ihren elastisch-flüssigen Zustand und somit auch ihre Ausdehnsamkeit verlieren müsse. Die atomistische Theorie lässt sich also weder durch reine Vernunftschlüsse noch durch physische Thatsachen begründen; keine chemische Thatsache macht ihre Annahme nothwendig; im Gegentheil lässt sie manche Erschei-

nungen der chemischen Verbindung unerklärt, ja wir stossen bei Betrachtung der Atome im gasförmigen Zustande auf Widersprüche, die sich kaum genügend durch Annahme untheilbarer Molecüle deuten lassen. Indessen ist diese Hypothese nicht gänzlich zu verwerfen, da sie nicht nur zum leichtern Verständniss der Gesetze der chemischen Proportionslehre führt, sondern auch, in Ermangelung einer bessern Anschauungsweise der Verbindungsverhältnisse chemischer Körper, zu weitern Forschungen und Entdeckungen leitet: Eigenschaften, die eine Theorie mehr annehmbar als verwerflich machen. Der Chemiker geht also bei Betrachtung der Verbindungsweise chemischer Körper von dem untheilbaren Körper, dem Atome, aus, wie der Mathematiker, der sonst stets im Reiche der Wirklichkeit bleibt, von dem Körper ohne Ausdehnung, dem Punkte, seine Lehrsätze herleitet; keiner hält sich deshalb von der Grösse ohne Ausdehnung wie von der Grösse ohne Theilbarkeit überzeugt.

Ehe wir die atomistische Theorie auf die Verhältnisse anwenden, in welchen sich die gasförmigen Körper ihrem Volumen nach mit einander verbinden, stellen wir die unbestrittenen Thatsachen voran, welche das reine Ergebniss des Versuchs sind. Gay Lussac hat uns zuerst das Gesetz kennen gelehrt, das *elastisch-flüssige Körper sich nur in sehr einfachen und constanten Verhältnissen ihrer Volumina mit einander vereinigen.* So verbinden sich:

1 Vol.	Stickstoffgas	mit	1 Vol.	Sauerstoffgas	zu	2 Vol.	Stickstoffoxydgas
1 -	Chlorgas	-	1 -	Wasserstoffg.	-	2 -	Salzsäureg.
1 -	Iodgas	-	1 -	— —	-	2 -	Iodwasserstoffg.
1 -	Quecksilberg.	-	1 -	Chlorgas	-	1 -	Quecksilberchloridg.
1 -	— —	-	1 -	Bromg.	-	1 -	Quecksilberbromidg.
2 -	Wasserstoffg.	-	1 -	Sauerstoffg.	-	2 -	Wasserg.
2 -	Stickstoffg.	-	1 -	— —	-	2 -	Stickstoffoxydulg.
2 -	Quecksilberg.	-	1 -	Chlorg.	-	2 -	Quecksilberchloridg.
1 -	Stickstoffg.	-	3 -	Wasserstoffg.	-	2 -	Ammoniakg.
1 -	Arseng.	-	3 -	Sauerstoffg.	-	1 -	arsenige Säure
1 -	Schwefelg.	-	3 -	Chlorg.	-	3 -	Chlorschwefelg.
1 -	— —	-	6 -	Sauerstoffg.	-	6 -	schweflige Säure
1 -	— —	-	6 -	Wasserstoffg.	-	6 -	Schwefelwasserstoffg.

1 Vol. Phosphorg. mit 6 Vol. Wasserstoffg. zu 4 Vol. Phosphorwasserstoffg.

1 - Arseng. - 6 - — — - 4 - Arsenwasserstoffg.

1 - Schwefelg. - 6 - Quecksilberg. - 9 - Schwefelquecksilberg.

1 - — — - 9 - Sauerstoffg. - 6 - Schwefelsäureg.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die gasigen Elemente sich nicht nur in einfachen Verhältnissen ihrer Volumina verbinden, sondern dass auch das Product dieser Verbindung rücksichtlich seines Volumens ein sehr einfaches Verhältniss zu dem seiner Bestandtheile zeigt.

Ein zweiter Gegenstand, auf welchem die unten anzuführende Ansicht fusst, betrifft die Thatsache, dass *alle Gasarten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur sich gleichförmig und in gleichem Grade ausdehnen oder verdichten*, während bekanntlich bei festen und tropfbarflüssigen Körpern die Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit unter gleichen Bedingungen höchst verschieden ist.

Alle einfachen permanenten Gase haben bei gleichem Volumen, gleicher Temperatur und gleichem Druck eine gleiche specifische Wärme, z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft, während bei den coërcibeln Gasen, tropfbarflüssigen und festen Körpern trotz der Gleichheit der genannten Verhältnisse sich immer eine Verschiedenheit der specifischen Wärme zeigt.

Eine vierte nur auf Versuche sich gründende Erfahrung ist, dass *die oben berechneten Aequivalente zu den specifischen Gewichten der Gasarten (das des Sauerstoffs als Einheit genommen) in einem sehr einfachen Verhältnisse stehen, ja mit demselben oft völlig zusammenfallen.* Dies ist aus folgender Vergleichung zu ersehen.

	Spec. Gew.		Mischungsgew.	
Sauerstoffgas	= 1,000000	:	1,00000	= 1 : 1
Wasserstoffg.	= 0,062358	:	0,1250	= 1 : 2
Stickstoffg.	= 0,885180	:	1,7500	= 1 : 2
Chlorg.	= 2,213250	:	4,4265	= 1 : 2
Bromg.	= 4,891500	:	9,7831	= 1 : 2
Iodg.	= 7,891450	:	15,8092	= 1 : 2
Schwefelg.	= 6,034957	:	2,0000	= 3 : 1
Phosphorg.	= 3,923100	:	1,9614	= 2 : 1
Arseng.	= 9,400840	:	4,7004	= 2 : 1
Quecksilberg.	= 6,329110	:	12,5060	= 1 : 2

Der Annahme untheilbarer Molecüle zugethan, folgert Berzelius aus diesen drei Thatsachen zunächst, dass *in gleich grossen Voluminibus aller einfachen Gase eine gleichgrosse Anzahl von Atomen enthalten sei;* sonst liesse sich nicht einsehen, warum bei dem ganz gleichen, physischen Verhalten der verschiedensten Gase doch die in jedem Gasvolumen enthaltenen Atome gerade ausreichten, um sich gegenseitig vollständig zu verbinden; hieraus ergiebt sich ganz einfach, dass *die specifischen Gewichte der elementaren Gase ihren Atomgewichten proportional* sein müssen.

Wenn ein Cubikcentimeter Chlor 100 Atome Chlor enthält, so muss ein Cubikcentimeter Wasserstoff ebensoviel Atome von diesem enthalten; denn sonst könnten sich nicht gleiche Volumina beider Gase gerade zu Chlorwasserstoff verbinden; die Summe des Gewichts von 100 At. Chlor muss sich alsdann zu der von 100 At. Wasserstoff ebenso verhalten, wie das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor zu dem eines Cubikcentimeters Wasserstoff.

Berzelius schliesst hieraus, dass sich das wahre Gewicht der Atome aus dem specifischen Gewichte der Gase ergebe, und nimmt daher Volumen und Atome als völlig identisch an, während Dumas und Liebig noch Atom von Aequivalent unterscheiden. Das Atomgewicht des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Iods (und Fluors) ist deshalb nach der Volumentheorie halb so gross, als jenes, welches aus den den Sauerstoff ersetzenden Gewichtsmengen berechnet ist. Indessen hat die Ausmittlung der specifischen Gewichte des Schwefels, Phosphors, Arsens und Quecksilbers gnügend erwiesen, dass jenes Postulat, die Atomgewichte der Elemente seien den specifischen Gewichten ihrer Gase proportional, wenigstens nicht auf alle Körper angewendet werden könne.

Das Atomgewicht des Schwefels würde bei consequenter Befolgung der Volumentheorie dreimal so gross, als das oben nach der Corpusculartheorie bestimmte sein, und die Zusammensetzung der Schwefelsäure aus 1 Atom Schwefel und 9 At. Sauerstoff bestehend angenommen werden. Dagegen ist die Zusammensetzung der Schwefelsäure = SO_3 so bestimmt erwiesen (der Sauerstoff der Base in den schwefelsauren Salzen verhält sich zu dem der Säure = 1 : 3), dass man sowohl hier beim Schwefel als beim Phosphor, Arsen und Quecksilber allgemein von der Volumentheorie abgegangen ist, und die Atomgewichte dieser Körper nach den Gewichtsverhältnissen bestimmt, in denen sie sich verbinden und gegenseitig ersetzen können.

Abgesehen von diesen Inconcinnitäten, welche nur eine theilweise Annahme der Volumentheorie gestatten, hat sie auch den Mangel, dass aus ihr für die Mehrzahl der Elemente das Atomgewicht gar nicht berechnet werden kann, da die meisten nicht in den gasförmigen Zustand versetzt werden können.

Nichtsdestoweniger können die obigen Thatsachen zu einer genauern Regulirung und Controle der Atomgewichte der Elemente und zur Ermittlung der atomistischen Zusammensetzung mancher Körper mit grossem Vortheil benutzt werden.

Letzteres geschieht insbesondere bei solchen flüchtigen organischen Körpern, bei welchen das Mischungsgewicht nicht füglich aus der Sättigungscapacität berechnet werden kann; da nämlich das specifische Gewicht einer gasigen Substanz gleich ist der Summe der specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile, so lässt sich aus ihrem specifischen Gewichte und ihrer Zusammensetzung dem absoluten Gewichte nach leicht die atomistische Zusammensetzung berechnen, z. B. Spec. Gewicht des gasigen Holzgeistes = 1,12, seine procentische Zusammensetzung C = 37,9 H = 12,4 O = 49,8; nun ist

100 : 37,9 = 1,12 : x = 0,42488
100 : 12,4 = 1,12 : x = 0,13888
100 : 49,8 = 1,12 : x = 0,55776

0,42488 : 0,8428 (spec. Gew. des Kohlenstoffgases) = $\frac{1}{2}$: 1
0,13888 : 0,0639 - - - Wasserstoffg. = 2 : 1
0,55776 : 1,1026 - - - Sauerstoffg. = $\frac{1}{2}$: 1

Demnach sind in einem Volumen Holzgeistgase $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffgas, 2 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas enthalten. 1 Vol. Kohlenstoff, 4 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff condensiren sich daher zu 2 Vol. Holzgeist; denn

1 Vol. Kohlenstoffg. = 0,8428
4 - Wasserstoffg. = 0,2756
1 - Sauerstoffg. = 1,1026

$$2{,}2210 \frac{2{,}2210}{2} = 1{,}1105$$

= dem specifischen Gewichte des Holzgeistdampfes.

Das specifische Gewicht des hypothetischen Kohlenstoffgases ist ebenfalls nach dem Gesetze, dass das spec. Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der spec. Gewichte seiner Bestandtheile, berechnet worden. Man weiss, dass die Kohlensäure denselben Raum einnimmt, welchen der in ihr enthaltene Sauerstoff für sich einnehmen würde; es muss also bei der Aufnahme von Kohlenstoff eine Condensation stattgefunden haben;

das spec. Gewicht der Kohlensäure ist = 1,524; nimmt man an, dass sich 2 Vol. Sauerstoff mit einem Vol. Kohlendampf zu 2 Vol. Kohlensäure vereinigt haben, so ist das spec. Gewicht des Kohlendampfs = 0,8428;

2 Vol.	Kohlensäure	= 3,0480
2 -	Sauerstoff	= 2,2052
1 -	Kohlengas	= 0,8428

Auf diese Weise lehrt uns die Stöchiometrie weitere Anwendungen des oben angegebenen Gesetzes.

Dulong und Petit, so wie Avogadro fanden bei einer Anzahl von Elementen, namentlich bei Metallen, dass die Producte ihrer Wärmecapacität in das Aequivalent meistens eine gleiche, constante Zahl gaben.

Regnault hat in neuerer Zeit die specifische Wärme der meisten Elemente genauer bestimmt, und die Dulong'sche Beobachtung vollkommen bestätigt. Die Anhänger der atomistischen Theorie schliessen hieraus, dass zur Erwärmung der elementaren Atome gleich grosse Wärmemengen nothwendig seien, sobald der Satz sich bestätige, dass die Wärmecapacitäten der Elemente stets im umgekehrten Verhältnisse zu den Atomgewichten ständen.

In der Art erhält man eine Constante, wenn man die Wärmecapacitäten von Schwefel, Platin, Zinn, Kupfer, Blei, Zink, Nickel, Cobalt, Eisen und andern Elementen mit ihren entsprechenden Mischungsgewichten multiplicirt; jene Constante variirt zwischen 38,5 und 43,0. Die Wärmecapacität des Schwefels ist z. B. = 0,20259, sein Mischungsgewicht = 200,00, demnach ist 0,20259. 200,00 = 40,518.

Diese bei den meisten Elementen eintreffende Berechnung lässt sich jedoch nicht zum Gesetz erheben, und noch viel weniger zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente anwenden: denn man darf hier ebensowenig, als man des specifischen Gewichts des Schwefeldampfs halber das Atomgewicht desselben umzuändern sich veranlasst sah, die jetzt allgemein als richtig angenommenen Atomgewichte des Kohlenstoffs, Urans und Wismuths deshalb umändern, weil die specifische Wärme eine andre Zahl dafür anzudeuten scheint. Da jedoch auch hier die aus der Wärmecapacität hergeleitete Zahl meist in ein sehr einfaches Verhältniss zu dem Mischungsgewichte tritt, so kann man sich dieser Erfahrung immerhin als Controle bei Bestimmung der Mischungsgewichte bedienen.

Zur Bestätigung der atomistischen Theorie, so wie zur Controlirung der Mischungsgewichte hat man eine zuerst von Gay Lussac angeregte und von Mitscherlich weiter ausgeführte Beobachtung als vorzüglich beachtenswerth hervorgehoben: dies ist die Isomorphie. Man wendet diesen Ausdruck auf Körper an, die bei analoger Zusammensetzung gleiche Krystallform haben.

Daher sind nicht alle Körper von gleicher Krystallform einander isomorph, sondern nur solche, die aus einer gleichen Anzahl gleichmässig zusammengelegter Atome bestehen und gleiche Grundformen in ihrer Krystallisation zeigen; auch nennt man im weitern Sinne isomorphe Körper solche, welche, mit gleichen Stoffen in gleicher Quantität verbunden, in gleichen Gestalten krystallisiren; so nennt man Phosphor und Arsen, Phosphorsäure und Arsensäure isomorph, da sie mit gleichen Körpern verbunden, stets dieselbe Krystallform annehmen; in ähnlichem Verhältniss stehen Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure; Alaunerde, Manganoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd; Ueberchlorsäure und Uebermangansäure u. s. w.

Man sucht die Ursache des Isomorphismus nach der atomistischen Theorie in einer gleichen Lage uud Form der Molecüle analoger Körper', und wendet daher den Isomorphismus zur Controlirung der Atomgewichte und zur genauern Ermittlung atomistischer Zusammensetzung an.

Die atomistische Theorie, hauptsächlich entsprungen aus dem Gesetze der multipeln Proportionen, reichte keineswegs hin, alle die chemische Verbindung begleitenden Erscheinungen zu erklären; jene dauernde und vollkommene Veränderung in den Eigenschaften chemisch verbundener Körper, jene die Vereinigung derselben so oft begleitenden Erscheinungen von Wärme und Licht liessen sich durchaus nicht aus der blossen Juxtaposition der kleinsten Theilchen einer trägen Materie herleiten. Man suchte daher dem Wesen der chemischen Verwandtschaft selbst mehr nachzuforschen; es gnügte nicht mehr, die chemischen Phänomene aus jener unbekannten Ursache, die man Affinität nannte, abzuleiten; man bestrebte sich vielmehr aus dieser unbekannten Ursache eine bekannte zu machen, indem man eine Erklärung der chemischen Verwandtschaft selbst zu geben suchte.

Bei diesem Bestreben sprang sehr bald die auf Versuche und Beobachtungen begründete Analogie zwischen electrischen und chemischen Wirkungen in die Augen. Die an sich unbestrittenen Thatsachen, welche die Gründung der *electro-*

chemischen Theorie veranlassten, lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

Keine chemische Verbindung oder Zersetzung geht vor sich ohne erweisliche Entwicklung von Electricität, so wie nur in sehr seltnen Fällen Contactelectricität sich erzeugt ohne Chemismus.

Bei jeder chemischen Verbindung findet eine, wenn auch noch so geringe, Entwicklung von Wärme und nicht selten auch von Licht statt; dasselbe gilt von der Ausgleichung der Electricitäten; es ist bekannt, dass durch Galvanismus die höchsten Hitzegrade, die stärkste Lichtentwicklung hervorgerufen werden kann. Die bei chemischen Verbindungen entwickelte Wärme lässt sich weder durch Freiwerden latenter Wärme noch durch Veränderung der Wärmecapacitäten gnügend erklären. (S. unten Verbrennung.) Wärme verstärkt chemische Verwandtschaften und befördert chemische Verbindungen, so wie sie oft Electricitätsentwicklung unterstützt. Der Turmalin erhält durch Erwärmen electrische Pole.

Davy fand, dass durch Electricität die stärksten chemischen Verwandtschaften aufgehoben werden, dass aber auch Stoffe sich durch dieselbe verbinden lassen, deren Verwandtschaft zu einander sonst äusserst schwach ist; er lehrte ferner, dass zwei Körper, welche zu einander Verwandtschaft haben, in gegenseitige Berührung gebracht, sich mit ungleichnamiger Electricität laden (Kalk und Oxalsäure); dass endlich bei allmähligem Erwärmen die electrische Spannung auf beiden Seiten zunimmt, bis die Körper (meist unter Entwicklung von Licht und Wärme) sich miteinander chemisch vereinigen, worauf dann alle electrische Spannung verschwunden ist (Schwefel und Kupfer).

Endlich hat Faraday durch sehr schöne Versuche dargethan, dass bei Zersetzung verschiedener Körper durch denselben electrischen Strom in gleichen Zeiten die Quantitäten der verschiedenen getrennten Elemente proportional seien ihren Mischungsgewichten.

Durch einen Strom, welcher 9 Th. Wasser zerlegt, werden in derselben Zeit 165,7 Th. Jodkalium und 143,4 Chlorsilber zersetzt, so dass sich am positiven Pole die den Aequivalenten von 8 Th. Sauerstoff entsprechenden 126,5 Th. Jod und 35,4 Th. Chlor, am negativen Pole aber 1 Th. Wasserstoff, 39,2 Th. Kalium und 108,0 Th. Silber ausscheiden.

Auf diese Thatsachen sich stützend, hat man zur Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen vorzüglich folgende Hypothesen aufgestellt. Zunächst nimmt man an, den Atomen

der Elemente seien beide Electricitäten, positive und negative, inwohnend; durch Berührung ungleichartiger Körper würde in den Atomen derselben eine electrische Spannung hervorgerufen, welche um so bedeutender werde, je entgegengesetzterer Natur die Körper selbst sind. Bei einem bestimmten Punkte und bei völliger Beweglichkeit der Atome vereinigten sich die ungleichnamigen Electricitäten, die einander genäherten, heterogenen Molecüle blieben an einander haften und die chemische Verbindung sei vollbracht; Wärme- und Lichtentwicklung hätte ihren Grund in der Ausgleichung der Electricitäten.

Da man aber nach dieser Hypothese erwarten sollte, dass nach aufgehobener Spannung zwischen den Electricitäten auch keine Anziehung mehr zwischen den heterogenen Molecülen stattfinde, so hat Ampère, um die Fortdauer der chemischen Verbindung zu erklären, angenommen, jedes Molecül enthalte eine innere, constante, unzertrennliche Electricität und eine dieser entgegengesetzte, äussere, bewegliche, welche gleichsam eine Atmosphäre um das Atom bilde; bei der chemischen Verbindung nun rühre die Licht- und Wärmeentwicklung nur von der Ausgleichung jener beweglichen Electricität her; die constante Electricität der Molecüle erhalte aber ihre Spannung, und somit sei das Zusammenhaften der ungleichartigen Atome erklärt.

Da jedoch aus dieser Hypothese nicht ersichtlich wird, warum ein Körper zu einem zweiten sich negativ, zu einem dritten sich positiv verhalten, und mit beiden sich vereinigen kann, so hat Berzelius, Erman's Entdeckung unipolarer Leiter zu Hülfe rufend, eine andere Ansicht aufgestellt. Berzelius denkt sich jedes Atom eines Elements als einen Körper, welcher durch Berührung mit einem andern electrische Pole annimmt, und zwar so, dass meist einer der beiden Pole prävalirt. Herrscht in einem Atome der positive Pol vor, so wird der Körper, dem Kreis der Volta'schen Säule ausgesetzt meist aus seinen Verbindungen vom negativen Pole angezogen, und man nennt daher denselben einen *positiven;* im Gegentheil wird er ein *negativer* zu nennen sein. Bei der chemischen Verbindung zweier Körper gleichen nur zwei der entgegengesetzten Pole ihre Electricitäten aus, die andern beiden ungleichnamigen Pole bleiben in Spannung, da sich hier die Körper wie unipolare Leiter verhalten mögen; hieraus erklärt sich die dauernde Vereinigung der Molecüle. Berzelius hat nun, je nachdem der eine oder der andre Pol in dem Atome eines Elementes mehr oder weniger prävalirte, sämmtliche Ele-

mente in eine Reihenfolge gebracht, ähnlich der, wie sie Volta für die Electromotore anordnete. Nach ungefähren Bestimmungen würde sie etwa folgende sein:

Sauerstoff	**Titan**	**Mangan**
Schwefel	**Silicium**	**Uran**
Selen	**Wasserstoff**	**Didym**
Stickstoff	**Gold**	**Cerium**
Fluor	**Osmium**	**Lanthan**
Chlor	**Iridium**	**Thorium**
Brom	**Platin**	**Zirkonium**
Iod	**Rhodium**	**Aluminium**
Phosphor	**Palladium**	**Yttrium**
Arsen	**Quecksilber**	**Terbium**
Chrom	**Silber**	**Erbium**
Vanadium	**Kupfer**	**Beryllium**
Molybdän	**Wismuth**	**Magnesium**
Wolfram	**Zinn**	**Calcium**
Bor	**Blei**	**Strontium**
Kohlenstoff	**Kadmium**	**Baryum**
Antimon	**Kobalt**	**Lithium**
Tellur	**Nickel**	**Natrium**
Tantal	**Eisen**	**Kalium.**
Niobium	**Zink**	

Sauerstoff ist in dieser Reihe der negativste, Kalium der positivste Körper; unter den negativen Körpern prädominirt im Sauerstoff der negative Pol am meisten, im Kalium hingegen der positive Pol; je entfernter zwei Elemente von einander in der electrischen Reihe liegen, desto grösser ist ihr electrischer Gegensatz, desto kräftiger die Verwandtschaft; je näher dagegen zwei Körper einander stehen, desto geringer ist die electrische Spannung, desto schwächer die Verwandtschaft.

Da sich diese Sätze in der Erfahrung keineswegs durchgehends bestätigen, so nimmt Berzelius an, in manchen Elementen sei die Intensität der einen Polarität bedeutender, als in einem andern negativern oder positivern Elemente, und daher die scheinbaren Widersprüche, die sich bei Anwendung dieser Theorie finden. Auch die zusammengesetzten Körper behalten meist eine bestimmte Polarität bei, und sie lassen sich daher in eine ähnliche electrische Reihe bringen wie die Elemente.

Da also nach dieser Ansicht nur polare Gegensätze eine chemische Verbindung hervorzubringen vermögen, so wird zugleich hieraus

klar, warum wir in der anorganischen Chemie meist nur binäre Zusammensetzungen finden, d. h. Verbindungen von je zwei Elementen oder analog zusammengesetzten Körpern.

Mit soviel Scharfsinn diese Ansicht auch ausgeführt worden ist, so viel Thatsachen in ihr auch eine Erklärung finden, so stellen sich doch ihrer unbedingten Annahme eine Menge Hindernisse entgegen, die theils in durch sie unerklärlichen oder ihr widersprechenden Thatsachen, theils selbst in Vernunftschlüssen begründet sind. Dieser Hypothese nach ist die chemische Verwandtschaft der Electricität subordinirt, Electricität ist die höchste Potenz der Affinität. Bei genauerm Erwägen des Verhältnisses zwischen Affinität und Electricität müsste wohl eher die letztre der erstern subordinirt werden. Die Hauptmomente der Affinität sind: Gegensatz, Streben nach Vereinigung des Ungleichartigen und Verlust des frühern Zustandes; diese drei Hauptbedingnisse chemischer Verwandtschaft finden wir stets bei den electrischen Erscheinungen; ist es erlaubt, die Electricitäten als materiell anzunehmen, so würde Chemismus Verwandtschaft der wägbaren, Electricität Verwandtschaft der unwägbaren Stoffe sein, und Chemismus und Electricität wären demnach coordinirte Begriffe.

Anorganische Chemie.

Allgemeine Betrachtungen über nichtmetallische Elemente.

Die oben namhaft gemachten 60 Elemente zerfallen, einer von Alters her gebräuchlichen Eintheilung nach, in *Metalle* und *Nichtmetalle* (Ametalle, Metalloïde); da sich jedoch die Natur überhaupt nicht vollkommen in unsre Systeme einschränken lässt, so ist es bis jetzt, man hat den Begriff Metall enger oder weiter fassen mögen, noch keineswegs gelungen, jene beiden Hauptclassen streng abzugrenzen; immer wird es für einzelne Elemente unentschieden bleiben, ob dieselben den metallischen oder den nichtmetallischen Stoffen beizuzählen seien; diess gilt z. B. vom Selen und Arsen; beide Elemente gleichen in vieler Beziehung den Metallen und bilden die wahren Uebergangsstufen zu denselben; das Selen verknüpft den nichtmetallischen Schwefel mit dem metallischen Tellur; das Arsen den nichtmetallischen Phosphor mit dem rein metallischen Antimon; andre nichtmetallische Elemente haben ihre Berührungspunkte mit andern Metallen.

Für die nichtmetallischen Elemente findet sich aber fast noch weniger leicht ein gemeinsamer Charakter als für die Metalle; daher ist es am meisten logisch und naturgemäss und demnach auch der Wissenschaft am entsprechendsten, die nichtmetallischen Elemente, so wie die Metalle selbst in gewisse kleinere Gruppen zusammenzustellen, die häufig nur aus 3 Elementen bestehen und daher von Einigen Triaden genannt worden sind, z. B. Chlor, Brom, Iod; Kalium, Natrium, Li-

thium; Baryum, Strontium, Calcium; Wolfram, Vanadin, Molybdän; Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt; Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. w. Doch auch solche Gruppen oder Familien bieten unter einander Verknüpfungspunkte genug dar, um durch sie immer noch keine vollkommene Eintheilung der Elemente erzielen zu lassen. So verknüpft das Tellur in vieler Hinsicht die Schwefelgruppe mit der Phosphorgruppe; dem Arsen und besonders dem Antimon steht das Tellur sehr nahe. Die beste Zusammenstellung der Elementengruppen wird sich immer zu dem wahren natürlichen Systeme der Elemente verhalten, wie der Himmelsglobus zum Universum.

Zu den nichtmetallischen Elementen rechnen wir: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Bor und Kiesel. Man könnte diese Elemente in *Ametalle* und *Metalloïde* eintheilen und zu den erstern Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel und Selen zählen, zu den letztern aber, die allerdings einigermassen den Metallen ähneln: Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor und Kiesel.

In dem Folgenden sind aber alle nichtmetallischen Elemente in einer solchen Reihe oder solchen Zusammenstellung behandelt, theils wie es ihre Wichtigkeit verlangt, theils wie eine genaue Kenntniss dieser Stoffe und ihrer Verbindungen am leichtesten erlangt werden kann. Der Sauerstoff, der mit allen andern Elementen, ausser Fluor, die wichtigsten Verbindungen eingeht, muss stets der Betrachtung anderer Elemente vorangehen, zumal da sich an denselben noch einige wichtige theoretische Betrachtungen anknüpfen.

Dem Sauerstoff folgen die 3 Elemente, welche meist den belebten Körpern zur Grundlage dienen, nämlich Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; dieselben bieten zwar in chemischer Hinsicht wenig Aehnlichkeiten dar; ihre Kenntniss ist aber dem Anfänger vor Allem wichtig; dazu lassen sie sich nicht gut besondern Gruppen einflechten.

Chlor, *Brom*, *Iod* und *Fluor* sind sehr negativ polare Elemente, mit Sauerstoff lassen sie sich nur in statu nascenti, das Fluor gar nicht, verbinden; sie gehen zum Theil mehrere Verbindungen mit Sauerstoff ein, und bilden damit leicht zersetzbare Säuren; zum Wasserstoff haben sie dagegen grosse Verwandtschaft, so dass sie sich mit diesem meist unmittelbar verbinden, und ebendeshalb organische Substanzen leicht zerstören; sie vereinigen sich damit zu gleichen Aequi-

valenten und bilden starke, gasförmige Säuren. Die meisten Metalle vereinigen sich mit diesen Elementen unter Feuererscheinung und liefern den Oxydationsstufen analoge Verbindungen; die den basischen Oxyden entsprechenden Verbindungen der Metalle mit diesen Elementen gleichen in vieler Hinsicht den gesättigten Salzen, daher solche Körper auch Haloidsalze genannt worden sind; die den Sauerstoffsäuren analogen Verbindungen sind mehr den Säuren als den Oxyden ähnlich und zeichnen sich durch ihre Flüchtigkeit aus.

Schwefel und *Selen*, an welche sich, streng wissenschaftlich genommen, das *Tellur* unter den Metallen anschliesst, sind feste, schmelzbare, flüchtige Elemente, die in atmosphärischer Luft leicht entzündet werden können, und demnach sich unmittelbar mit Sauerstoff vereinigen; sie bilden damit Säuren in mehrern Verhältnissen, am leichtesten 1 Aequ. des fraglichen Elements mit 2 und 3 Aequ. Sauerstoff; die Verbindungen in letzterm Verhältnisse gehören zu den stärksten Säuren; diese sind einander höchst ähnlich und geben mit Basen isomorphe Salze. Mit Wasserstoff vereinigen sie sich am leichtesten zu gleichen Aequivalenten, jedoch nur in statu nascenti; diese Verbindungen sind schwache, gasförmige Säuren, denen schon durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft der Wasserstoff leicht entzogen wird. Mit den meisten Metallen lassen sie sich unter Feuererscheinung verbinden, gewöhnlich vereinigen sie sich damit in mehrern Verhältnissen, die oft noch vielfacher sind als die Oxydationsstufen.

Phosphor und *Arsen*, denen sich unter den Metallen das *Antimon* anschliesst, sind feste, flüchtige Elemente, die so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff äussern, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Atmosphäre Sauerstoff anziehen; vorzüglich leicht lassen sich die Verbindungen von 2 Aequ. dieser Elemente mit 3 und mit 5 Aequ. Sauerstoff herstellen; die höchsten Oxydationsstufen, in letzterm Verhältnisse, sind ziemlich starke Säuren, die meist mehr als 1 Aequ. Basis sättigen können und isomorphe Salze bilden. Mit Wasserstoff verbinden sie sich nur in statu nascenti in dem Verhältnisse von 2 Aequ. zu 3 Aequ. Wasserstoff; diese gasförmigen Verbindungen haben weder saure noch basische Eigenschaften. Diese Elemente haben wenig Geneigtheit, sich mit Metallen zu verbinden, doch vereinigen sich einige damit unter Feuererscheinung.

Bor und *Kiesel* sind feste, amorphe, unschmelzbare Elemente von geringem Verwandtschaftsgrade; nur schwierig wer-

den sie entzündet und vereinigen sich mit Sauerstoff unter Funkensprühen zu sehr schwachen, festen, feuerbeständigen Säuren, die in dem Verhältnisse von 1 Aequ. des fraglichen Elements und 3 Aequ. Sauerstoff zusammengesetzt angenommen werden; man kennt nur dieses einzige Verbindungsverhältniss. Mit Wasserstoff vereinigen sich diese Elemente nicht; nur schwierig können sie mit einigen Metallen verbunden werden, dagegen geben sie mit Fluor charakteristische, gasförmige Verbindungen, welche sehr geneigt sind, sich mit Fluorwasserstoff und basischen Fluoriden zu vereinigen.

Betrachten wir den Aggregatzustand der hier zu den Nichtmetallen gezählten Elemente, so sind 5 davon gasförmig, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Fluor, erstere drei permanent; Brom ist das einzige tropfbar flüssige Element; von den acht festen Nichtmetallen sind fünf flüchtig, nämlich Iod, Schwefel, Selen, Phosphor und Arsen, und drei unschmelzbar und feuerbeständig, nämlich Kohlenstoff, Kiesel und Bor.

Sauerstoff. *Oxygenium.* O.

Vorkommen. Frei in der atmosphärischen Luft, gebunden in den meisten Naturkörpern.

Darstellung. Man erhitzt Quecksilberoxyd und fängt das entwickelte Gas im pneumatischen Apparate auf; das Oxyd zerlegt sich in Quecksilber und Sauerstoff. — Man glüht Braunstein = Manganhyperoxyd; dasselbe verliert dabei $^1/_3$ seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Manganoxydoxydul. — Digerirt man Braunsteinpulver mit mässig concentrirter Schwefelsäure, so entweicht die Hälfte Sauerstoff des Hyperoxyds, und es bildet sich schwefels. Manganoxydul. — Durch Glühen von chlorsaurem Kali (= $KO . ClO_5$) erhält man das reinste Sauerstoffgas, zurückbleibt Chlorkalium (= K Cl), so wie auch durch Erhitzen von 3 Th. doppelt chromsaurem Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure ($KO . Cr_2 O_6 + 4 SO_3 = KO . SO_3 + Cr_2 O_3 + 3 SO_3 + 3 O$). — Mit Stickstoffgas gemengtes Sauerstoffgas erzeugt sich beim Glühen des Salpeters (= $KO . NO_5$); Kali = KO bleibt zurück.

Eigenschaften. Permanentes Gas, specifisches Gewicht = 1,1026, lichtbrechende Kraft = 0,86161 (absolute Strahlenbrechung = 0,000560204); specifische Wärme (im Verhältniss zum Wasser) = 0,242; farblos, ohne Geruch und Geschmack, ist athembar, erregt aber, rein eingeathmet, einen

fieberhaften Zustand, wird von Wasser nicht absorbirt, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geht mit allen Elementen Verbindungen ein, ausser mit Fluor; mit vielen Elementen vereinigt es sich unter Licht- und Wärmeentwickelung.

Unsre gewöhnlichen Brennmaterialien verbrennen darin mit weit lebhafterer Flamme, als in atmosphärischer Luft; glimmender Schwamm brennt in Sauerstoff mit lebhaftem Lichte; ein glimmender Holzspan entzündet sich darin.

Oxydationstufen.

Da der Sauerstoff mit ein und demselben Elemente oft mehrere Verbindungen einzugehen im Stande ist, so hat man für die verschiedenen Oxydationsstufen verschiedene Namen erfunden. *Hyperoxyd* oder *Superoxyd* ist ein Körper, welcher so viel Sauerstoff enthält, dass er sich nicht mit andern oxydirten Körpern verbinden kann, ohne einen Theil seines Sauerstoffs abgegeben zu haben. *Hypoxyd* oder *Suboxyd* ein solcher, der zu wenig Sauerstoff enthält, als dass er sich mit einem andern oxydirten vereinigen könnte. Geht ein Element zwei Verbindungen mit Sauerstoff ein, die sich beide mit andern Oxyden verbinden können, so nennt man die niedrigere Verbindungsstufe, d. h. die, welche weniger Sauerstoff enthält, *Oxydul*, die höhere aber *Oxyd*. Man vergl. weiter unten: *Oxyde der Metalle*.

Verbrennung.

Als man sich gezwungen sah, die aristotelischen Elemente (Erde, Wasser, Luft und Feuer), welche an sich keine Erklärung der Verbrennungserscheinungen gestatteten, völlig bei Seite zu setzen, versuchte Georg Ernst Stahl (geb. 1660, gest. 1734) zuerst eine Theorie der Verbrennung zu geben; er hielt die Erden (im weitern Sinne des Worts) für Elemente, während nach ihm die Metalle zusammengesetzte Körper sein sollten, bestehend aus einer Erde und einer Art Feuergeist, den er *Phlogiston* nannte. Bei der Verbrennung nun entweiche dieser Feuergeist und es bleibe die Erde zurück. Alle brennbaren Körper enthielten mehr oder weniger Phlogiston; bei der Verbrennung entledigten sie sich desselben; Stahl nannte diesen Process *dephlogistisiren*. Wurde ein verbranntes Metall durch Erhitzen mit Kohle wieder verbrennlich, so glaubte er, das Phlogiston sei wieder mit ihm verbunden, es sei *phlo-*

gistisirt worden. Stahl nahm also da eine Zersetzung an, wo wir eine Verbindung sehen, übersah aber, dass die Körper beim Verbrennen an Gewicht zunehmen, anstatt dass sie beim Verluste eines Bestandtheils etwas an Gewicht verlieren sollten.

Schon vor der im Jahre 1774 am 1. Aug. von Priestley gemachten Entdeckung des Sauerstoffgases hatte Lavoisier im J. 1772 den Satz festgestellt, dass die Körper bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme erlitten, welche in einer gewissen Fixation der Luft ihren Grund habe; durch fortgesetzte, höchst genaue Versuche fand Lavoisier, dass ein und dieselbe Quantität Luft nur zur Verbrennung einer bestimmten Menge eines brennbaren Körpers fähig sei; er bewies ferner, immer die Waage in der Hand, deren Gebrauch er zuerst in die Chemie einführte, dass ein Körper bei seiner Verbrennung gerade soviel an Gewicht zunehme, als die angewandte Luft an Gewicht verliere. Die Entdeckung des Sauerstoffs besser als Priestley benutzend, definirte er die Verbrennung ungefähr als den Process, wobei sich ein Element mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung verbindet.

Nur Elemente sind verbrennlich, nicht zusammengesetzte Körper. Wenn zusammengesetzte Körper verbrennen, so verbinden sie sich nicht als solche mit Sauerstoff, sondern ihre Elemente sind es, die bei der Verbrennung sich mit dem Sauerstoff der Atmosphäre vereinigen. So verbrennt Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefliger Säure, nicht zu einem Oxyde jener Verbindung.

Das *Feuer*, welches vor Lavoisier meist als wesentlich zur Verbrennung angesehen wurde, zerfällt nach ihm in zwei nur zufällige Erscheinungen bei der Verbindung der Elemente mit Sauerstoff. Die Wärme entwickelt sich bei den meisten Verbindungen des Sauerstoffs mit Elementen nur darum, weil das Sauerstoffgas dabei bedeutend verdichtet wird, d. h. weil die im gasigen Oxygen enthaltene latente Wärme mit einem Male frei wird; das Licht entsteht, indem das Verbrennungsproduct oder auch der noch unverbrannte Körper durch jene Wärme in lebhaftes Glühen geräth. Diese Erscheinungen sind demnach häufige Begleiter der Verbrennung, die dabei als nicht unbedingt nothwendig, nicht wesentlich erscheinen. Lavoisier hätte hinzufügen können, dass Licht zuweilen auch ohne Wärme wahrgenommen wird, dass sich Feuer auch bei Zersetzungen zeigt, dass es endlich auch andre

Körper als reine Elemente giebt, welche sich unter Licht- und Wärmeentwicklung vereinigen.

So geschieht z. B. die Verbindung von Talkerde mit wasserfreier Schwefelsäure unter lebhafter Feuererscheinung.

Die Sauerstoffverbindung selbst kann aber im Gegentheil auch ohne bestimmtes Hervortreten jener Phänomene statt haben; denn geht die Oxydation nur langsam vor sich, so tritt die dabei entwickelte Wärme sehr bald an andre Körper über, so dass sie selbst unbemerkbar und eine Lichterscheinung unmöglich wird.

Lavoisier's Ansicht über das Zufällige jener die Verbrennung begleitenden Phänomene muss daher als völlig richtig erkannt werden; weniger ist dies aber der Fall rücksichtlich seiner Erklärung von der Entstehung jener Erscheinungen, namentlich der Wärme; denn es findet bei der Vereinigung mancher Elemente mit Sauerstoff nicht nur keine Verdichtung statt, sondern sogar eine Expansion, so dass eher Kälteentwicklung erwartet werden sollte.

Kohlenstoff verdünnt sich gleichsam im Sauerstoffgas bei der Verbrennung, wie Salpeter im Wasser, erzeugt aber dabei Wärme, während dieser bei seiner Auflösung Abkühlung bedingt.

Da man also in der Verdichtung nicht eine gnügende Erklärung für die bei der Verbrennung sich erzeugende Wärme finden konnte, so vermuthete man ihre Ursache darin, dass die specifische Wärme des Verbrennungsproducts weit geringer sein möge, als die der bei der Verbrennung thätigen Elemente; allein nachdem Delaroche und Bérard, Dulong und Petit die specifische Wärme der Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen mit möglichster Genauigkeit untersucht hatten, ergab sich auch diese Erklärung als unzulässig, wie schon aus dem einzigen Beispiele der Verbrennung des Wasserstoffgases hervorgeht, bei welcher sich fast die intensivste Hitze entwickelt, die wir kennen.

Die specifische Wärme einer bestimmten Quantität Wasser ist beinahe noch einmal so gross, als die Summe aus der specifischen Wärme der ihm zugehörigen Sauerstoffmenge und der des in ihm enthaltenen Wasserstoffs. Da die spec. Wärme des Wassers = 1 angenommen wird, so denken wir uns die von 100 Theilen = 100; in 100 Theilen Wasser sind aber 11,1 Wasserstoff und 88,9 Sauerstoff enthalten; die spec. Wärme des Wasserstoffs ist = 3,2936, die des Sauerstoffs = 0,2361; wenn nun 11,1 Theile Wasserstoff 36,23 und 88,9 Theile Sauerstoff 20,99

spec. Wärme enthalten, so müsste die von 100 Theile Wasser = 57,22 sein.

Man hat übrigens in neuester Zeit gefunden, dass die Wärmequantitäten, welche bei Verbrennungen oder chemischen Verbindungen überhaupt entwickelt werden, ebenso in bestimmten und multipeln Proportionen zu einander stehen, wie die Elemente selbst.

Hierzu kommt, dass die bei der Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten Wasserdämpfe ein unendlich grösseres Volumen gerade durch die entwickelte Wärme einnehmen, als Sauerstoff und Wasserstoff vor ihrer Vereinigung hatten. Die Quelle der Wärme bei der Verbrennung ist demnach weder in einer Verdichtung der Elemente noch in einer Verminderung der specifischen Wärme zu suchen.

Lavoisier's Theorie der Verbrennung würde trotz dieses Mangels ihrer Hauptsache nach richtig geblieben sein, wenn sich nicht in späterer Zeit einige Thatsachen herausgestellt hätten, wodurch sie, wenn auch nicht in ihren Grundpfeilern erschüttert, doch weiter ausgebaut werden musste. Schon Kunkel kannte jenes bekannte Experiment, Kupfer in Schwefeldampf zu verbrennen, ohne dass der geringste Zutritt von Sauerstoff stattfindet. Die meisten Metalle können sich mit Schwefel unter Wärme- und Lichtentwicklung vereinigen. Nach der Entdeckung des Chlors, Broms, Iods fand man, dass auch diese Körper besonders im gasförmigen Zustande sich unter denselben Erscheinungen mit vielen Elementen, gleich dem Sauerstoff, vereinigen können.

Verbrennt man Kalium in Chlor, Brom oder Iodgas, so entsteht Kaliumchlorid- bromid- iodid, so wie in Sauerstoff Kaliumoxyd entsteht.

Man war genöthigt, auch Selen, Tellur, Phosphor und Arsen zu den Verbrennungsunterhaltern zu zählen, da auch die Dämpfe dieser Elemente bei ihrer Vereinigung mit manchen Metallen vollkommne Verbrennungserscheinungen darbieten.

Antimon entzündet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorgas, was nicht einmal Kalium in Sauerstoff thut. Dass unsre gewöhnlichen Verbrennungsmaterialien in jenen Gasen sich meist nicht entzünden lassen, rührt von der geringen Verwandtschaft jener Elemente zum Kohlenstoff her, an welchem jene Stoffe fast sämmtlich reich sind, und kann daher der Ansicht, dass auch in andern Gasen, als Sauerstoff, wahre Verbrennungen vor sich gehen, durchaus nicht entgegen sein.

Der Begriff der Verbrennung musste daher nach diesen Thatsachen etwas weiter gefasst werden, als ihn Lavoisier genommen hatte. Von jeder Theorie absehend, würde man daher die Verbrennung für die chemische Verbindung eines Elementes mit einem von jenen Körpern im gasförmigen Zustande unter Licht- und Wärmeentwicklung zu erklären haben.

Nachdem man schon frühzeitig (Wilke 1766) einen Zusammenhang zwischen dem Lichte des electrischen Funkens und dem Feuer der Verbrennung geahnet, nachdem Davy gezeigt hatte, dass bei jeder chemischen Verbindung Electricität frei werde, und die Intensität derselben der Stärke der chemischen Verwandtschaft entspreche: suchte Berzelius in der Verbrennung eine Ausgleichung der nach der electrochemischen Theorie in jedem Elemente enthaltenen, ungleichnamigen Electricitäten. Begnügen wir uns nicht mit den die Verbrennung betreffenden Thatsachen, so nehmen wir mit Berzelius die electrochemische Theorie als die für jetzt beste Hypothese über Verbrennung an. Ihr gemäss würde eine Definition von Verbrennung etwa folgender Massen lauten: ***Verbrennung*** ist die unmittelbare Vereinigung eines mehr oder weniger positiven Elementes mit einem negativen Elemente, wobei durch plötzliche Neutralisation der Electricitäten die Erscheinung des Feuers eintritt. Hiernach wäre *Verbrennungsunterhalter (Zünder)* ein stark electronegatives, meist gas- oder dampfförmiges Element, ein *verbrennlicher* Körper dagegen ein mehr positives Element oder ein an solchen Elementen reicher Körper; ein *verbrannter* Körper könnte aber beinahe jeder einfach zusammengesetzte, d. h. aus 2 Elementen bestehende Körper sein, da die meisten derselben als electronegatives Element einen Verbrennungsunterhalter haben.

Das zum Verbrennungsunterhalter sich electropositiv verhaltende Element eines verbrannten Körpers nennt man *Radical.* Das Radical kann nichts desto weniger in der electrochemischen Reihe dem negativen Ende derselben sehr nahe stehen; es leuchtet daher in diesem Falle von selbst ein, dass jener Hypothese nach die Polaritäten zweier mehr negativelectrischer Elemente bei ihrer Vereinigung sich nicht vollkommen ausgeglichen haben können, und dass demnach die negative Polarität noch vorwalten, und der Verbindung Verwandtschaft zu andern, nach der Verbrennung mehr positiv polaren Körpern mittheilen muss.

Jenen electronegativen verbrannten Körper, welcher die Eigenschaft hat, sich mit electropositiven, verbrannten Körpern zu vereinigen, nennt man unsern jetzigen Begriffen nach *Säure*. Den electropositiven Theil eines doppelt zusammengesetzten Körpers nennt man *Base*, das Radical der Base ist meist ein mehr positives Element; dasselbe Radical kann aber zuweilen, mit mehr Atomen eines Zünders verbunden, auch eine Säure bilden.

Einen aus Säure und Base zusammengesetzten Körper nennt man ein *Salz*. In der Säure und der Base eines Salzes findet sich in der Regel ein gleichnamiges Element, am häufigsten Sauerstoff, doch kann dessen Stelle auch durch Schwefel, Chlor und andere Zünder vertreten werden; man hat daher nicht blos Sauerstoffsalze, sondern auch Schwefelsalze u. s. w., und unterscheidet jetzt Sauerstoffsäuren, Schwefelsäuren, sowie Sauerstoffbasen, Schwefelbasen u. dergl.

$NaO + Sb_2 O_5 =$ antimonsaures Natron, *Antimonias natricus*. $NaS + Sb_2 S_5 =$ schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, *Sulphantimonias natricus*. $KCl + PtCl_2 =$ chlorplatinsaures Chlorkalium, *Chloroplatinas kalicus*.

Da Säuren und Basen sich in mehr als einem Verhältnisse vereinigen können, so unterscheidet man neutrale, saure und basische Salze. Ein *neutrales Salz* ist ein solches, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie die Zahl der Sauerstoffatome in der Basis zu der Zahl der Sauerstoffatome in der Säure verhält. *Basische* Salze sind daher solche, in welchen sich eine grössere Menge Basis, *saure*, in denen sich eine grössre Menge Säure als in dem neutralen Salz befindet. In den meisten sauren Salzen wird die zur Bildung eines neutralen Salzes fehlende Quantität Basis fast immer durch ein Aequivalent Wasser vertreten. Die Salze verbinden sich wieder unter einander zu Doppelsalzen, meistens enthalten dieselben einerlei Säure, aber verschiedene Basis, seltner zweierlei Säure und dieselbe Basis, noch seltner verschiedene Säuren und verschiedene Basen.

Der saure Geschmack und die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, kann also nicht mehr wie früher zur Characterisirung einer Säure oder eines sauren Salzes dienen. Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure und viele andre sind ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, Borsäure bräunt das Curcumäpigment (Eigenschaft der stärksten Basen); schwefelsaures Eisenoxyd schmeckt sauer und röthet Lackmus, ist aber ein neutrales Salz, da sich der Sauerstoff im Eisenoxyd zu dem in der Schwefelsäure, wie

in allen neutralen schwefelsauren Salzen = 1 : 3 verhält. 100 Th. schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2 O_3 + 3 SO_3$) enthalten in der Base 12,087 Th. Sauerstoff und in der Säure = 36,263 Th.; 12,087 : 36,263 = 3 At. O : 9 At. O = 1 : 3. Die Soda, kohlensaures Natron, ist ein neutrales Salz, obgleich es laugenhaft schmeckt und Curcumäpigment bräunt; 100 Th. NaO. CO_2 enthalten in der Base 14,985 Th. Sauerstoff, in der Säure 29,970 Th.; da 14,985 : 29,970 = 1 : 2, so ist das kohlensaure Natron für ein neutrales Salz, und jene Eigenschaften desselben für zufällig, d. h. zur Bestimmung der Neutralität des Salzes für unwesentlich zu halten.

In neuerer Zeit haben einige berühmte Chemiker eine ganz andre Ansicht von der Constitution und Neutralität der Salze aufgestellt, welche aber, dem jetzigen Stande der Sache nach, nicht nur für den Anfänger zu schwer verständlich ist, als dass sie hier mit Leichtigkeit auseinandergesetzt und verstanden werden könnte, sondern auch keiner consequenten Durchführung fähig ist, ohne die einfachsten Thatsachen umzugestalten und in das ganze System der Salze eine Verwirrung zu bringen; man wird sie unter: organische Säuren näher beschrieben finden.

Ozon.

Das Ozon, von Schönbein entdeckt, ist noch ein höchst problematischer Körper; er soll die Ursache des bekannten Geruchs sein, der sich oft nach Entladung electrischer Batterien, des Blitzes u. dergl. bemerklich macht. Bei Zersetzung des Wassers mittelst eines hydroelectrischen Apparats theilt er sich dem Wasser ebensowohl als den entwickelten Gasen mit; in verschlossenen Gefässen halten diese Stoffe den eigenthümlichen Geruch lange zurück; der Geruch, der übrigens electrisch nur unter Vermittlung von Gold- oder Platindrähten hervorgebracht werden kann, tritt am positiven Pole hauptsächlich hervor, es ist also ein stark negativer Körper. Man kann ihn aber auch chemisch durch Schütteln von Phosphor mit Wasser und Luft erzeugen. Das Sauerstoffgas, welches demnach gewöhnlich den Stoff abgedunstet enthält, verliert den Geruch durch Quecksilber, Zink, Eisen, Zinn, Blei, Antimon, Wismuth, Arsenik und Kohle; Oxydulsalze, Gold- und Platinstreifen werden dadurch negativ polarisirt; durch Wasserstoffgas wird jedoch diese Eigenschaft den Metallstreifen entzogen. Ozonisirtes Sauerstoffgas zerstört alle Pflanzenfarben, erregt beim Einathmen Catarrh, zersetzt Iodkalium (unter Abscheidung von Iod iodsaures Kali bildend) Iodwasserstoff, Bromkalium, oxydirt alle oxydirbaren Metalle schon in der Kälte, zersetzt

Schwefelwasserstoff. Durch Erhitzen verliert aber dieses galvanisirte Sauerstoffgas alle diese Eigenschaften; es verhält sich dann nur wie gewöhnliches.

Wasserstoff. *Hydrogenium. H.*

Vorkommen. An Sauerstoff gebunden im Wasser, in den meisten organischen Substanzen, selten frei mit andern Gasen vermengt.

Bereitung. Man leitet Wasserdämpfe über glühendes Eisen oder übergiesst Zink mit verdünnter Schwefelsäure.

$Fe + HO = FeO + H$ und $Zn + HO + SO_3 = ZnO\,SO_3 + H$.

Eigenschaften. Permanentes Gas, farblos, ohne Geschmack und Geruch (wenn es nicht mit Kohlenwasserstoffarten vermengt ist), am leichtesten unter allen Gasen, spec. Gew. = 0,0688, Lichtbrechungsvermögen (im Verhältniss zur atmosphärischen Luft) = 6,61436; specifische Wärme (im Verhältniss zu einem gleichen Gewichte Wassers) = 3,88; irrespirabel; mit Sauerstoff gemengt und eingeathmet, macht es die Stimme heller und höher, wird nicht vom Wasser absorbirt, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unterhält die Verbrennung nicht, lässt sich aber entzünden und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme, entwickelt dabei die höchsten Hitzegrade; (es entwickelt so viel Wärme, dass es das 315,2fache seines Gewichts Eis von 0^0 Temp. schmelzen könnte); mit Sauerstoff gemengt und entzündet, vereinigt es sich unter Explosion zu Wasser; entzünden lässt es sich durch jede Temperatur über 400^0, durch den electrischen Funken, durch Platinschwamm.

Ein Gemeng von 1 Volumen Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff nennt man Knallluft. Luftballon, Knallgasgebläse, chemische Harmonika, Eudiometer.

Oxyde.

Wasser, *Aqua, HO. II.*

Vorkommen. Im freien Zustande nimmt es den grössten Theil der Erdoberfläche ein, gebunden findet es sich in vielen Körpern.

Bereitung. Gewöhnliches Wasser wird durch sorgfältige Destillation gereinigt.

Eigenschaften. Tropfbarflüssig, erstarrt bei 0^0, bleibt jedoch bei völliger Ruhe oft einige Grade unter 0 flüssig; es hat bei $+ 4{,}1^0$ seine grösste Dichtigkeit, durch den Druck einer

Atmosphäre wird es um 0,000048 seines Volumens zusammen gedrückt; es siedet bei 100°; der Dampf nimmt den 1700-fachen Raum des Wassers ein, woraus er sich bildete; das spec. Gewicht des Wasserdampfs verglichen mit dem der atmosphärischen Luft ist = 0,6214; spec. Wärme desselben im Vergleich zu einem gleichen Vol. Luft = 0,96, zu einem gleichen Gewichte Luft = 3,136; das spec. Gewicht des Eises verhält sich zu dem des Wassers = 9 : 10. Die Krystallform des Eises ist gewöhnlich eine doppeltsechsseitige Pyramide; die Grundform ein regelmässiges sechsseitiges Prisma.

Ein Cubikcentimeter Wasser ist bei 4,1° C. = 1 Gramm franz. Decimalgewicht.

Das Wasser kann von allen Gasarten etwas in sich aufnehmen, jedoch findet nicht zu allen chemische Anziehung statt; mit zusammengesetzten Körpern, vorzüglich mit oxydirten, verbindet es sich sehr häufig in bestimmten Proportionen zu Hydraten; es kann die Stelle von Säuren und von Basen vertreten (amphoter), ja sogar die von Salzen (Halhydratwasser); ist das allgemeinste Lösungsmittel; bildet das Wasser mit einem Körper ein Hydrat, so wird Wärme entwickelt, löst es jedoch den Körper auf, so wird immer Wärme gebunden, d. h. es entsteht Kälte; bei vielen Körpern, z. B. Chlorcalcium, kann man beides beobachten. Das Wasser besteht dem Gewichte nach aus 88,9 Th. Sauerstoff und 11,1 Th. Wasserstoff.

Anmerk. Alle Chemiker sind darin mit einander einverstanden, dass das Wasser auf eben angeführte Weise dem Gewichte nach zusammengesetzt ist; allein nur rücksichtlich der hypothetischen Zusammensetzung des Wassers nach Atomen findet eine Verschiedenheit der Meinung statt. Die Anhänger der Volumentheorie (s. S. 14) nehmen das Wasser als zusammengesetzt an aus 2 Atomen Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, weil sich gerade 2 Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Allein da sich der unbedingten Annahme der Volumentheorie mehrere noch nicht gnügend gelöste Zweifel entgegenstellen (s. a. a. O.), so sind im Verlaufe dieses Werks nur die Atome angenommen worden, die sich aus den Gewichtsverhältnissen ergeben, zumal da diese doch immer die Hauptbasis der Atomenberechnung bleiben werden. Die Atome sind also in diesem Werke den Gewichtsverhältnissen, in welchen sich die Elemente verbinden und ersetzen können, äquivalent angenommen worden, d. h. die Atome sind hier gleich den Aequivalenten. Während nach der Volumentheorie 2 Atome der Elemente *Wasserstoff*, *Stickstoff*,

Chlor, *Brom*, *Iod* und *Fluor* einem Atome Sauerstoff äquivalent sind, halten wir uns an die einfachere Bestimmung, dass die äquivalenten Gewichtsmengen jener Elemente uns zugleich die Atome andeuten. *Es sind also die Atome für die angeführten Elemente zu verdoppeln, wenn man die in diesem Buche angeführten Formeln nach denen der Volumentheorie umändern will.*

Wasserstoffhyperoxyd. HO_2. Ḧ.

Um es darzustellen, bringt man Baryumhyperoxydhydrat mit einer etwas verdünnten Säure, Salzsäure, Schwefelsäure, Kieselflusssäure oder Phosphorsäure zusammen, so dass die Flüssigkeit nie alkalische Reaction zeigt und stets abgekühlt wird.

$BaO_2 + HO$ und SO_3 bildet $= BaO + SO_3$ und HO_2.

Syrupartige Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,453, farb- und geruchlos, von bitterlichem, ekelerregendem Geschmacke, bewirkt auf der Haut weisse Flecken und stechenden Schmerz; fängt bei + 20° an, sich (in HO und O) zu zersetzen, in Wasser gelöst, erst bei + 50°; bleicht Pflanzenfarben. Basen, Hyperoxyde und unedle Metalle zersetzen es unter Explosion; die Oxyde der edeln Metalle zersetzen es ebenfalls und verlieren ihren eignen Sauerstoff. Kalk, Strontian, Kupfer, Zink, Wismuth werden dadurch in Hyperoxyde verwandelt; Säuren verhindern die leichte Zersetzbarkeit dieses Körpers; durch einige organische Substanzen wird er zersetzt, ohne dass diese eine Veränderung erleiden.

Kohlenstoff. *Carbogenium.* C.

Vorkommen. Der Kohlenstoff kommt in 3 allotropischen Zuständen vor; am reinsten als Diamant, $C\alpha$; auch als Graphit und Anthracit, $C\beta$, und endlich gebunden in der Kohlensäure und in allen organischen Körpern, $C\gamma$.

Darstellung. Durch Glühen von Lampenrus; durch stundenlanges Glühen von 2 Th. Eisenfeile, 1 Th. Braunstein und 1 Th. Kienrus; die erkaltete Masse hinterlässt nach hinlänglichem Auskochen mit Salzsäure den Kohlenstoff ziemlich rein; durch Leiten von Phosphordämpfen über glühenden kohlensauren Kalk.

Der Phosphor bemächtigt sich des Sauerstoffs der Kohlensäure und verbindet sich mit dem Kalk, Kohlenstoff wird ausgeschieden. Kohle erhält man durch anhaltendes Glühen organischer Substanzen in verschlossenen Gefässen (trockne Destillation), vege-

tabilische meist aus Holz, animalische aus Fleisch, Blut, Klauen, Knochen; letztre enthält Stickstoff gebunden, von diesem wird sie durch Glühen mit kohlensaurem Kali und vom phosphorsauren Kalk durch Auslaugen mit Salzsäure getrennt.

Eigenschaften. Als *Diamant* krystallisirt der Kohlenstoff in Oktaedern, spec. Gew. 3,5, spec. Wärme = 0,14687; am härtesten unter allen Körpern, stärkste lichtbrechende Kraft, eigenthümlich glänzend, vollkommen farblos (im nicht ganz reinen Zustande verschieden gefärbt), *leitet Electricität nicht*, verbrennt nur bei den stärksten Hitzegraden. Als *Graphit* krystallisirt er in sechsseitigen Säulen, ist weich, abfärbend, blättrig, dunkelbleigrau, undurchsichtig, *leitet Electricität*, spec. Gewicht = 1.8 bis 2,09, spec. Wärme = 0,201. Stein-, Pflanzen- und Thierkohle, so wie künstlich bereiteter Kohlenstoff sind meist ohne Spur von Krystallisation (ausser etwa der vor dem Gebläse der Hohöfen bei Erzeugung des grauen Roheisens gebildete, künstliche Graphit), compact oder pulverförmig, dicht oder porös, spec Wärme = 0,2411, unschmelzbar, feuerbeständig, Electricität schlecht leitend, undurchsichtig, meist schwarz, zuweilen metallglänzend (Steinkohle, Thierkohle, künstlicher Graphit), geruch- und geschmacklos, unlöslich in allen Lösungsmitteln (in schmelzendem Gusseisen löst er sich etwas auf, scheidet sich beim Erkalten wieder aus), ohne Reaction auf Pflanzenfarben; bei vollkommnem Zutritt von Sauerstoff erhitzt, verbrennt er unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zu Kohlensäure. Kohle (insbesondere die des Holzes) hat in hohem Grade die Eigenschaft, Gase zu absorbiren; ebenso nimmt sie Miasmen oder üble Gerüche in sich auf; aus Flüssigkeiten nimmt die Kohle (vorzüglich thierische) Extractiv- und Farbstoffe auf und entfärbt auf diese Weise jene Körper.

Oxyde.

Kohlenoxyd. CO, bildet sich bei unvollkommener Verbrennung der Kohle, bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper. Man bereitet es durch Leiten von Kohlensäure über glühende Kohlen ($CO_2 + C = 2\,CO$) — durch Glühen von Metalloxyden mit überschüssiger Kohle ($ZnO + C = Zn + CO$) — durch Glühen von kohlensauren Alkalien mit Kohle. Farbloses Gas, spec. Gew. = 0,9727, geruch- und geschmacklos, irrespirabel, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; entzündet verbrennt es mit hellblauer, wenig leuchtender Flamme,

verbindet sich weder mit Säuren noch Basen, wohl aber mit Kalium und am Sonnenlichte mit Chlor.

Kohlensäure, CO_2.

Die atmosphärische Luft enthält hiervon ungefähr 0,0005; sie findet sich in grossen Mengen in manchen natürlichen Höhlen, in Gruben (vorzüglich aus Kohlenflötzen hervorströmend, böse Wetter), in vielen Mineralwässern (Säuerlingen); gebunden an Basen, vorzüglich an Kalk; sie bildet sich beim Verbrennen unsrer gewöhnlichen Brennmaterialien, bei der Gährung und Fäulniss organischer Körper, beim Athmen der Thiere. Zu ihrer Darstellung übergiesst man kohlensauren Kalk mit Salzsäure.

Coërcibles Gas (bei einem Drucke von 36 Atmosphären wird es tropfbarflüssig, Thilorier hat es sogar im festen Zustande erhalten), spec. Gew. = 1,5245, farblos, von schwach säuerlich stechendem Geruche, erfrischendem Geschmacke, irrespirabel, wird vom Wasser absorbirt, durch Kochen daraus wieder ausgetrieben, röthet feuchtes Lackmus vorübergehend, brennende Körper verlöschen in ihm. Die Kohlensäure verbindet sich mit den meisten Basen (ausser mit Alaunerde, Zirkonerde, Ceroxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd und den Oxyden der meisten mehr negativen Metalle); die kohlensauren Salze, *Carbonates*, sind in Wasser unlöslich, ausser den kohlensauren Alkalien; letztere bräunen Curcumäpigment; durch Glühen verlieren die meisten derselben ihre Säure, ausser den kohlens. Alkalien, Baryt und Strontian; durch stärkre Säuren wird aus diesen Salzen die Kohlensäure unter Aufbrausen ausgetrieben.

Die Lösungen der ätzenden Erden ziehen freie Kohlensäure an und trüben sich damit.

Kohlenwasserstoff im Minimo des Kohlenstoffs, *Wasserstoffsubcarburet*, CH_2, findet sich in Sümpfen (*Sumpfluft*) und in Kohlenschachten (*schlagende Wetter, feurige Schwaden*); bildet sich beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Schwefelsäure oder Salzsäure, bei der trocknen Destillation und bei der Fäulniss organischer Stoffe; wird erhalten, wenn man Steinkohlengas durch glühende Röhren leitet, oder es aus Sümpfen durch Umrühren des Schlammes auffängt und durch Schütteln mit Kalkwasser reinigt; am besten aber durch Erhitzen von $10^2/_3$ Th. geschmolzenen Barythydrats mit $10^1/_3$ Th. wasserfreien, essigsauren Natrons ($NaO . C_4 H_3 O_3 + BaO . HO = BaO . CO_2 + NaO . CO_2 + 2 CH_2$).

Farbloses Gas, ohne Geschmack, von schwach widerlichem Geruche, irrespirabel; spec. Gew. = 0,5589; strahlenbrech. Kraft 2,0927; Wasser absorbirt $^1/_{27}$ seines Volumens, ohne Reaction, verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen, in glühenden Röhren zerfällt es in Kohlenstoff und Wasserstoff; durch dieselben Mittel entzündbar wie Wasserstoff; verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme; explodirt mit Sauerstoff gemengt, wird durch Chlor nur unter Vermittlung des Lichtes oder des electrischen Funkens zersetzt.

Entweder $CH_2 + 2\,HO + 4\,Cl = CO_2 + 4\,HCl$ oder $CH_2 + HO + 3\,Cl = CO + HCl$.

Kohlenwasserstoff im Maximo, *ölbildendes Gas, Wasserstoffsubcarburet*, CH, bildet sich bei schnellem Erhitzen organischer Körper (Fette, Harze); wird im Grossen erhalten durch Glühen von Steinkohlen in gusseisernen Cylindern, Abkühlen des entwickelten Dampfes und Behandeln mit Kalkmilch; im Kleinen durch Erhitzen von 1 Th. Alkohol mit 4 Th. concentr. Schwefelsäure. ($C_2\,H_3\,O + SO_3 . HO = SO_3 . 2\,HO + 2\,CH$), oder wenn man zu Schwefelsäure, die bei + 160° siedet, allmälig immer so viel Alkohol zutreten lässt, dass der Siedepunkt nicht über + 165° steigt.

Farbloses Gas, spec. Gewicht = 0,9852, lichtbrechende Kraft = 1,8186, spec. Wärme = 1,553, von ekelerregendem Geruche, wirkt eingeathmet sehr giftig; Wasser absorbirt $^1/_6$ Volumen, ohne Reaction; durch rothglühende Röhren geleitet verliert es Kohlenstoff und verwandelt sich in Sumpfluft; verbrennt mit lebhafter, stark leuchtender Flamme; mit Sauerstoff gemengt und entzündet explodirt es; mit Chlorgas condensirt es sich zu einem ölartigen Körper (Chloräther), verbindet sich weder mit Säuren noch Basen.

Wasserstoffbicarburet, C_2H, durch Zersetzung des bei der Kaliumbereitung erhaltenen Kohlenstoffkalium mittels Wasser gewonnen; ist ein farbloses Gas, verbrennt mit leuchtender Flamme, explodirt mit Chlorgas gemengt.

Anmerk. Die hier nicht beschriebenen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff sind unter den Zersetzungsproducten organischer Körper und den zusammengesetzten Radicalen abgehandelt.

Stickstoff. *Nitrogenium. Azotum.* *N. Az.*

Vorkommen. Frei in der atmosphärischen Luft, gebunden höchst selten in Fossilien, häufig in thierischen Substanzen.

Bereitung. Man entzieht der atmosphärischen Luft den Sauerstoff durch Verbrennen von Phosphor, durch Schütteln der Luft mit Bleiamalgam oder feuchten Schwefelalkalien; man erhält ihn auch durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak ($H_3N + NO_3 = 3HO + 2N$), durch Leiten von Chlor in Aetzammoniak ($4H_3N + 3Cl = 3HCl + 3H_3N + N$).

Eigenschaften. Permanentes Gas, spec. Gewicht = 0,976 oder 0,972, spec. Wärme (im Verhältniss zu einem gleichen Gewichte Wasser) = 0,2733; Strahlenbrechung (im Verhältniss zur atmosph. Luft) = 1,03408, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, in reinem Zustande irrespirabel, wird nur wenig vom Wasser absorbirt, ohne Reaction, unterhält die Verbrennung nicht, kann auch nicht entzündet werden; lässt sich mit andern Elementen nur in dem Augenblicke, wo er aus einer andern Verbindung frei wird (*in statu nascenti*) verbinden; um sich mit Sauerstoff vereinigen zu können, ist ausser dieser Bedingung noch die Gegenwart eines prädisponirenden Körpers (Wasser, Kali, Kalk) erforderlich (s. Salpeterbereitung). Entzündet man ein Gemeng von Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so bildet sich Salpetersäurehydrat.

Atmosphärische Luft ist ein Gemeng von 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff, oder 76,7 Gewichtstheilen Stickstoff und 23,3 Th. Sauerstoff; ihr spec. Gewicht ist im Verhältniss zu dem des Sauerstoffs = 0,90695; der Kohlensäuregehalt der Luft ist veränderlich (meist $^1/_{2000}$ Vol.), ebenso der Wasserdampf, andre Beimengungen sind zufällig. Um den Sauerstoffgehalt der Luft zu bestimmen, hat man verschiedene Mittel und Instrumente (Eudiometer, Luftgütemesser) vorgeschlagen.

Das Instrument ist eine graduirte Röhre, mit welcher über Quecksilber operirt wird; zur Sauerstoffabsorption hat man angewendet: Stickstoffoxyd, langsam oder schnell verbrennenden Phosphor, Schwefelkaliumlösung, eine mit Stickstoff gesättigte Lösung von Eisenvitriol, Wasserstoff und den electrischen Funken oder Platinschwamm, feinzertheiltes, befeuchtetes Blei, mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtetes Kupfer.

Oxyde.

Stickstoffoxydul, NO, Ṅ, kann bereitet werden durch Auflösen von Zink oder Eisen in verdünnter Salpetersäure, oder durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak bis zu 250° ($H_3N + NO_5 = 3\,HO + 2\,NO$), oder durch Reduction von Stickstoffoxyd mittels Schwefelwasserstoff, Eisenfeile u. s. w. Coërcibles Gas, spec. Gew. 1,527, farblos, von süsslich angenehmen Geruch und Geschmack, erzeugt beim Einathmen Heiterkeit und einen rauschähnlichen Zustand (daher *Lustgas*), endlich Schlagfluss oder Manie, wird von Wasser und Alkohol absorbirt, ohne Reaction, nicht entzündlich; verbrennliche Körper verbrennen darin mit lebhafterer Flamme, als in atmosphärischer Luft; ein glimmender Spahn entzündet sich darin.

Stickstoffoxyd, *Salpetergas*, NO_2, N̈, bildet sich bei den meisten durch Salpetersäure bewerkstelligten Oxydationsprocessen, wird erhalten, wenn man Metalle in mässig concentr. Salpetersäure auflöst. Farbloses Gas, spec. Gew. = 1,0392, irrespirabel, wird wenig vom Wasser absorbirt, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, färbt einige thierische Stoffe gelb; in Berührung mit Sauerstoff verwandelt es sich in salpetrige Säure; die meisten entzündeten Körper verlöschen in ihm ausser Phosphor, Kalium und sehr stark glühende Kohle; durch Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff wird es unter Abscheidung von Schwefel oder Phosphor zu Oxydul reducirt, mit Wasserstoffgas gemengt und mit frischgeglühtem Platinschwamm in Berührung gebracht, bildet es Wasser und Ammoniak ($NO_2 + 5\,H = H_3\,N + 2\,HO$); von Salpetersäure wird es absorbirt, Lösungen von Eisenoxydulsalzen färbt es dunkelbraun; verbindet sich nicht mit Basen, bildet aber mit Schwefelsäure einen harten farblosen Körper und geht mit den meisten starken Säuren Verbindungen ein, z. B. mit Phosphorsäure, Arsensäure, Chromsäure, Weinsäure und Essigsäure.

Salpetrige Säure, *untersalpetrige Säure*, NO_3, N̈. Mengt man 4 Vol. Stickstoffoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff, so erhält man diesen Körper als dunkelrothgelbes, coërcibles Gas, wird bei — 20° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt; es ist von erstickendem, stechendem Geruche, zersetzt sich mit Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd ($3\,NO_3 + Aq. = 2\,NO_2 + NO_5\,Aq.$), färbt organische Substanzen bleibend

gelb; ist ein kräftiges Oxydationsmittel, geht mit Schwefelsäure und Wasser eine krystallinische Verbindung ein; wird durch Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt, ebenso durch Alkalien und unlösliche Metalloxyde, ausser wenn diese nur mit Wasser befeuchtet oder jene in ganz concentrirter Lösung enthalten sind; am besten verbindet sie sich *in statu nascenti* mit Basen.

Die salpetrigs. Salze, *Nitrites*, entstehen durch gelindes Erhitzen salpetersaurer Alkalien oder durch Digestion von salpeters. Bleioxyd oder Silberoxyd mit metallischem Blei oder Silber; durch doppelte Wahlverwandtschaft lässt sich von diesen Basen die salpetrige S. auf andre übertragen. Die salpetrigs. Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoff und Stickstoff; in Wasser sind sie schwer löslich oder unlöslich, ausser den Alkalisalzen; letztre bräunen das Curcumäpigment; mit verbrennlichen Körpern erhitzt verpuffen sie; mit Schwefelsäure oder Essigsäure übergossen entwickeln sie gelbrothe Dämpfe.

Salpetersäure. *Ac. nitricum.* NO_5. $\dddot{N}$.

Vorkommen. Im Regenwasser nach Gewittern, an Basen vorzüglich an Natron oder Kali gebunden im Mineralreiche ziemlich selten.

Bildung. Wenn man durch ein Gemeng von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff den electrischen Funken schlagen lässt, so bildet sich salpetersaures Ammoniak. Werden Ammoniakgas, Salmiakdämpfe, Cyangas mit Luft gemengt über erhitzten Platinschwamm geleitet, so bildet sich ebenfalls Salpetersäure. Gehen stickstoffhaltige organische Substanzen bei hinreichendem Luftzutritt und Gegenwart von Basen in Fäulniss über, so erzeugen sich salpetersaure Salze.

Der *in statu nascenti* befindliche Stickstoff wird durch die Base disponirt, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden.

Darstellung. 102 Th. salpeters. Kali oder 86 Th. salpeters. Natron werden mit 98 Th. concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt.

Es ist nothwendig, dass sich ein doppeltschwefels. Salz bildet; zur Sättigung der in den erwähnten Mengen salpetersaurer Salze enthaltenen Basen wären 49 Th. Schwefelsäure hinreichend; allein wollte man nur so viel Schwefelsäure zusetzen, so würde die zuerst ausgetriebene Salpetersäure ziemlich wasserhaltig übergehen, während der zuletzt ausgetriebenen das zu ihrem Bestehen nöthige Wasser fehlen und sie sich demnach in salpetrige Salpetersäure zersetzen würde.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande unbekannt; es lassen sich zwei Hydrate der Salpetersäure unterscheiden; das *erste Hydrat*, welches 14% Wasser enthält, $= \dddot{N}\,\dot{H}$ ist tropfbarflüssig, spec. Gew. = 1,522, gefriert bei — 40°, kocht bei + 86°, ist farblos, wird am Sonnenlichte gelblich, salpetrige S. bildend, zieht aus der Luft Wasser an; Eisen, Silber und mehrere andere Metalle werden davon nicht angegriffen. Das *zweite Hydrat* enthält 40% Wasser, $= \dddot{N} + 4\,\dot{H}$, ist tropfbarflüssig, spec. Gew. = 1,42, kocht bei + 123°, wird am Sonnenlichte nicht zersetzt, raucht nicht an der Luft und erhitzt sich nicht beim Verdünnen mit Wasser, wie das erste Hydrat. Die gewöhnliche conc. Salpeters. steht zwischen diesen beiden Hydraten, ist farblos, von stechendem Geruche und ätzendem Geschmacke, röthet Lackmus, färbt die meisten thierischen Substanzen gelb, giebt ihren Sauerstoff leicht zur Oxydation andrer Körper ab. (S. Oxydationsmethoden der Metalle und Zersetzungsproducte organischer Substanzen durch Salpetersäure.)

Die salpeters. Salze, *Nitrates*, sind im neutralen Zustande ohne Ausnahme in Wasser löslich; die salpeters. Alkalien entwickeln beim Erhitzen Sauerstoff und Stickstoff, die übrigen salpeters. Salze meist salpetrige S. und Sauerstoff, gemengt mit Salpetersäure. Saure salpetersaure Salze und salpetersaure Doppelsalze sind nicht bekannt. Mit verbrennlichen Körpern erhitzt, vorzüglich mit Kohle, verpuffen sie unter Funkensprühen.

Nur durch stärkre Säuren, wie durch Schwefels., wird die Salpeters. aus ihren Salzen ausgetrieben und bildet dann weisse Dämpfe, welche indessen, wenn rauchende Schwefelsäure angewendet wurde, oder dem Salze vorher Kohle oder ein Metallpulver beigemengt worden war, pomeranzengelb erscheinen; mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, werden diese Salze unter Entwickelung von salpetriger S. und Chlor in Chlormetalle verwandelt. ($KO.\,NO_5 + 3\,HCl = KCl + 3\,HO + NO_3 + 2\,Cl$). Setzt man zur Auflösung eines salpeters. Salzes etwas Schwefelsäure und ein Eisenoxydulsalz, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Mengt man ein salpetersaures Salz mit der doppelten Menge festen Natronhydrats und etwas Kohlenpulver und erhitzt allmälig bis zum Glühen, so entwickelt sich Ammoniak: ein Process, der selbst zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure benutzt werden kann ($KO.\,NO_5 + H_3\,O_3 + 4\,C + 3\,NaO = KO.\,CO_2 + 3\,NaO.\,CO_2 + H_3N$).

Salpetrige Salpetersäure, *Untersalpetersäure, salpetrige Säure*, $NO_3 + NO_5$ oder NO_4, erhält man am leichtesten durch Erhitzen des salpeters. Bleioxyds (PbO. $NO_5 = PbO + O + NO_4$). Bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, roth, bei — 10° gelb, bei — 20° fast farblos, bei — 40° eine weisse feste Masse, verwandelt sich bei + 28° in gelbrothe Dämpfe; durch allmähligen Zusatz von Wasser erleidet sie Farbenveränderungen von gelb durch grün und blau, bis sie farblos wird, zersetzt sich dabei in Stickstoffoxyd und Salpeters. ($3\ NO_4 = 2\ NO_5 + NO_2$); färbt die Haut und andre stickstoffhaltige Substanzen gelb, kann sich nicht mit Basen verbinden, zerfällt dadurch in Stickstoffoxyd und Salpetersäure.

Rauchende Salpetersäure ist ein Gemeng von conc. Salpetersäure mit der vorhergehenden Verbindung; wird erhalten durch Zersetzung von 100 Th. Salpeter mit 49 Th. conc. Schwefelsäure. Je nach ihrem Gehalt an Wasser ist sie bald mehr bald weniger gefärbt; sie entwickelt an der Luft Dämpfe von salpetriger S.; am Lichte wird sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd farblos; spec. Gew. = 1,48 bis 1,50.

Anmerk. Die Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff sind theils unter den Alkalien (Ammoniak), theils unter den zusammengesetzten Radicalen (Cyan) abgehandelt.

Chlor. Cl. Brom. Br. Jod. J.

Vorkommen. Nie frei. Chlor findet sich am häufigsten an Natrium gebunden im Kochsalz, Bromnatrium und Brommagnesium findet sich im Meerwasser, Steinsalz und Salzsoolen, dem Kochsalz beigemengt; unter ähnlichen Verhältnissen kommt auch Jod vor, vorzugsweise findet sich Jodnatrium in der Asche einiger Meerpflanzen; höchst selten fossil an Silber und Zink gebunden.

Darstellung. Chlor wird erhalten, wenn 16 Th. trocknes Kochsalz, 11½ Th. Braunstein mit einem Gemeng von 32½ Th. conc. Schwefelsäure und 16 Th. Wasser erhitzt werden ($MnO_2 + NaCl + 2SO_3 = NaO.\ SO_3 + MnO.\ SO_3 + Cl$), oder durch Digestion von Braunstein mit Salzsäure ($MnO_2 + 2\ HCl = MnCl + 2\ HO + Cl$); Brom dadurch, dass in die Mutterlauge von Salzsoolen Chlor geleitet wird ($MgBr + Cl = MgCl + Br$); die durch freies Brom gelbbraun gewordene Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher, das freie Brom aufnehmend, sich hyacinthroth färbt; die mit

Kali versetzte ätherische Lösung wird abgedampft, aus dem Rückstande durch Schwefelsäure und Braunstein das Brom ausgetrieben und unter Wasser aufgefangen; Jod dadurch, dass die aus der Lösung der Asche von Strandgewächsen nach der Krystallisation zurückbleibende Mutterlauge für sich zur Trockniss abgedampft und aus dem Rückstande (grösstentheils Jodnatrium) durch allmähliges Erhitzen mit Schwefelsäure das Jod sublimirt wird. Jene Mutterlauge kann man auch mit einer Flüssigkeit fällen, welche 1 Th. schwefelsaures Kupferoxyd und 2¼ Th. schwefelsaures Eisenoxydul oder schwefligsaures Natron enthält; das präcipitirte Kupferiodür wird durch Glühen mit Braunstein zerlegt ($2\,FeO.\,SO_3 + 2\,CuO\,.\,SO_3 + NaI = Fe_2O_3\,.\,3\,SO_3 + Cu_2O.\,SO_3 + NaI = Cu_2I + NaO\,SO_3$ oder $2\,CuO\,.\,SO_3 + NaO.\,SO_2 + NaI = NaO\,.\,SO_3 + Cu_2I + NaO.\,2\,SO_3$).

Eigenschaften. Chlor ist ein coërcibles Gas, spec. Gew. 2,44, Lichtbrechungsvermögen = 2,623, von erstickendem, stechendem Geruche, irrespirabel; Brom bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, zähe, schwarze Flüssigkeit, spec. Wärme = 0,135 erstarrt bei — 22° zu einer blättrigen, bleigrauen, fast metallglänzenden Masse, siedet bei + 17°, stösst aber schon bei gewöhnlicher Temperatur gelbbraune Dämpfe aus, spec. Gew. des flüssigen = 2,966, des dampfförmigen = 5,393, leitet Electricität nicht, hat stechenden Geruch und scharfen Geschmack; Jod bildet graue, graphitähnliche Blättchen (Krystallform rhombisches Oktaeder, spec. Gew. = 4,947, spec. Wärme = 0,05412), verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, schmilzt bei 107°, siedet bei + 175° und bildet veilchenblaue Dämpfe, deren spec. Gew. = 8,7011, leitet Electricität nicht, Geruch und Geschmack stechend, weniger scharf als der vom Chlor und Brom. Wasser absorbirt 2 Volumina Chlor, bei starker Abkühlung nimmt es noch mehr auf und bildet damit, gleich dem Brom, ein krystallinisches Hydrat; Wasser, Alkohol und Aether werden von Chlor zersetzt; Brom löst sich wenig in Wasser auf, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether, mit Wasser liefert es in der Kälte ein oktaedrisches Hydrat; Jod löst sich noch weniger in Wasser auf (1 Th. in 7000 Th.), leichter in salzhaltigem Wasser, besser noch in Alkohol und Aether. Organische Körper werden von Chlor zerstört, Lackmus und andre Pflanzenpigmente gebleicht; Brom zerstört ebenfalls alles Organische, färbt es aber zugleich gelb oder braun; Jod bleicht Pflanzenfarben nicht, färbt die Haut vorübergehend,

Papier und Holz bleibend braun, Stärkmehl schwarz, braunroth bis blau (je nach der Quantität des Jods). Mit Sauerstoff lassen sich diese 3 Elemente nur *in statu nascenti* und durch prädisponirende Verwandtschaft vereinigen; Jod kann indessen auch durch das erste Hydrat der Salpetersäure oxydirt werden; zum Wasserstoff hat Chlor die stärkste Verwandtschaft, es verbindet sich mit demselben am Sonnenlichte unter Explosion, am Tageslichte allmählig, es entzieht sogar dem Wasser den Wasserstoff; Brom vereinigt sich nur beim Erhitzen mit Wasserstoff, Jod nur *in statu nascenti*. In den Gasen dieser 3 Elemente verlöschen kohlehaltige Brennmaterialien (in Chlorgas brennt Wachslicht einige Zeit fort); dagegen entzünden sich die meisten Metalle in diesen Gasen und verbrennen mit lebhaftem Lichte.

Oxyde.

Unterchlorige Säure, ClO, bildet sich, wenn Chlor in verdünnte Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden geleitet wird; man stellt sie dar, indem man über Quecksilberoxyd trocknes Chlorgas leitet (2 HgO + 2 Cl = HgO . HgCl + ClO) und das entweichende Gas in einer Flasche auffängt. Rothgelbes Gas, schon unter — 20° sich zu einer rothen Flüssigkeit verdichtend, zersezt sich beim Erwärmen unter Explosion, im Sonnenlichte ohne dieselbe, leicht oxydirbare Körper entzünden sich darin, und werden, wie Schwefel, Selen, Jod, Phosphor und Arsen, auf ihre höchste Oxydationsstufe gebracht; es wird vom Wasser heftig absorbirt, bleicht und zerstört organische Substanzen; verbindet sich nicht mit den Oxyden der schweren Metalle.

Die Salze der unterchlorigen S., *Subchlorites*, bleichen organische Pigmente, werden durch Kochen in Chlormetalle und chlorsaure Salze zerlegt (3 KO. ClO = 2 KCl + KO. ClO_5); die Säure wird durch stärkre Säuren leicht ausgetrieben; aus ihren Lösungen schlagen sie auf Zusatz eines Bleioxydsalzes braunes Bleihyperoxyd nieder; ihre Bleichkraft verlieren sie durch einen Zusatz von in Salpetersäure gelöster arseniger Säure (ClO + HO + As_2O_3 = As_2O_5 + HCl). Durch Kochen mit überschüssigem Alkali werden sie in chlorsaures Salz und Chlormetall zersetzt.

Chlorige Säure, ClO_3, entsteht, wenn Chlorsäure mit arseniger Säure oder Weinsäure gemengt wird (ClO_5 + As_2O_3 = ClO_3 + As_2O_5); man gewinnt sie, wenn 4 Th. chlorsaures Kali und 3 Th. arsenige Säure mit 12 Th. Salpetersäure bei

+ 45° C. digerirt werden. Das entwickelte Gas ist tiefgrüngelb, coërcibel, von stechendem Geruche, bei + 57° explodirt es schwach, färbt die Haut gelb, löst sich in $\frac{1}{6}$ seines Vol. Wasser auf, zersetzt sich im Sonnenlichte, oxydirt die meisten Metalle ausser Gold, Platin und Antimon.

Das Gas, welches man früher *Chloroxyd* oder *chlorige Säure* nannte, aus chlorsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt, ist chlorsaure chlorige Säure $= \dddot{Cl} + \ddot{Cl}$; und das aus chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure dargestellte *Chloroxydul* oder *Euchlorin* zweifachchlorsaure chlorige Säure $= \dddot{Cl} + \ddot{Cl}_2$. Beide Gase sind, nach den ältern Methoden erhalten, mit Chlor und Sauerstoff gemengt.

Chlorsäure, ClO_5. Bromsäure, BrO_5. Iodsäure, IO_5.

Bildung. Diese Säuren entstehen, wenn die entsprechenden Elemente mit starken Basen in Berührung kommen ($6\ KO + 6\ Cl = 5\ KCl + KO.\ ClO_5$); die Säuren des Broms und Iods auch, wenn diese mit Chlor und Wasser oder mit unterchloriger S. zusammengebracht werden, vorzüglich bei Gegenwart von Basen.

($5\ Cl + 5\ HO + Br = 5\ HCl + BrO_5$).

Dartellung. Die Barytsalze dieser Säuren zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure oder ihre Kalisalze durch Kieselflusssäure, und dampft die von den Niederschlägen abfiltrirten Lösungen vorsichtig ab.

Eigenschaften. Chlorsäure und Bromsäure sind nur im wasserhaltigen Zustande bekannt, bilden farblose, ölartige Flüssigkeiten; Iodsäure ist im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande krystallisirbar, farblos, luftbeständig, löslich in Wasser; diese 3 Säuren haben scharf sauren Geschmack, keinen Geruch, röthen Lackmus anfangs und bleichen es später; Bromsäure und Iodsäure werden beim Erhitzen in ihre Elemente zerlegt, Chlorsäure verwandelt sich in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlors. ($2\ ClO_5 = Cl + 3\ O + ClO_7$).

Diese 3 Säuren geben ihren Sauerstoff sehr leicht an andre Körper ab, und sind daher kräftige Oxydationsmittel; durch schweflige Säure so wie durch Schwefelwasserstoff werden sie zersetzt, mit Basen bilden sie Salze, von denen die chlorsauren in Wasser ohne Ausnahme löslich sind; von den bromsauren Salzen sind einige unlöslich, von den iodsauren die meisten; für sich geglüht verwandeln sie sich unter Sauerstoffentwickelung in die

entsprechenden Chloride, Bromide oder Iodide; bei gelindem Erhitzen werden die chlorsauren oder iodsauren Salze unter Abgabe von Sauerstoff in überchlorsaure oder überiodsaure Salze und in Chlor- oder Iodmetalle zerlegt ($2\,KO.\,ClO_5 = KCl + KO.\,ClO_7 + 4\,O$). Mit verbrennlichen Körpern erhitzt verpuffen sie, am heftigsten die chlorsauren Salze. Die Iodsäure geht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Bromsäure krystallinische Verbindungen ein.

Ueberchlorsäure, ClO_7. Ueberiodsäure, IO_7.

Die erstre bildet sich beim Erhitzen von Chlorsäure oder einem chlorsauren Salze, die letztre durch Behandlung eines iodsauren Alkalis mit unterchloriger S. oder mit Chlor und einem ätzenden Alkali. Beide Säuren bilden weisse, an der Luft zerfliessliche, ohne Zersetzung schmelzbare, krystallinische Körper, sie sind geruchlos, schmecken und reagiren sauer; Ueberchlorsäure kann nicht ohne Wasser bestehen, wohl aber Ueberiodsäure. Ueberchlorsäure lässt sich unzersetzt destilliren, hält den Sauerstoff ziemlich fest gebunden, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung auf, wird durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. Ueberiodsäure zersetzt sich bei stärkerm Erhitzen bis zu + 180° in Iodsäure und Sauerstoff.

Die Ueberchlorsäure bildet mit Basen meist lösliche Salze (ausser mit Kali), die beim Glühen sich in Chlormetalle verwandeln, beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern nur schwach verpuffen; von den chlorsauren Salzen unterscheiden sich diese dadurch, dass sie mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht gelb werden, wie diess bei erstern der Fall ist. Ueberiodsäure bildet mit Basen neutrale und basische Salze, die beim Glühen unter Sauerstoffentwicklung Iodmetalle hinterlassen.

Wasserstoffsäuren. HCl. HBr. HI.

Vorkommen. Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) findet sich frei in vulcanischen Exhalationen und Gewässern, im Magensaft vieler Thiere; Brom- und Iodwasserstoffsäure kommen nirgends in der Natur vor.

Darstellung. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure wird bereitet aus 100 Th. Kochsalz und 84 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. ($NaCl + SO_3 + HO = NaO.\,SO_3 + HCl$); um sie wasserhaltig zu bereiten, wendet man verdünnte Schwefelsäure an. Brom- und Iodwasserstoff wird erhalten durch Erhitzen von Brom- oder Iodphosphor mit etwas Wasser ($P_2\,I_3 + 3\,HO = P_2\,O_3 + 3\,HI$), wozu man noch etwas

Iod- oder Bromkalium setzen kann, aus welchem durch die gebildete Phosphorsäure ebenfalls noch etwas von der verlangten Wasserstoffsäure ausgetrieben wird. Wasserhaltig bereitet man sie, wenn man Brom oder Iod mit Wasser und Schwefelwasserstoff in Berührung bringt ($I + HS = S + HI$).

Eigenschaften. Coërcible, farblose Gase, von erstickendem Geruche, irrespirabel, spec. Gew. des Chlorwasserstoffgases = 1,256, des Bromwasserstoffgases = 2,73, des Iodwasserstoffgases = 4,375, bilden an der Luft weissen Rauch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit der grössten Heftigkeit absorbirt; alle 3 Wasserstoffsäuren können in bestimmten Hydraten durch vorsichtiges Verdunsten ihrer verdünnten Lösungen erhalten werden.

Wässrige Salzsäure wird durch Verdunsten in der Wärme bis auf die Formel: $HCl + 16\ HO$ concentrirt; sie enthält dann 20,17% Chlorwasserstoff, siedet bei + 110° nnd hat ein spec. Gew. = 1,101. Beim Verdunsten neben Aetzkalk erhält man $HCl + 12\ HO$ = 25,2% Chlorwasserstoff, spec. Gew. = 1,128, Siedepunkt 106° C.

Aus wässriger Bromwasserstoffsäure erhält man durch Verdunsten in der Wärme = $HBr + 10\ HO$ = 46,83% HBr, spec. Gew. = 1,486, Siedpunkt = 126°, durch Verdunsten im Vacuo neben Aetzkali = $HBr + 9\ HO$ = 49,46% HBr.

Aus wässriger Iodwasserstoffsäure erhält man nur durch Verdunsten in der Wärme ein bestimmtes Hydrat = $HI + 11\ HO$ = 56,26%, spec. Gew. = 1,7, Siedpunkt = 128° C. Wässrige Chlor- und Bromwasserstoffsäure rauchen im conc. Zustande an der Luft, bleiben aber übrigens unverändert; Iodwasserstoffsäure zieht Sauerstoff an und Iod scheidet sich allmälig in Krystallen aus. Digerirt man diese wässrigen Säuren mit Salpeters., so wird Chlor, Brom oder Iod ausgeschieden.

Königswasser, ein Gemeng von Salpeters. und Chlorwasserstoffs., verdankt seine Eigenschaften hauptsächlich freiem Chlor, $NO_5 + HCl = NO_4 + HO + Cl$.

Brom- und Iodwasserstoffs. werden durch Chlor, Iodwasserstoffsäure auch durch Brom, beide durch conc. Schwefelsäure zersetzt. ($HBr + Cl = HCl + Br$ und $HI + SO_3 = HO + I + SO_2$).

Mit Sauerstoffbasen bilden diese Säuren Wasser und Chlor-, Brom- oder Iodmetalle ($PbO + HCl = HO + PbCl$). Ob diese und andre Wasserstoffsäuren mit basischen Oxyden wahre wasserstoffsaure Oxydsalze bilden, oder ob sich bei der Ver-

einigung Wasser und eine entsprechende Metallverbindung erzeuge, ist lange Zeit zweifelhaft gewesen; indessen hat die letztre Ansicht die grösste Wahrscheinlichkeit für sich; denn abgesehen davon, dass z. B. durch Vereinigung von Salzsäure mit Natron oder Bleioxyd krystallisirbare Verbindungen entstehen, welche selbst bei gewöhnlicher Temperatur allen Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser abdunsten lassen, so dass reines Chlormetall zurückbleibt, so spricht folgendes Experiment selbst für die Wasserbildung und Existenz des Chlorgoldes in Auflösung: Setzt man zu einer wässrigen Goldchloridlösung Bromwasserstoffsäure, so wird die Flüssigkeit von gebildetem Goldbromid tiefrothgelb und Salzsäure lässt sich abdestilliren. Da Chlor zum Wasserstoff weit mehr Verwandtschaft hat als Brom, so kann die Formel nicht sein: $Au_2O_3 . H_3Cl_3 + H_3Br_3 = Au_2O_3 + H_3Br_3 + H_3Cl_3$, sondern $= Au_2 Cl_3 + H_3Br_3 = Au_2Br_3 + H_3Cl_3$. Beim Glühen im verschlossenen Raume werden diese Verbindungen meist nicht zersetzt; an der Luft dagegen erhitzt, oxydirt sich das Metall, Chlor, Brom oder Iod entweicht. Die Chlormetalle sind in Wasser löslich, ausser Silber- und Bleichlorid und Quecksilberchlorür; schwerer löslich sind die entsprechenden Brommetalle, fast unlöslich die Iodmetalle. Aus den Lösungen dieser Verbindungen bewirkt salpeters. Silberoxyd weisse, käsige Niederschläge, die in Salpeters. unlöslich sind; sie unterscheiden sich dadurch, dass das Chlorsilber im Lichte sich am schnellsten, langsamer das Bromsilber, am spätsten Iodsilber schwärzt, und dadurch, dass das erste von Aetzammoniak leicht, das andre schwer und das letzte fast gar nicht aufgelöst wird. Durch Bleisalze werden die Chlor- und Brommetalle aus ihren Lösungen weiss gefällt, das Chlorblei löst sich aber im Kochen wieder auf und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus; Bromblei wird durch Kochen nicht aufgelöst; Iodmetalle werden durch Bleisalze gelb gefällt. Mit Salpetersäure digerirt, wird aus diesen Verbindungen das negative Element ausgetrieben, aus den Brom- und Iodmetallen die negativen Elemente auch durch Chlor; freies Chlor erkennt man in einer Flüssigkeit an der Eigenschaft derselben echte Goldblättchen aufzulösen, freies Brom an der rothen Färbung der Flüssigkeit, und freies Iod an der hellbraunen Färbung, die in geringster Menge noch Stärkmehl blau färbt. Trockne Brommetalle mit conc. Schwefelsäure übergossen und erhitzt, entwickeln hyacinthrothe, trockne Iodmetalle, eben so behandelt, veilchenblaue Dämpfe ($Na\,Br + HO + 2\,SO_3 = NaO.\,SO_3 + HO + SO_2 + Br$). Iodmetalle werden selbst noch aus den verdünntesten Lösungen durch Chlorpalladium gefällt.

Chlor lässt sich mit *Kohlenstoff* nicht unmittelbar verbinden; durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Chlorgas hat man folgende Chlorüre des Kohlenstoffs dargestellt:

Kohlenstoffsuperchlorid, CCl_2, entsteht am einfachsten, wenn man 1 Vol. trocknes Wasserstoffsubcarburet mit 4 Vol. trocknem Chlorgas mischt ($CH_2 + 4\,Cl = 2\,HCl + CCl_2$); es ist ein farbloses Liquidum, von aromatisch stechendem Geruche, spec. Gew. = 1,599, siedet bei + 78°, flüchtig, unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether.

Kohlensuperchlorür, $C_2\,Cl_3$, entsteht, wenn das aus ölbildendem Gas und Chlor entstandene Elaylchlorür mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt wird; es ist krystallinisch (oktaedrisch) farblos, geschmacklos, von campherartigem Geruch, spec. Gew. = 2,00, schmilzt bei + 160°, siedet bei + 180°, sublimirbar, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen, in kaustischen Alkalien und Schwefelleber.

Kohlenchlorid, C Cl, entsteht, wenn eine Lösung von Superchlorür in Alkohol mit einer gleichen Lösung von Kaliumsulphhydrat versetzt wird, so lange als sich Schwefelwasserstoff entwickelt; durch Destillation und Zusatz von Wasser zum Destillate wird das Chlorid rein als farbloses Liquidum ausgeschieden, spec. Gew. = 1,6192, Brechungsvermögen = 1,4875, siedet bei + 72°, von Mineralsäuren und Alkalien wird es weder zersetzt noch aufgelöst; übrigens unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen.

Kohlenchlorür, $C_2\,Cl$, entsteht, wenn Kohlenchlorid durch glühende Porzellanscherben geleitet wird; weisse vierseitige Nadeln, geschmacklos, von fettähnlichem Geruche, schmilzt nicht, sublimirt sich bei + 120° bis 200°; löslich in Aether.

Es giebt noch mehrere aus Kohlenstoff und Chlor bestehende Säuren, welche aber unter den organischen Radicalen abgehandelt sind, z. B. Chlorindopteusäure, $C_{12}\,Cl_5$.

Kohlenacichlorid, kohlensaures Kohlensuperchlorid, $C\,Cl_2 + CO_2$, *Phosgengas*, *Chlorkohlenoxyd*, bildet sich, wenn gleiche Vol. trocknes Chlorgas und Kohlenoxyd gemengt dem Sonnenlichte ausgesetzt werden; farbloses Gas von scharfem, erstickendem Geruch, spec. Gew. = 3,408, wird von Alkohol unverändert absorbirt. In Berührung mit Sauerstoffbasen bildet es 2 Aequ. Carbonat und 2 Aequ. Chlorid, im Wasser zerfällt es in 2 At. CO_2 und 2 At. HCl.

Kohlenacitrichlorid, $CO_2 + 3\,C\,Cl_2$, ist ein farbloses Liquidum, welches bei + 100° siedet.

Chlorstickstoff, NCl_3, entsteht, wenn man in Salmiaklösung Chlor leitet ($H_4NCl + 6\ Cl = 4\ HCl + NCl_3$), ist eine ölartige Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,653, nicht gefrierbar, kann bei + 71° unverändert destillirt werden, explodirt aber bei 100° mit der grössten Heftigkeit; dasselbe geschieht durch Baumöl, Terpenthin, Kaoutchouk, Phosphor; durch Salzsäure, Aetzammoniak, salpetersaures Silber u. a. m. wird er dagegen ohne Explosion zersetzt; in Schwefelkohlenstoff ist er löslich.

Auch Brom und Iod verbinden sich mit Stickstoff in analogen Verhältnissen. Brom verbindet sich auch mit Stickstoff, Kohlenstoff und Chlor, Iod mit Stickstoff, Chlor und Brom, nicht aber mit Kohlenstoff.

Fluor. Fl.

Dieses Element ist im freien Zustande unbekannt, da es, sobald es aus einer Verbindung ausgeschieden wird, sich sogleich mit der Substanz der angewendeten Gefässe verbindet. Knox hat in Flussspathgefässen aus Flusssäure mittelst Galvanismus das Fluor darzustellen gesucht; es ist nach ihm ein farbloses Gas, von welchem Gold und Platin nicht angegriffen wurden. Gebunden findet es sich in der Natur vorzüglich an Kalk im Flussspath und an Aluminium im Topas.

Es verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod, Kohlenstoff oder Stickstoff.

Fluorwasserstoffsäure, Flusssäure, HFl. In einer Bleiretorte erhitzt man gleiche Theile Flussspath und conc. Schwefelsäure; in einer abgekühlten Vorlage von Blei oder Platin fängt man die Säure auf ($Ca\ Fl + HO + SO_3 = CaO \cdot SO_3 + HFl$); sie bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew., kocht schon bei + 15°, gefriert nicht, riecht stechend, bringt auf der Haut Eiterblasen hervor, raucht an der Luft, verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung, bildet damit ein Hydrat, $HFl + 4\ HO = 35{,}37\%$ HFl, spec. Gew. = 1,15, Siedepunkt 121° C., ätzt Glas, verbindet sich mit den meisten Metallen unter Wasserstoffentwicklung, nicht aber mit Gold, Platin und Blei, färbt Fernambukpigment gelb; sie bildet mit Sauerstoffbasen Fluormetalle.

Diese werden beim Glühen nicht zersetzt, sind unlöslich oder schwer löslich; man erkennt sie am besten daran, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt, weisse Dämpfe entwickeln, welche Glas ätzen und Fernambuk gelb färben.

Schwefel. S. Selen. Se.

Vorkommen. Schwefel kommt frei in der Nähe von Vulcanen, oft krystallisirt, auch in verschiedenen Gesteinen pulverförmig eingesprengt vor; gebunden findet er sich an Sauerstoff, Wasserstoff und Metalle (Kiese, Blenden), auch in einigen organischen Körpern; Selen trifft man nur sparsam in der Natur an Metalle gebunden, meist Schwefelmetallen beigemengt an.

Darstellung. Im Grossen trennt man den natürlichen Schwefel durch blosses Ausschmelzen oder Destilliren von den erdigen Theilen oder erhitzt Schwefelkies (FeS_2) in eisernen oder thönernen Cylindern und fängt den Schwefeldampf in eisernen Kolben auf ($4\ FeS_2 = Fe_4S_5 + 3\ S$).

Man bringt auch Schwefelkies in eigens construirte Oefen mit langen liegenden Rauchfängen und zündet das Erz von unten her an; das darüber liegende Erz wird dadurch erhitzt, giebt Schwefel ab und entzündet sich endlich selbst, um das höher liegende Erz auf gleiche Weise zu zersetzen.

Der so erhaltene pulvrige Schwefel, *Rohschwefel*, wird geschmolzen, abgeschäumt und in genässte Formen gebracht, *Stangenschwefel*. Man reinigt ihn durch Erhitzen in gusseisernen Gefässen, aus welchen er in geräumige Kammern geleitet und als feines Pulver, *Schwefelblumen*, gesammelt wird; durch Abwaschen mit Wasser wird er von anhängender schwefliger Säure gereinigt. Sehr fein vertheilt erhält man den Schwefel durch Präcipitation, indem man fünffach Schwefelkalium in Wasser löst und mit Schwefelsäure fällt ($KS_5 + HO + SO_3 = KO.\ SO_3 + HS + 4\ S$), *Schwefelmilch*.

Selen erhält man durch Erhitzen von selenhaltigem Schwefel mit Braunstein (hierbei entweicht schweflige S., während Selen sich sublimirt); oder durch Erhitzen von selenigs. Natron mit Salmiak ($NaO.\ SeO_2 + H_4NCl = NaCl + 3\ HO + H + N + Se$), oder durch Auflösen von Schwefelselen in Kalilauge und Verdünnen mit Wasser; (Selen scheidet sich alsdann an der Luft allmählig aus).

Eigenschaften. Der Schwefel zeigt 3 allotropische Zustände, aus Lösungen krystallisirt er in spitzen Rhombenoktaedern, $S\alpha$, hat ein spec. Gew. = 2,0454, spec. Wärme = 0,20259, durchscheinend; beim Schmelzen oder Sublimiren erhalten, krystallisirt er in schiefen rhombischen Säulen, $S\beta$, ist anfangs durchsichtig, wird jedoch bei der geringsten Er-

schütterung oder Berührung undurchsichtig (indem er sich in Sα verwandelt), spec. Gew. = 1,98,2 spec. Wärme = 0,20685. Bei einer Temperatur zwischen + 250° und 260° wird der vorher dünnflüssige Schwefel dickflüssig und kann durch schnelles Abkühlen (durch Schütten in kaltes Wasser) tagelang als braune, weiche, zähe Masse erhalten werden, Sγ; spec. Gew. 1,957, die spec. Wärme ist noch bedeutend grösser als die von Sβ. Der präcipitirte Schwefel ist amorph, von grauweisser Farbe. Der feste Schwefel ist spröd, negativ idioelectrisch, leitet Wärme schlecht, schmilzt bei + 111,°5 zu einer hellgelben, dünnflüssigen Masse, welche bei + 160° braun, dick und zähe wird, geräth bei 420° ins Kochen und verwandelt sich in braunrothen Dampf, dessen spec. Gew. = 6,654 ist. Er ist übrigens geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Schwefeldampf verbindet sich mit vielen Metallen unter Feuererscheinung; an der Luft bis + 293° erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure.

Die Schwefelmilch, auf obige Weise dargestellt, enthält immer Schwefelwasserstoff; ohne diesen erhält man sie nur durch Zersetzung unterschwefligsaurer Salze mit stärkern Säuren.

Selen zeigt nichts Krystallinisches, ist in compacter Gestalt bleigrau, metallglänzend, spröd, fein vertheilt bildet es ein ziegelrothes Pulver, spec. Gew. = 4,32, spec. Wärme = 0,0837, negativ idioelectrisch, leitet Wärme schlecht, schmilzt über 100° und verwandelt sich erst bei ungefähr 700° in dunkelgelbe Dämpfe, geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, Alkohol oder Aether, wohl aber in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, aus der es durch Verdünnung als rothes Pulver niederfällt; auch löslich in fetten Oelen; an der Luft erhitzt verbrennt es zu Selenoxyd mit azurblauer Flamme, in Sauerstoff zu seleniger Säure mit bläulichgrüner Flamme.

Oxyde.

Unterschweflige Säure, S_2O_2, *Dithionige Säure*, bildet sich bei Digestion von Schwefel mit schwefligs. Salzen ($KO.SO_2 + S = KO.S_2O_2$), oder bei Digestion von Zink mit schwefliger S. ($3\,SO_2 + 2\,Zn = ZnO.SO_2 + ZnO.S_2O_2$); diese Säure lässt sich durch stärkre Säuren nicht unzersetzt von Basen trennen, sie zerfällt sogleich in Schwefel und schweflige S.

Die unterschwefligs. Salze sind meist in Wasser löslich; mit salpetersaurem Silberoxyd geben sie einen weissen Niederschlag, der bald braun und endlich schwarz wird; übrigens zeichnen sie sich auch dadurch aus, dass sie frischgefälltes Chlorsilber auflösen und dadurch einen süssen Geschmack erhalten.

Persoz glaubt diese Säure durch Zerlegung des unterschwefligsauren Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff frei als farblose, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit von saurem Geschmack und saurer Reaction dargestellt zu haben, welche sich bei + 80°, so wie auch durch andre Mineralsäuren zerlegt.

Man nimmt die unterschweflige S. als aus 2 At. S und 2 At. O zusammengesetzt an, weil sich in den Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem der Base = 2 : 1 verhält.

Selenoxyd, SeO, bildet sich beim Erhitzen des Selens an der Luft; ein farbloses, rettigähnlich riechendes Gas, verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen.

Trithionsäure, S_3O_5, *geschwefelte Unterschwefelsäure*, wird gebildet, wenn eine gesättigte Lösung von doppeltschwefligsaurem Kali einige Tage bei höchstens 80° oder eine Lösung von unterschwefelsaurem Kali einige Stunden bei + 70° mit Schwefelblumen digerirt wird; das aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirte Salz wird dann vorsichtig durch Uebergechlorsäure zerlegt; sie ist farblos, geruchlos, von saurem Geschmack, kann nicht ohne Wasser bestehen, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, vorzüglich aber über + 80° in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Tetrathionsäure, S_4O_5, *zweifachgeschwefelte Unterschwefelsäure*, bildet sich, wenn eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Iod gesättigt wird ($Na_2O_2 + S_4O_4 + I = NaI + NaO + S_4O_5$). Man gewinnt die Säure frei aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure; sie ist farblos, geruchlos, scharf sauer, bildet mit Basen leicht lösliche Salze, ausser mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Zinnoxydul; beim Kochen zerfällt sie in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Schweflige Säure, SO_2, findet sich in vulcanischen Gegenden sowohl im gasförmigen Zustande, als aufgelöst in Quellwässern; bildet sich beim Verbrennen des Schwefels, Rösten der Schwefelmetalle, beim Kochen von conc. Schwefelsäure mit Kohle, Silber, Quecksilber oder Kupfer, wird meist erhalten durch Kochen von Schwefelsäure mit gleichen Theilen Quecksilber oder durch Erhitzen von Schwefel mit Braunstein.

Diese Säure ist ein farbloses Gas, wird durch Druck und schon bei — 20° tropfbarflüssig; durch eigene Verdunstung wird diese Flüssigkeit bald so abgekühlt, dass sie zu einer weissen Masse erstarrt, von erstickendem Geruche, höchst widrigem Geschmacke, wird von Wasser und Alkohol heftig absorbirt, die wässrige Lösung zieht an der Luft Sauerstoff an und bildet Schwefelsäure, giebt bei niedern Temperaturen mit Wasser ein krystallinisches Hydrat, röthet anfangs Lackmus, bleicht es aber bald, so wie alle organischen Pigmente.

Sie reducirt beim Erwärmen Chlor-, Brom- und Iodsäure, selenige und tellurige Säure zu Chlor, Brom, Iod, Selen und Tellur, Arsensäure zu arseniger Säure, Chromsäure zu Chromoxyd, die Mangansäuren zu Manganhyperoxyd und Oxyd-oxydul, die Oxyde der edeln Metalle, verwandelt Eisen- und Kupferoxyd in Oxydule; in Berührung mit Schwefelwasserstoff zersetzt sie sich in Wasser und Schwefel ($SO_2 + 2\,HS = 3\,S + 2\,HO$).

Zu Basen hat sie wenig Verwandtschaft; die schwefligs. Alkalien sind in Wasser löslich, andre Salze dieser Säure nicht; durch stärkre Säuren wird sie unter Aufbrausen ausgetrieben und an ihrem Geruche und ihrer Reaction auf Lackmus leicht erkannt.

Selenige Säure, SeO_2, wird durch Verbrennung des Selens in Sauerstoff oder Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Königswasser erhalten. Weisse Masse, welche beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, in einen gelben Dampf verwandelt und beim Erkalten in glänzenden vierseitigen Prismen wieder festsetzt, von saurem Geschmacke, zieht aus der Luft Wasser an, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, bildet mit Wasser ein krystallinisches Hydrat, $\dot{S}e\dot{H}$, röthet Lackmus.

Von den neutralen selenigs. Salzen sind nur die alkalischen in Wasser löslich; aus ihren Auflösungen bewirken Silber- und Bleisalze weisse, in Salpeters. unlösliche Niederschläge, durch Barytsalze entsteht ein in Säure lösliches Präcipitat. Die freie Säure sowohl als die an Basen gebundene wird aus ihren Lösungen durch schweflige S. zu Selen reducirt, welches als rothes Pulver sich allmählig ausscheidet, beim Erwärmen bäckt es zusammen und wird schwarz ($SeO_2 + 2\,SO_2 = Se + 2\,SO_3$). Schwefelwasserstoff schlägt selenige S., sei sie frei oder gebunden, gelb nieder. Zink, in die Lösung seleniger S. oder eines angesäuerten selenigs. Salzes gestellt, überzieht sich mit einer kupferfarbenen Haut. Erhitzt man in einer Glasröhre ein selenigs. Salz, gemengt mit Salmiak, so sublimiren sich anfangs Tropfen von

Selen, die zu einem grauen, metallglänzenden, hie und da roth durchscheinenden Ringe erstarren.

Unterschwefelsäure, S_2O_5, *Dithionsäure*, bildet sich, wenn schweflige S. mit Braunstein in Berührung kommt ($2\,MnO_2 + 3\,SO_2 = MnO.\,SO_3 + MnO.\,S_2O_5$), die Flüssigkeit wird mit Schwefelbaryum gefällt, filtrirt und der unterschwefels. Baryt durch Schwefels. zersetzt. Sie ist tropfbarflüssig, farblos, ohne Geruch, schmeckt und reagirt sauer, kann nicht ohne Wasser bestehen, zersetzt sich beim Erhitzen ($S_2O_5 = SO_2 + SO_3$), wird in der Kälte weder durch Chlor, noch durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf.

Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und meist krystallisirbar, durch Erhitzen werden sie unter Entwickelung von schwefliger S. in neutr. schwefels. Salze verwandelt.

Schwefelsäure. SO_3. Selensäure. SeO_3.

Vorkommen. Freie Schwefelsäure findet sich in einigen Gewässern vulcanischen Ursprungs, sehr häufig an Basen gebunden. Selensäure nur Kunstproduct.

Bildung. Schwefelsäure erzeugt sich, wenn wässrige schweflige S. der Luft ausgesetzt ist, wenn schweflige S. und salpetrige S. mit Wasser in Berührung kommen ($SO_2 + NO_3 + 2\,HO = SO_3 + 2\,HO + NO_2$), schweflige S. mit Hyperoxyden ($PbO_2 + SO_2 = PbO.\,SO_3$) oder mit Chlor und Wasser ($SO_2 + HO + Cl = SO_3 + HCl$) in Wechselwirkung gesetzt wird, wenn schweflige S., Sauerstoff und Wasserdämpfe über Platinschwamm geleitet werden; durch Verpuffen von Schwefel mit salpeters. Salzen, durch Verwittern mancher Schwefelmetalle.

Darstellung. Schwefelsäure erhält man *wasserfrei* durch Glühen von trocknem basisch schwefels. Eisenoxyd oder durch gelindes Erhitzen der rauchenden Schwefelsäure, oder wenn man ein trocknes Gemeng von 2 Vol. schwefliger Säure und 5 Vol. atmosphärischer Luft über bis + 300° erhitzten Platinschwamm leitet; das erste Hydrat durch Abkühlen rauchender Schwefelsäure, das zweite Hydrat durch Concentriren der englischen Schwefelsäure in Glas- oder Platingefässen, das dritte durch Concentriren wasserhaltiger Schwefelsäure in Bleigefässen. *Nordhäuser Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure.* Eisenvitriol wird zunächst calcinirt (theilweise entwässert und höher oxydirt) und dann in steingutnen Cylindern der Weissglühhitze ausgesetzt.

In die Vorlage geht ein Gemeng des ersten und zweiten Hydrats der Schwefelsäure, zurück bleibt Eisenoxyd (*Colcothar, caput mortuum vitrioli*).

Englische Schwefelsäure: Stickstoffoxyd, atmosphärische Luft, schweflige S. und Wasserdämpfe werden in grosse Behälter von Blei (Bleikammern) geleitet; zum vollkommnen Gelingen des Processes muss mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser in die Bleikammern eingetragen werden; in diesen schlägt sich die gebildete Schwefelsäure nieder. Da die vorgeschlagene Flüssigkeit nicht vollkommen mit Schwefelsäure gesättigt werden darf, so wird die so erhaltene verdünnte Schwefelsäure noch durch Kochen in Blei- oder Platingefässen concentrirt. Von den meisten Beimengungen kann man die Säure noch durch Destillation und durch Erhitzen mit etwas schwefelsaurem Ammoniak reinigen.

Selensäure erhält man dadurch, dass ein selenigsaures Salz durch Zusammenschmelzen mit Salpeter in ein selens. Salz verwandelt, die Selensäure an Bleioxyd gebunden und von demselben durch Schwefelwasserstoff getrennt wird; auch bildet sich Selensäure, wenn man in eine Lösung von seleniger Säure so lange Chlor leitet, bis sie freies Chlor enthält und dann das letztre durch Kochen austreibt.

Eigenschaften. Wasserfreie Schwefelsäure ist bei niederer Temperatur krystallinisch, asbest- oder eisartig, biegsam, knetbar, schmilzt über + 20° und kocht bei 30°, bildet ein farbloses Gas, mit Baryt, Kalk und Talkerde verbindet sie sich unter Feuererscheinung, mit wenig Wasser unter Explosion; aus der Luft Wasser anziehend, bildet sie weisse Nebel, mit Schwefel braune, blaue und grüne Verbindungen, mit Iod eine grüne, krystallisirbare Verbindung. Erstes Hydrat $= \dddot{S}_2 + \dot{H}$, blättrig, krystallinisch, verbreitet an der Luft weisse Nebel, indem sie sich in das zweite Hydrat und wasserfreie Schwefelsäure zerlegt. Zweites Hydrat $= \dddot{S}\,\dot{H}$, farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 1,85, siedet bei + 326°, gefriert bei — 34°. Drittes Hydrat $= \dddot{S}\,\dot{H}_2$ bildet bei + 4° grosse Krystalle, spec. Gew. 1,78, siedet bei + 224°. Viertes Hydrat $= \dddot{S}\,\dot{H}_3$; bei seiner Bildung aus 6 Th. wasserfreier Schwefels. und 4 Th. Wasser, findet die stärkste Verdichtung und Wärmeentwicklung statt, spec. Gew. = 1,622, verliert über 100° einen Theil seines Wassers. Diese wasserhaltigen Schwefel-

säuren und die Selensäure (welche nur im wasserhaltigen Zustande bekannt ist) sind farb- und geruchlos, erhitzen sich beim Mischen mit Wasser, schmecken ätzend sauer, röthen Lackmus, zerstören alle organischen Substanzen, verkohlen sie und färben sich damit schwarz. Schwefelsäure lässt sich unverändert überdestilliren, Selensäure zersetzt sich bei + 290° in selenige Säure und Sauerstoff; beide treiben die meisten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Selensäure oxydirt die meisten Metalle und selbst Gold, nicht aber Platin.

Die schwefels. und selens. Salze sind einander isomorph; die Verbindungen dieser Säuren mit Metalloxyden werden durch Glühen meist zersetzt; die neutralen und sauren Salze dieser Säuren sind in Wasser löslich, ausser den Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleisalzen; in Alkohol sind sie grösstentheils unlöslich.

Selbst aus den verdünntesten Lösungen werden beider Säuren Salze durch Barytsalze gefällt, die weissen Niederschläge sind in keiner Säure löslich; ebenso verhalten sich Bleisalze dagegen; deren Niederschläge lösen sich aber in kochender Salpetersäure. Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige S. werden weder Schwefels. noch Selens. verändert, Selens. wird durch Kochen mit Salzs. in selenige S. verwandelt ($SeO_3 + HCl = SeO_2 + HO + Cl$). Mit Salmiak erhitzt, geben die selens. Salze Selen aus; hierdurch lassen sie sich am besten von den schwefelsauren unterscheiden; beim Glühen mit Kohle verpuffen die selensauren Salze.

Wasserstoffsäuren.

Hydrothionige Säure, HS_5, eine Lösung von Fünffachschwefelkalium wird in Salzsäure getröpfelt, so dass jedoch die Flüssigkeit sauer bleibt. Oelartige, gelbliche Flüssigkeit von widerlichem Geruche, bleicht Lackmus, zersetzt sich leicht, entzündlich.

Hydrothionsäure, Wasserstoffsulphid, Schwefelwasserstoff, HS. Hydroselensäure, Wasserstoffselenid, Selenwasserstoff, HSe. Die erstere findet sich in einigen Quellen und bildet sich oft bei der Fäulniss thierischer Substanzen; Selenwasserstoffsäure ist nur Kunstproduct; beide werden gewöhnlich erhalten, indem man Schwefeleisen oder Seleneisen durch Schwefels. oder Salzs. zerlegt. Sie bilden farblose, coërcible, irrespirable Gase, röthen Lackmus, werden vom Wasser absorbirt, durch Sauerstoff allmählich, durch Chlor sogleich zersetzt; mit Metalloxyden bilden sie Wasser und Schwefel- oder Selenmetalle, die meist gefärbt sind

(s. unten allgemeine Betrachtungen über Metalle); entzündet verbrennen sie mit blasser Flamme. Schwefelwasserstoff vereinigt sich mit basischen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Oxydhydraten entsprechen und daher *Sulphhydrate* genannt worden sind. Schwefelwasserstoff bildet mit heissen Lösungen von Eisenoxydsalzen, mit saurem chromsaurem, mit brom- und iodsaurem Kali Schwefelsäure, jedoch nicht mit chlorsaurem und überchlorsaurem Kali. Schwefelwasserstoff riecht nach faulen Eiern, Selenwasserstoff dem ähnlich, aber zugleich stechend scharf, bewirkt Entzündung der Nasenschleimhaut.

Schwefelkohlenstoff, *Schwefelalkohol*, CS_2, bildet sich, wenn Schwefeldämpfe mit glühenden Kohlen in Berührung kommen; man leitet daher zu seiner Darstellung Schwefeldampf über glühende Kohlen, oder glüht Kohle mit Schwefelkies (FeS_2) und fängt die entwickelten Dämpfe in einer stark abgekühlten Vorlage auf. Dünnflüssig, stark lichtbrechend, relatives Lichtbrechungsvermögen = 5,179, siedet bei + 46°, ist nicht zum Gefrieren zu bringen, von durchdringend scharfem, rettigartigem Geruch, spec. Gew. = 1,272, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht entzündlich, verbrennt mit blauer Flamme. Dieser Körper vereinigt sich mit basischen Sulphiden, wie die Kohlensäure mit basischen Oxyden; aus diesen Verbindungen wird durch Säuren die Kohlenschwefelwasserstoffsäure = CS_3H ausgetrieben, eine braune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche mit Oxyden die *Sulphocarbonate* und Wasser bildet.

Nitroschwefelsäure = NSO_4 bildet sich beim Zusammentreffen von schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und einem Alkali; sie kann nicht ohne Zersetzung von ihren Basen getrennt werden; man kennt nur die Alkalisalze dieser Säure; das nitroschwefelsaure Kali zerfällt beim Erhitzen in Stickstoffoxyd und schwefligsaures Kali, das Natron- und Ammoniaksalz dagegen in Stickstoffoxydul und ein schwefelsaures Salz; unlösliche Salze hat man nicht darstellen können, da sich die Säure des Alkalisalzes, mit Metallsalzen zusammengebracht, alsbald zersetzt.

Schwefel lässt sich mit Chlor in 5 Verbindungen erhalten, von denen jedoch 3 nur für sich darstellbar sind.

Schwefelchlorür, S_2Cl, entsteht, wenn Chlorgas in Schwefelblumen geleitet wird, oder wenn man 4 Th. Quecksilberchlorid oder 2 Th. Zinnchlorid mit 1 Th. Schwefel destillirt; gelbrothes, ölartiges Liquidum von widrigem Geruch und Geschmack, raucht an der Luft, spec. Gew. = 1,628, Siedpunkt = + 139°; zer-

setzt sich allmählig unter Wasser; löst eine grosse Menge Schwefel auf, so dass dieser sich krystallinisch daraus beim Erkalten wieder ausscheidet; auch Schwefel und Selen wird von ihm aufgelöst.

Schwefelchlorid, SCl, wird erhalten, wenn das Chlorür sehr lange mit Chlorgas in Berührung gelassen und die Masse in einer Atmosphäre von Chlorgas destillirt wird; in flüssiger und fester, krystallinischer Form, röther als das Chlorür, wird am Sonnenlichte zersetzt, eben so bei + 50° oder in Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Schwefelsesquichlorür, S_4Cl_3 oder $S_2Cl + 2\ SCl$, wird aus dem Chlorid gewonnen, wenn dasselbe bei + 55° einem Strome trockner atmosphärischer Luft ausgesetzt wird; rothes, widrig riechendes und schmeckendes Liquidum, siedet bei + 73°.

Schwefelsuperchlorür und Superchlorid können nur in Verbindung mit andern Körpern dargestellt werden.

Auch Brom und Iod lassen sich mit Schwefel verbinden. Das Schwefelsuperchlorid geht mit Schwefelsäure mehrere Verbindungen ein, wovon die eine Schwefelbiacichlorid, $SCl_3 + 2\ SO_3$, ist; es entsteht, wenn gleiche Volumen Chlorgas und schweflige Säure längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt werden; farblos, dünnflüssig, von erstickendem Geruche, siedet bei + 77°, zerfällt mit Wasser in 3 At. SO_3 und 3 At. HCl unter Erhitzung; in Berührung mit Baryt oder Kalk wird es nur beim Erhitzen zersetzt ($SCl_3 . 2\ SO_3 + 6\ BaO = 3\ BaO . SO_3 + 3\ BaCl$).

Schwefelquinquacichlorid, $SCl_3 + 5\ SO_3$, entsteht, wenn Schwefelchlorid mit rauchender Schwefelsäure destillirt wird; ölartig, farblos, raucht an der Luft, von ganz eigenthümlichem Geruche, siedet bei + 145°, zersetzt sich in Wasser in $6\ SO_3 + 3\ HCl$; ebenso mit Baryt in Berührung gebracht.

Schwefelsaure schweflige Säure, $SO_2 + 2\ SO_3$, durch Zusammenbringen wasserfreier Schwefelsäure mit schwefliger Säure erzeugt, ist flüssig, riecht stark an der Luft, wird durch Wasser so wie durch Basen in die nähern Bestandtheile zerlegt.

Schwefelsaures Stickstoffoxyd, $NO_2 + 2\ SO_3$, bildet sich beim Zusammentreten wasserfreier Schwefelsäure mit Stickstoffoxydgas, wird dargestellt, wenn man salpetrige Salpetersäure in Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. leitet; krystallinisch, farblos, hart, raucht nicht an der Luft, schmilzt, unverändert sublimirbar, löslich in wasserhaltiger Schwefelsäure; durch luftfreies Wasser wird es in Stickstoffoxyd und Schwefelsäurehydrat, durch lufthaltiges in salpetrige Säure und Schwefelsäurehydrat zerlegt.

Stickstoffsulphid, NS_3, entsteht, wenn mit Ammoniak gesättigtes Schwefelchlorid in eiskaltes Wasser eingetragen wird ($S_3Cl_3 + H_{18}N_6 = H_{12}N_3Cl_3 + H_6N_2 + NS_3$); ein gelbes oder grünes Pulver, aus Aetherlösung krystallisirbar, geruchlos, nicht flüchtig, schnell erhitzt explodirt es, langsam bis 140° erhitzt zerfällt es ruhig in Schwefel und Stickstoffgas, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich, in Schwefelchlorid aber mit rother Farbe; durch Wasser, so wie unter Vermittlung von Alkalien wird es in unterschweflige Säure und Ammoniak zersetzt ($N_2S_6 + H_6O_6 = 3\ S_2O_2 + 2\ H_3N$).

Selen geht mit Schwefel 2 Verbindungen ein; seleniges Sulphid, SeS_2, schön gelb, in Alkalien löslich; Selensulphid, SeS_3, schwarz oder gelbroth, bleibt nach dem Schmelzen einige Zeit weich und elastisch, in Alkalien löslich.

Phosphor. P. Arsen. As.

Vorkommen. Phosphor meist oxydirt und an Kalk gebunden, nicht oxydirt in einigen organischen Substanzen (Eiweiss, Hirnfett); Arsen nur im Mineralreiche frei im gediegenen Arsen, ausserdem gebunden an Sauerstoff, Schwefel und Metalle.

Darstellung. Phosphor: unreine Phosphorsäure wird mit Kohle gemengt und ganz allmählig bis zum Weissglühen erhitzt, oder Knochenkohle und Quarzpulver werden heftiger Glühhitze ausgesetzt ($\dot{Ca}_8 \dddot{P}_3 + 15\ C + 16\ \dddot{Si} = 8\ \dot{Ca}\dddot{Si}_2 + 15\ \dot{C} + 6\ P$); die entwickelten Dämpfe werden in Wasser aufgefangen, der gesammelte Phosphor unter Wasser umgeschmolzen, in Glasröhren gegossen und von den Unreinigkeiten getrennt. Arsen: Arsenikkies wird für sich geglüht oder arsenige S. mit kohlensaurem Kali und Kohle ($FeAs_2 + FeS_2 = 2\ FeS + 2\ As$ oder $As_2O_3 + KO\ .\ CO_2 + 3\ C = KO + CO_2 + 3\ CO + 2\ As$), Arsen sublimirt sich.

Eigenschaften. Phosphor: bei gewöhnlicher Temperatur fest, von Wachsconsistenz, bei 0° spröde, krystallisirt in Rhombendodekaëdern, spec. Gew. des starren = 1,77, spec. Gew. des Dampfes = 4,58, spec. Wärme = 0,1887, schmilzt bei 35,°8, siedet bei 290° (im sauerstofffreien Raume), durchscheinend und klar; unter Wasser weiss, am Lichte roth werdend (der durchscheinende, der weisse, der rothe und der schwarze Phosphor sind nur verschiedene allotropische Zustände desselben); er verdampft schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur etwas, stösst an der Luft weisse, knoblauchartig riechende Dämpfe (phosphorige S.) aus, die im Dunkeln leuchten; er leuchtet jedoch auch im Dunkeln beim Verdunsten selbst im luftleeren Raume, in Stickstoffgas und in Wasserstoffgas; in Sauerstoffgas leuchtet er nur über + 24°; durch viele gasförmige Körper wird jedoch sein Leuchtvermögen bei der Verdunstung aufgehoben; geschmolzen und in Wasser gegossen erstarrt er sehr langsam; mit Alkohol und Aether geschüttelt kann er als weisses Pulver erhalten werden; durch schnelle Erkältung schmelzenden Phosphors wird er zuweilen schwarz, durch Umschmelzen wieder farblos; löst sich in Oelen, in Schwefelkohlenstoff, Chlorphosphor und Schwefelphosphor, auch in Alkohol und Aether; bis + 75° erhitzt entzündet er sich an der Luft und verbrennt mit blendender, weissgelber Flamme und dichtem, weissem Rauch (Phosphorsäure); durch Reiben wird er auch leicht entzündet.

Arsen: fest, stahl- oder bleigrau, metallglänzend, von blättrigem Bruch, spröd, leicht pulverisirbar, krystallisirt in quadratischen Rhomboëdern, spec. Gew. = 5,7, leitet Electricität nicht, spec. Wärme = 0,0814, schmilzt nicht, verwandelt sich bei + 180° in grauweisse, knoblauchartig riechende Dämpfe, mit welchen sich einige Metalle unter Feuererscheinung verbinden; an der Luft verliert es seinen Metallglanz, indem es Sauerstoff anzieht (Suboxyd); in Sauerstoff verbrennt es mit blassblauer Flamme (arsenige S.).

Oxyde.

Arsensuboxyd, As_2O, bräunlichgraues Pulver; zersetzt sich an der Luft in freies Arsen und arsenige S.

Rothes Phosphoroxyd, P_4O, lässt sich in zwei Modificationen darstellen, in einer indifferenten und einer sauren; die erstre bildet sich, wenn Phosphor unter Wasser geschmolzen und mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird, die zweite, wenn flüssiger Schwefelphosphor trockner Luft ausgesetzt wird; zinnoberroth, geruch- und geschmacklos, schwer schmelzbar, erst in der Rothglühhitze sich entzündend, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen, leuchtet nicht im Dunkeln, wird durch Glühen in verschlossenen Gefässen in Phosphor und Phosphorsäure verwandelt. Eine andre Modification des Phosphoroxyds, welche sich mit Wasser und Basen verbinden lässt, wird durch Eintragen von Phosphor in Phosphorchlorür erhalten, wobei sich unter Einwirkung der Luft und des Tageslichtes zunächst phosphorsaures Phosphor-

oxyd bildet; aus der wässrigen Lösung fällt beim Erwärmen bis + 80° das Phosphoroxydhydrat als gelbes Pulver nieder (P_4O + 2 HO); es ist in Wasser ein wenig löslich, röthet Lackmus schwach, im Sonnenlichte zersetzt es sich, mit Alkalien bildet es schwarze unlösliche Verbindungen; bei + 300° geht es in die indifferente Modification über.

Unterphosphorige Säure, P_2O, wird durch Kochen von Barytlösung oder von andern Alkalien mit Phosphor erzeugt; den unterphosphorigs. Baryt zersetzt man zu ihrer Darstellung mit Schwefelsäure (8 P + 3 BaO + 3 HO = 3 BaO. P_2O + H_3P_2). Farblose Flüssigkeit von scharfem Geschmack, röthet Lackmus, kann nicht ohne Wasser bestehen, zersetzt sich beim Erhitzen (2 P_2O + 3 HO = P_2O_5 + H_3P_2), reducirt die Oxyde der edeln Metalle, bildet mit den übrigen Sauerstoffbasen, ausser Bleioxyd, in Wasser und zum grossen Theil in Alkohol lösliche Salze, die beim Glühen unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt werden (2 BaO. P_2O + 3 HO = 2 BaO + P_2O_5 + H_3P_2).

Phosphorige Säure, P_2O_3, erhält man wasserfrei, wenn Phosphor bei geringem Luftzutritt erhitzt wird, wasserhaltig, wenn Phosphorchlorür mit Wasser erwärmt wird (P_2Cl_3 + 3 HO = 3 HCl + P_2O_3). Wasserfrei bildet sie ein weisses Mehl von Knoblauchgeruch und stechendem Geschmacke, im sauerstofffreien Raume sublimirbar, an der Luft entzündlich, bildet mit Wasser ein krystallinisches Hydrat, $\dddot{P}\dot{H}_3$, löst sich leicht in Wasser auf, röthet Lackmus, oxydirt sich leicht zu Phosphorsäure, reducirt die Oxyde der edeln Metalle, zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (4 P_2O_3 + 3 HO = 3 P_2O_5 + H_3P_2).

Die phosphorigs. Salze sind in Wasser unlöslich, ausser den Alkalisalzen, werden beim Erhitzen in phosphorsaure Salze verwandelt, die wasserhaltigen entwickeln dabei Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff.

Phosphatige Säure ist ein durch langsame Oxydation des Phosphors (in einzelnen Glasröhren) gebildetes Gemeng von phosphoriger Säure und Phosphorsäure.

Arsenige Säure, As_2O_3, findet sich natürlich als *Arsenblüthe*, wird im Grossen unter dem Namen *weisser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch*, durch Lösen arsenhaltiger Erze in Oefen mit eigenthümlichen Rauchfängen bereitet, in welchen sich die arsenige S. condensirt; die so gewonnene pulverför-

mige Säure wird durch Sublimiren in cylindrischen, eisernen Gefässen in compactem Zustande erhalten.

Glasartige, spröde, durchscheinende Masse, die allmählich, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden, milchweiss und undurchsichtig wird, oder weisses, krystallinisches Mehl, Oktaëder und Tetraëder, zuweilen auch sechsseitige, biegsame Nadeln, von scharfem, hintennach süsslichem Geschmacke, sehr giftig, geruchlos, ohne Zersetzung sublimirbar, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; spec. Gewicht der glasartigen = 3,7385, der krystallisirten = 3,699; die letztere ist in Wasser etwas löslicher als die erstere; die glasartige röthet Lackmus, die porzellanartige bläuet sehr schwach das geröthete Lackmus; in verdünnter, kochender Salzsäure gelöst, leuchtet die glasige Säure im Dunkeln während des Herauskrystallisirens sehr stark; diess thut jedoch die milchweiss gewordene nicht. Wird grob gepulverte glasartige Säure mit Ammoniak übergossen, so erhitzt sich die Masse etwas, ohne dass sich Ammoniak mit der Säure verbindet; die glasartige Modification ist dadurch nur in die milchweisse, krystallinische übergegangen. Durch phosphorige Säure wird die arsenige Säure reducirt, nicht aber durch schweflige Säure.

Die arsenigs. Salze sind noch nie deutlich krystallisirt erhalten worden; sie werden durch heftiges Glühen unter Entwicklung von etwas Arsen in arsens. Salze verwandelt; beim Glühen mit Kohle und Borsäure oder kohlens. Alkali entwickeln sie Knoblauchgeruch, und setzen in einer Glasröhre einen stahlgrauen Metallring an, welcher nach innen zu krystallinisch erscheint, und ohne zu schmelzen höher sublimirt werden kann; in Wasser sind sie unlöslich ausser den arsenigs. Alkalien; letztere bräunen im neutralen Zustande Curcumäpigment. Aus ihren Auflösungen bewirkt salpeters. Silberoxyd einen gelben, in Salpetersäure und in Essigsäure so wie in Aetzammoniak leicht löslichen Niederschlag; eine Lösung freier arseniger S. wird durch jenes Reagens blassgelb gefärbt; Bleisalze erzeugen in den Lösungen arsenigs. Salze weisse, in Salpetersäure leicht lösliche Fällungen; Barytsalze verursachen nur in neutralen oder alkalischen Lösungen eine Fällung von arsenigs. Baryt; Schwefelwasserstoff färbt die Lösung freier arseniger S. nur gelb, aus den sauren Lösungen der Salze bringt es einen gelben, in Alkalien und Schwefellebern leicht löslichen Niederschlag hervor. Freie arsenige S. wird noch aus sehr verdünnten Auflösungen durch Kalkwasser gefällt.

Phosphorsäure. P_2O_5. Arsensäure. As_2O_5.

Vorkommen. Phosphorsäure: an verschiedene Basen gebunden im Mineralreiche, an Kalk vorzüglich in den Knochen, an Talkerde in den Samen der Gräser, höchst selten frei im thierischen und pflanzlichen Organismus. Arsensäure im Mineralreiche, gebunden.

Darstellung. Phosphorsäure: wasserfrei durch Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff; wasserhaltig durch Eintragen von Phosphor in Salpetersäure oder durch Auflösen von Knochenerde ($\dot{C}a_8\dddot{P}_3$) in Salpetersäure, Fällen mit essigs. Bleioxyd und Zersetzen des phosphors. Bleioxyds mit Schwefelsäure und Alkohol; Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit und Glühen; kalkhaltig gewinnt man sie durch unmittelbare Zersetzung der Knochenerde mit Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol. Arsensäure durch Kochen von 1 Th. arseniger S. mit 12 Th. Salpeters. und 1 Th. Salzs., Abdampfen und gelindes Glühen im Platintiegel.

Eigenschaften. Wasserfreie Phosphorsäure: weisse, schwer schmelzbare und schwer zu verflüchtigende Flocken; wasserfreie Arsensäure, milchweisse, feste Masse, beim Schmelzen durchsichtig werdend; beide Säuren ziehen aus der Luft Wasser an, zerfliessen und können bei einer gewissen Concentration krystallisirte Hydrate bilden; sie sind geruchlos, von saurem Geschmack (Arsensäure äusserst giftig), in Wasser und Alkohol löslich, röthen Lackmus; im wasserhaltigen Zustande, gelind geschmolzen bilden sie glasartige Massen, nur in der stärksten Glühhitze wird die Phosphorsäure allmählich verflüchtigt, Arsensäure aber zersetzt ($\dddot{As} = \ddot{As} + 2\,O$); auf trocknem Wege treiben sie die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus (selbst Kieselsäure zum Theil).

Beide Säuren bilden mit Basen drei Reihen von Salzen, nämlich mit 1 Atom, 2 Atomen und 3 Atomen Basis; phosphors. und arsens. Salze sind einander isomorph; durch Glühhitze werden sie nicht zersetzt.

Arsens. Salze mit Kohle und Borsäure geglüht, geben Knoblauchgeruch und den oben beschriebenen Metallring, was bei phosphors. Salzen nicht der Fall ist.

Beider Säuren Salze sind in Wasser unlöslich, ausser den Alkalisalzen.

Die phosphors. Salze werden aus ihren Lösungen durch salpeters. Silberoxyd gelb oder weiss, die arsens. aber chocoladenbraun ge-

fällt; von essigs. Bleioxyd werden sie, wie die phosphors., weiss präcipitirt; das gefällte phosphors. Bleioxyd zeichnet sich aber dadurch vor allen andern Bleisalzen aus, dass es vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt und eine gelbgrüne Kugel bildet, welche nach dem Erstarren Krystallfacetten auf ihrer Oberfläche zeigt; Barytsalze fällen beide Säuren nur aus neutralen oder alkalischen Lösungen. Arsens. Salze werden bei Gegenwart einer freien Säure von Schwefelwasserstoff gelb gefällt, phosphors. Salze werden dadurch nicht verändert; die arsensauren Salze werden in ihren Lösungen durch schweflige Säure in arsenigsaure verwandelt, und können dann an den Reactionen der arsenigen Säure leichter z. B. durch Schwefelwasserstoff erkannt werden.

Man hat noch 3 Modificationen von Phosphorsäure unterschieden, die sich durch Folgendes unterscheiden: Metaphosphorsäure, *a* Phosphorsäure, $\dddot{\underset{\cdot}{P}}\,\dot{H}$, wird durch anhaltendes Rothglühen der gewöhnlichen wasserhaltigen Phosphors. erzeugt; farbloses Glas, ihre Lösung coagulirt Eiweiss, geht allmählig in die 2te und 3te Modification über; sie bildet Salze mit 1 At. Basis; dieselben trocknen zu weissen, klebrigen Massen ein; Silbersalze geben damit weisse, gummiartige Niederschläge; durch Barytsalze werden sie selbst aus sauren Lösungen gefällt. Paraphosphorsäure, *b* Phosphorsäure, $\dddot{\underset{\cdot}{P}}\,\dot{H}_2$, bildet sich beim Erhitzen der dritten Modification bis $+ 212^0$; zäher Syrup coagulirt Eiweiss nicht, bildet Salze mit 2 At. Basis, welche mit Silbersalzen weisse, erdige Niederschläge geben. Gewöhnliche Phosphorsäure, *c* Phosphorsäure bildet das oben erwähnte krystallisirbare Hydrat ($\dddot{\underset{\cdot}{P}} + 3\,\dot{H}$), coagulirt Eiweiss nicht, giebt Salze mit 3 Atomen Basis; in den Alkaliverbindungen kann 1 At. Basis durch 1 At. Wasser vertreten werden; schlägt Silbersalze gelb nieder. Die *c* phosphorsauren Salze unterscheiden sich von den *a* phosphorsauren in ihren Lösungen dadurch, dass sie mit etwas Essigsäure Eiweiss nicht coaguliren, während diess die letztern thun.

Die Metaphosphorsäure und Paraphosphorsäure werden in ihren wässrigen Lösungen in gewöhnliche Phosphorsäure durch Erwärmen umgewandelt.

Verbindungen mit andern Elementen.

Phosphorwasserstoff, $H_3\,P_2$. Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bildet sich durch Erwärmen von Phosphor

mit ätzenden Alkalien (s. unterphosphorige S.), der nicht selbstentzündliche durch Erhitzen von unterphosphoriger oder phosphoriger S. mit Wasser; der einzige Unterschied beider Körper liegt in ihrer Entzündlichkeit; beide sind farblose Gase, von fauligem Geruch, irrespirabel, spec. Gew. = 1,185, von Wasser etwas absorbirbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, werden durch Glühen in Phosphor und Wasserstoff zerlegt, verbinden sich nicht mit Basen, wohl aber mit einigen flüchtigen Chlormetallen, wie Zinnchlorid und dergl. Die Verbindung mit Zinnchlorid wird durch *Wasser* unter Entwicklung von *nicht selbstentzündlichem*, von *Ammoniak* unter Entwickelung von *selbstentzündlichem* Phosphorwasserstoff zerlegt. Die verschiedene Entzündbarkeit dieses Gases scheint demnach nur von dem allotropischen Zustande des darin enthaltenen Phosphors abzuhängen. Kupfer- und Quecksilberoxydsalze werden allein durch Phosphorwasserstoff als Phosphormetalle gefällt. Mit Iod- und Bromwasserstoff bildet es krystallinische Verbindungen ($HI + H_3P_2$).

Bringt man Phosphorkalium unter Wasser oder leitet man in Phosphorwasserstoffgas ein Gemeng von Kohlensäure mit etwas Chlorgas, so bildet sich *fester Phosphorwasserstoff, Phosphorhydrür*, HP_2; er fällt als geschmackloses gelbes Pulver nieder, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich erst bei + 150°, unlöslich in Wasser und Alkohol; mit Salpetersäure befeuchtet, entzündet es sich; Lösungen von Silber- und Kupfersalzen werden dadurch reducirt.

Arsenwasserstoff, H_3As_2, bildet sich stets, sobald Wasserstoff *in statu nascenti* mit irgend einer Arsenverbindung, ausser Schwefelarsen, in Berührung kommt; bereitet wird es durch Uebergiessen einer aus gleichen Theilen Zink und Arsen bestehenden Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Farbloses Gas, durch Druck oder durch — 40° condensirbar, spec. Gew. = 2,695, von widerlichem Geruch, wirkt eingeathmet in kleinster Menge äusserst giftig, wird vom Wasser wenig absorbirt, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, entzündet verbrennt es mit bläulichweisser Flamme; *wird durch Glühen in Arsen und Wasserstoff zerlegt.* Leitet man das Gas über erhitztes Kupferoxyd, so bildet sich Wasser und weisses Arsenikkupfer, welches beim Glühen mit Soda den deutlichsten Arsengeruch entwickelt. Aus den Lösungen der unedeln Metalle, die mit Säuren Wasserstoff nicht entwickeln können, schlägt der Arsenwasserstoff regulinisches Metall nieder und Arsen fällt gleichzeitig aus; in denen der edeln

Metalle oxydirt sich Arsen zu arseniger Säure und nur das Metall fällt nieder. Quecksilberchloridlösung wird selbst noch durch $^1/_{10000}$ dieses Gases getrübt. Der Niederschlag ist anfangs $Hg_3As_2 + 3\ HgCl$, zuletzt bildet sich nur Hg_3As_2.

Phosphorstickstoff, P_2N_2; wird Phosphorchlorürammoniak in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich ein weisses, lockres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuerbeständig ist und selbst beim Glühen an der Luft sich nur wenig verändert; in Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure und ätzenden Alkalien unlöslich, selbst beim Glühen in Chlorgas bleibt er unverändert; nur in Schwefelwasserstoff oder mit ätzenden Alkalien oder Salpeter geglüht, wird er zersetzt.

Phosphor und Arsen verbinden sich mit den Gasen von *Chlor*, *Brom* und *Iod* unter Feuererscheinung.

Phosphorsuperchlorid, P_2Cl_5, durch unmittelbare Vereinigung der Elemente oder aus Superchlorür und Chlorgas erhalten; schneeweiss, krystallinisch, unter 100° sublimirbar, siedet bei + 148°, entzündlich, durch Wasser wird es vollkommen in $P_2O_5 + 5\ HCl$ zersetzt.

Phosphorsuperchlorür, P_2A_3, entsteht, wenn Phosphordampf über erhitztes Calomel geleitet oder wenn Phosphordampf mit Chlorgas destillirt wird; dünnflüssig, farblos, rauchend, spec. Gew. = 1,45, entzündlich, wird durch Wasser in $P_2O_3 + 3\ HCl$ zersetzt.

Phosphorchlorür entsteht, wenn so viel Phosphor als möglich im Superchlorür aufgelöst wird; von porösen Körpern aufgesogen entzündet es sich.

Mit *Schwefel* lässt sich Phosphor fast in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; unter + 100° entsteht, je nach der Quantität des Phosphors Phosphorsulphuret, unterphosphoriges Sulphid oder Phosphorsupersulphuret, über + 100° bildet sich phosphoriges oder Phosphorsulphid, im letztern Falle gleichzeitig Feuererscheinung und Explosion.

Phosphorsulphuret, P_4S, durch Zusammenschmelzen in ausgekochtem Wasser unter + 100° erhalten, ist ein wasserhelles, schwerflüssiges Liquidum, unter 0° in Nadeln krystallisirend, raucht an der Luft, entzundet sich, wenn es in einen porösen Körper eindringt.

Eine andere Modification desselben Sulphurets entsteht, wenn unterphosphoriges Sulphid der Einwirkung einer stärkern Schwefelbase bei höherer Temperatur ausgesetzt wird; es bildet ein tiefzinnoberrothes Pulver; durch Destillation wird es in die vorige, flüssige Modification umgewandelt.

Unterphosphoriges Sulphid, P_2S, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Phosphor in dem Verhältniss von 16,0 : 31,4 unter + 100° erhalten; es ist flüssig, klar, blassgelb, erstarrt tiefer unter 0° als das vorhergehende Sulphuret zu Nadeln, raucht an der Luft.

Eine andere Modification dieses Sulphids erhält man, wenn die vorige mit porösem Schwefelmangan in einer Wasserstoffgasatmosphäre erhitzt wird; es bildet sich eine gelbgrüne Verbindung ($MnS + P_2S$), welche, durch Salzsäure zersetzt, das unterphosphorige Sulphid als brandgelbes Pulver zurücklässt; dieses entzündet sich erst bei + 80°; es lässt sich destilliren, verwandelt sich aber dabei in die flüssige Modification.

Phosphoriges Sulphid, P_2S_3, wird durch Sublimation eines Atoms unterphosphorigen Sulphids mit 2 At. Schwefel erhalten; es ist amorph, blassgelb; in feuchter Luft oxydirt es sich schnell, raucht nicht und leuchtet nicht im Dunkeln, löst sich leicht in ätzenden Alkalien, aus denen es durch Säuren gefällt wird.

Phosphorsulphid, P_2S_5, wird durch Sublimation eines Atoms rothen unterphosphorigen Sulphids mit 4 At. Schwefel erhalten; prismatische, gestreifte Krystalle, blassgelb, durchsichtig; löst sich in Alkalien, wird aber dadurch vollkommen zersetzt, vereinigt sich, wie das vorhergehende, mit starken Schwefelbasen leicht zu Schwefelsalzen.

Arsen geht mit Schwefel 5 bestimmte Verbindungen ein = $As_{12}S$, AsS, As_2S_3, As_2S_5 und AsS_9, von denen folgende die wichtigsten sind:

Rothes Schwefelarsen, *Realgar*, AsS, findet sich zum Theil in der Natur, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem Arsen oder arseniger S. bereitet, oder durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies. Schiefe rhombische Säulen, gewöhnlich rubinrothe, glasige, wenig durchscheinende Masse von muschlichem Bruch, leicht schmelzbar, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Säuren, entzündlich.

Gelbes Schwefelarsen, *Rauschgelb*, *Auripigment*, *Operment*, As_2S_3, findet sich in der Natur, und wird künstlich durch Fällung der arsenigen S. mit Schwefelwasserstoff oder durch Sublimiren von arseniger S. mit Schwefel erhalten. Krystallinisch blättrige Masse oder amorphes Pulver, citronengelb, schmelzbar, ohne Zersetzung sublimirbar, in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in ätzenden Alkalien, verbrennt mit blauer Flamme, geht mit Schwefelbasen Verbindungen ein.

Bor. B. Kiesel. *Silicium.* Si.

Vorkommen. Beide Körper kommen nur an Sauerstoff gebunden vor.

Darstellung. Fluorborkalium oder Fluorkieselkalium werden mit Kalium geglüht ($KFl . BFl_3 + 3\ K = 4\ KFl + B$ und $3\ KFl . 2\ SiFl_3 + 6\ K = 9\ KFl + 2\ Si$).

Eigenschaften. Bor ist ein dunkelbraunes Pulver mit einem Stich ins Grüne; Kiesel ist ein dunkelbraunrothes Pulver; beide sind ohne Metallglanz, leiten Electricität nicht, sind schwerer als Vitriolöl, unschmelzbar, in der Glühhitze nur etwas zusammensinternd, feuerbeständig, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser und Alkohol unlöslich, Bor wird von Salpetersäure oxydirt, Silicium nicht; Bor bis 300° erhitzt, entzündet sich und verbrennt unter Funkensprühen; frisch bereitetes Silicium verbrennt sehr leicht, durch Glühen nehmen beide einen andern allotropischen Zustand an; sie schrumpfen zusammen, werden dichter, schwerer und verlieren ihre Entzündlichkeit; das Silicium wird auch nicht durch Säuren, ausser Flusssäure mit Salpetersäure gemengt, oxydirt oder aufgelöst.

Oxyde.

Borsäure, BO_3, findet sich fossil im *Sassolin*, an Krateren von Vulcanen, in einigen Seen aufgelöst, im *Tinkal* an Natron gebunden, auch an Talkerde und andre Basen gebunden im Mineralreich. Man erhält sie, indem man 1 Th. Borax ($\dot{N}a\dddot{B}_2 + 10\ \dot{H}$) in 4 Th. kochendem Wasser auflöst und concentrirte Salzsäure zusetzt; die beim Erkalten sich ausscheidende Borsäure wird öfter in Weingeist umkrystallisirt und dann geglüht.

Harte, glasige, farblose Masse, zieht aus der Luft Wasser an, wird weiss und zerfällt, schmelzbar, feuerbeständig, jedoch verflüchtigt sie sich leicht mit Wasserdämpfen; aus kochenden wässrigen Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten als Hydrat ($\dddot{B} + 3\ \dot{H}$) in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen aus, diese verwittern an der Luft, die Hälfte ihres Wassers verlierend; die wässrige Lösung färbt Lackmus weinroth, nur die alkoholische Lösung bräunt das Pigment der Curcuma; der Alkoholflamme ertheilt sie eine grüne Farbe. Borsäure hat auf nassem Wege geringe Verwandtschaft zu Basen, treibt

jedoch beim Glühen die stärksten flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen aus.

Sie bildet mit Basen Salze, in welchen sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Säure = 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 9, 1 : 12 und 1 : 18 verhalten kann; durch Glühen werden sie nicht zersetzt; in Wasser sind sie schwer löslich oder unlöslich, ausser den Alkalisalzen; letztere reagiren alkalisch.

Aus ihren Lösungen in Wasser oder Salpetersäure werden die bors. Salze durch Silber- und Bleisalze weiss gefällt; Barytsalze bewirken nur aus neutralen Lösungen eine Fällung. Man erkennt die bors. Salze hauptsächlich daran, dass sie mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, die Flamme des letztern grün färben. Die Verbindungen der Erden und Metalloxyde mit Borsäure werden sowohl wie die mit Phosphorsäure, arseniger S., Arsens. und Flusssäure aus ihren Lösungen durch Alkalien *in Substanz gefällt*, d. h. durch Zusatz eines ätzenden oder kohlens. Alkalis zur Lösung eines solchen Salzes wird die fragliche Säure von der Base nicht (wenigstens nicht vollständig) getrennt, sondern das vorher in Auflösung befindliche Salz wird durch Zusatz eines Alkalis unverändert (als basisches Salz) nieder geschlagen.

Kieselsäure, SiO_3, findet sich am reinsten im *Quarz*, (Bergkrystall), macht in Verbindung mit Basen einen der häufigsten Bestandtheile der Erdrinde aus; kommt auch aufgelöst in Mineralwässern vor; künstlich erhält man sie durch Glühen von 1 Th. Quarzpulver mit 4 Th. kohlens. Kali oder Natron ($\dddot{Si} + 3\,\dot{K}\,\ddot{C} = K_3\dddot{Si} + 3\,\ddot{C}$), Behandeln der geschmolzenen Masse mit Salzsäure, Abdampfen der erhaltenen Flüssigkeit und Auslaugen des erhitzten Rückstandes mit Wasser.

Die natürlich vorkommende Säure krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit sechsseitiger Zuspitzung; die künstliche, geglühte, *a* Kieselsäure, ist ein weisses, zwischen den Zähnen knirschendes, Pulver, ohne Geruch und Geschmack, spec. Gewicht = 2,66, nur im Knallgasgebläse schmelzbar, wobei sie sich in Faden ziehen lässt, schwer zu verflüchtigen; mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich etwas, in Wasser und Säuren unlöslich, ohne Reaction; in ätzenden Alkalien löst sie sich beim Kochen allmählich auf; aus dieser Lösung wird sie durch Säuren zum grossen Theil als Hydrat in Form einer farblosen Gallert wieder ausgefällt, ein Theil, *b* Kieselsäure, bleibt in der Lösung; das Hydrat kommt auf den Azoren als *Michaelit* = $\dddot{Si}\dot{H}$ vor. Die letztere Modification der Kieselsäure bildet sich bei der Zersetzung von Schwefelsilicium

oder Fluorsilicium in Wasser; sie bleibt in Wasser gelöst, ohne Reaction, bildet beim Abdampfen eine ganz amorphe Gallert. Durch Säuren wird die lösliche Modification beim Kochen in die unlösliche, durch Alkalien die letztre in die erstre verwandelt; sie treibt auf nassem Wege die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen aus; beim Glühen jedoch selbst die Schwefelsäure.

Die kiesels. Salze werden durch Glühen nicht zersetzt, sind sämmtlich in Wasser unlöslich, ausser den basischen Verbindungen mit Alkalien. Die künstlich bereiteten, so wie mehrere natürlich vorkommende Silicate, z. B. sämmtliche Zeolithe, welche *b* Kieselsäure enthalten, werden durch Säuren zerlegt; die meisten der natürlich vorkommenden und einige künstlich bereitete und geglühte werden von Säuren nicht angegriffen.

Die Granaten werden, da sie *a* Kieselsäure enthalten, nicht durch Salzsäure zerlegt, wohl aber, wenn sie vorher geglüht worden sind, wobei *a* Kieselsäure in *b* umgewandelt worden ist.

Um in den Silicaten die Kieselsäure zu finden, schmilzt man sie mit kohlens. Kali oder Natron zusammen und trennt die Säure von dem gebildeten kiesels. Alkali durch Zusatz einer stärkern Säure. Die Kieselsäure und ihre Salze kann man daran erkennen, dass sie, vor dem Löthrohre mit Soda ($\dot{Na}\,\ddot{C}$) zusammengeschmolzen, eine farblose Glasperle geben.

Bor und Kiesel lassen sich unmittelbar mit Schwefel, Chlor und Brom verbinden. Fluorbor (BFl_3) und Fluorkiesel ($SiFl_3$) bilden farblose Gase, die vom Wasser absorbirt werden und sich damit theilweise zerlegen ($4\,BFl_3 + 3\,HO = 3\,HFl\,.\,BFl_3 + BO_3$ und $3\,SiFl_3 + 3\,HO = 3\,HFl\,.\,2\,SiFl_3 + SiO_3$). Bor- und Kieselfluorwasserstoffsäure sind farblose Flussigkeiten von ätzendem Geschmack, saurem Geruch, röthen Lackmus, bilden mit Basen Wasser und Bor- oder Kieselfluormetalle (z. B. $KFl\,.\,BFl_3$ und $3\,KFl\,.\,2\,SiFl_3$).

Bei der Zerlegung des Borfluorids durch Wasser bildet sich auch ohne Abscheidung von Borsäure, eine Säure, welche $= BO_3 + 3\,HFl$ zusammengesetzt ist.

Die *Borsäure* lässt sich künstlich nicht mit der *Kieselsäure* verbinden, doch kommen zwei Fossilien vor, in welchen die Borsäure als Base mit der Kieselsäure verbunden angenommen werden muss, nehmlich der *Datholit* $= 2\,\dot{Ca}_3\dddot{Si} + \dddot{B}_3\dddot{Si}_2 + 3\,\dot{H}$

und der *Bothryolith* = $\dot{Ca}_3 \dddot{Si} + \dddot{B}_3 \dddot{Si}_2 + 6\dot{H}$, im *Axinit* = $2\,[(\dot{Ca}, \dot{Mg})_3 \dddot{Si} + 2\,(\dddot{Al}, \dddot{Fe}, \dddot{Mn})\,\dddot{Si}] + \dddot{B}\,\dddot{Si}$.

Bor und Kiesel lassen sich endlich auch mit Stickstoff gleich dem Kohlenstoff verbinden, wobei sie dem Cyan entsprechende Verbindungen geben; durch Zusammenschmelzen von 7 Th. wasserfreier Borsäure mit 20 Th. trocknem Cyankalium entsteht ein weisser, poröser, unschmelzbarer Körper, der wahrscheinlich = K + BN zusammengesetzt ist. Durch Glühen eines Gemenges von 7 Th. wasserfreier Borsäure, 58 Th. Cyanquecksilber und 5 Th. Schwefel erhält man reinen Borstickstoff als ein weisses, feuerbeständiges, sehr lockres Pulver, verbrennt vor dem Löthrohr mit grüner Flamme, unlöslich in Wasser, zersetzt sich durch Kalihydrat in Borsäure und Ammoniak, bildet mit Metallen Verbindungen analog dem Cyan (C_2N).

Allgemeine Betrachtungen über die Metalle.

Eine streng logische Begriffsbestimmung des Wortes Metall lässt sich nicht geben, da von den diesen Körpern meist beigelegten Eigenschaften nicht eine einzige allen Metallen ohne Ausnahme zukommt, da mehrere dieser Eigenschaften auch nicht metallischen Körpern angehören, da mit einem Worte auch hier die Natur ihrem Grundsatze treu bleibt, die verschiedenartigsten Classen und Ordnungen durch Mittelglieder, durch die leisesten Uebergänge zu verbinden, so dass, wie im vorliegenden Falle, nicht entschieden werden kann, wo die Classe der Nichtmetalle aufhört und die der Metalle ihren Anfang nimmt.

Die Elemente, die nach allgemeiner Uebereinkunft zu den Metallen gezählt werden, sind ausser dem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, die jedoch meistens bei mehr oder minder hohen Temperaturen in den tropfbarflüssigen Zustand übergehen.

Kalium und Natrium schmelzen schon unter der Siedehitze des Wassers; zwischen 200° und 420° schmelzen Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Antimon und Zinn; über 1000° (Daniell) schmelzen erst Kupfer, Silber und Gold; strengflüssige (nur in anhaltendem Ofenfeuer schmelzbare) Metalle sind: Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt u. a.; Platin, Palladium, Molybdän, Chrom schmelzen erst im Sauerstoffgebläse, Iridium nicht einmal im Deflagrator oder im Focus des Hohlspiegels; Eisen, Palladium und Platin erweichen vor dem Schmelzen und können daher *geschweisst* (aus zwei Stücken ohne Hülfe eines leichter schmelzbaren Metall-

gemisches, *Lothes*, mit einander durch Glühen verbunden) werden.

Ebenso verschieden sind die Metalle rücksichtlich ihrer Flüchtigkeit.

Quecksilber verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei gewöhnlichem Ofenfeuer leicht zu verflüchtigen sind, ausser Quecksilber, Kalium, Natrium, Zink, Kadmium und Tellur; die meisten Metalle sind für die gewöhnlich anzuwendenden Hitzegrade feuerbeständig.

Viele Metalle sind krystallisirbar.

Die geschmolzenen Metalle nehmen beim Erkalten meist krystallinische Textur an; bei Zersetzung mancher Metallsalze durch Galvanismus scheiden sich die entsprechenden Metalle am negativen Pole in deutlichen Krystallen aus; mehrere Metalle hat man in der Natur krystallisirt gefunden; die Krystallform der meisten gehört dem regulären Systeme (Würfel, Oktaëder) an.

Dehnbar sind die meisten Metalle, jedoch in verschiedenem Grade.

Am dehnbarsten sind: Gold, Silber, Kupfer, Platin, Eisen; in Platten auswalzen, aber nicht gut in Drähte ziehen lassen sich Blei und Zinn; Wismuth, Antimon und die electronegativen Metalle sind spröd, man nannte sie daher früher *Halbmetalle*. Zink wird durch Erwärmen bis 100° sehr dehnbar, bei 150° und höher sehr spröd.

Die Mehrzahl der Metalle ist weich, durch Härte zeichnen sich nur Titan und Wolfram aus (diese ritzen Stahl).

Man nahm früher an, ein Metall müsse wenigstens sechsmal schwerer als Wasser sein; allein die Metalle der alkalischen Erden sind nur 2- bis 3mal schwerer, ja die der Alkalien sogar leichter als Wasser; [die schwersten Metalle sind Platin (21,4), Gold (19,3) und Wolfram (17,22)]. Durch Hämmern werden die Metalle meistens dichter (specifisch schwerer).

Als wesentliche Eigenschaft der Metalle nahm man längere Zeit auch die Undurchsichtigkeit an; allein es giebt Metalle, die, wo nicht durchsichtig, doch durchscheinend sind; beide Begriffe sind nur graduell, nicht wesentlich verschieden.

Ein Goldblättchen von $^1/_{2000}$ Zoll Dicke lässt grüne Lichtstrahlen durchdringen; krystallisirtes Titan ist mit grüner Farbe durchscheinend.

Auch hat man den Metallen einen eigenthümlichen Glanz zugeschrieben, jedem Metalle sollte wenigstens ein solcher ertheilt werden können. (Platin, Stahl und Silber sollen nach

Leslie den stärksten Metallglanz besitzen). Abgesehen davon, dass mehrere nicht metallische Elemente, wie Selen, Iod, Arsen, so wie einige künstliche und natürliche Schwefelverbindungen (Musivgold, SnS_2, Schwefelkies, FeS_2) mit metallischem Glanze begabt sind, so hat man durchaus noch nicht allen Metallen einen solchen Glanz vollkommen ertheilen können.

Metallglanz ist eine zufällige Eigenschaft solcher Körper, die mit grosser Dichtheit und Undurchsichtigkeit auch eine glatte Oberfläche verbinden; daher auch die dichtern Kohlearten meist metallglänzend sind.

Als charakteristische Eigenschaft der Metalle hat man ihr Leitungsvermögen für Wärme und Electricität hervorgehoben; indessen mag auch dieses zum Theil mit von dem Aggregatzustande abhängen.

In pulverförmiger Gestalt leiten wohl die meisten Metalle Electricität und Wärme schlecht; daher leiten die Metalle, welche man noch nicht vollkommen geschmolzen hat, Electricität nicht, wie Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Cer, Tellur und Tantal. Die besten Leiter für beide Imponderabilien sind Kupfer, Silber und Gold. Magnetismus annehmen können, ausser Eisen, blos Kobalt, Nickel und Mangan.

Kein Metall kann wahrhaft aufgelöst werden, ohne dass es nicht eine chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel oder einem Theile desselben einginge; selbst in den Amalgamen und schmelzenden Metallgemischen finden wir chemische Verbindungen mit dem überflüssigen Metalle mechanisch gemengt, wohl nie aber wahre Auflösungen.

Die Metalle verbinden sich nicht nur sämmtlich mit Sauerstoff, sondern sie gehen auch, den Oxyden meist analoge, Verbindungen mit Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel und Selen ein, einige auch mit Kohlenstoff, Phosphor und Arsen; die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man *Legirungen*, die mit Quecksilber *Amalgame*.

Oxyde.

Die Mehrzahl der Metalle kommt in der Natur bereits oxydirt vor; nur die edeln Metalle findet man nie mit Sauerstoff verbunden. Die Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff ist so gross, dass sich die meisten derselben unmittelbar, wenigstens bei erhöhter Temperatur, mit demselben (oft unter Feuererscheinung) verbinden können (ausser den edeln Metallen). Indessen haben die genauesten Versuche gelehrt,

dass alle Metalle und selbst Kalium und Natrium in absolut trockner und von Kohlensäure freier Luft sich nicht oxydiren.

Durch Galvanismus, d. h. durch Berührung zweier heterogener Metalle, wird in der Regel die Verwandtschaft des einen zum Sauerstoff so verstärkt, dass dieses sich wenigstens viel schneller oxydirt, als ohne dem geschehen würde.

Wasser und Kohlensäure dienen oft dem Sauerstoff als Vermittler, um ihn mit Metallen zu verbinden; (nur so geschieht die Oxydation des Eisens, Bleis und Kupfers an der Luft oder im Wasser). Verschiedene Metalle oxydiren sich aus dem Wasser bei verschiedenen Temperaturen, die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur, in siedendem Wasser die Metalle der Erden, Cer, Mangan und Uran, in der Glühhitze aus Wasserdampf endlich die positivsten schweren Metalle: Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium und die meisten electronegativen Metalle: Zinn, Antimon, Tellur, Titan, Tantal, Wolfram, Molybdän, Vanadin und Chrom. Das Wasser wird aber unter den unedeln Metallen ganz nicht zersetzt durch Blei, Wismuth, Kupfer, Osmium.

Viele Metalle, welche bei höherer Temperatur Sauerstoff aus dem Wasser sich anzueignen im Stande sind, können auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Vermittlung einer starken Säure (Schwefels., Selens., Unterschwefels., Ueberchlors., Essigs., Weins.) das Wasser zersetzen. Hierher gehören die Metalle der Erden ausser Zirkonium und die genannten electropositivsten schweren Metalle. Ebendieselben Metalle pflegt Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung aufzulösen.

Möge man annehmen, es bilde sich ein Chlormetall ($Fe + HCl = FeCl + H$) oder ein salzsaures Salz ($Fe + HO + HCl = FeO + HCl + H$), so erhält man aus der Auflösung das Metalloxyd, wie aus einem Sauerstoffsalze, durch Fällung mittels eines Alkalis.

Durch Schwefelsäure werden einige Metalle (Kupfer, Quecksilber, Silber) auch unter Entwicklung von schwefliger S. oxydirt ($Hg + 2\,SO_3 = HgO \,.\, SO_3 + SO_2$).

Blei, Zinn und Wismuth werden nur vom zweiten Hydrat der Schwefelsäure ($\dot{S}\,\dddot{H}$) angegriffen.

Bei weitem die meisten Metalle werden von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd oxydirt und aufgelöst ($3\ Pb + 4\ NO_5 = 4\ PbO\ .\ NO_5 + NO_2$).

Nur Palladium entwickelt salpetrige S. bei der Behandlung mit Salpetersäure; Eisen, Zinn und Zink zersetzen bei ihrer Oxydation die Salpetersäure, wenn sie verdünnt ist, in Stickstoffoxydul, welches *in statu nascenti* mit Wasser zugleich salpeters. Ammoniak erzeugt ($2\ NO + 3\ HO = H_3N\ .\ NO_5$). Von Salpetersäure oxydirt, aber nicht aufgelöst werden: Zinn und Antimon. Gar nicht oxydirt werden von Salpetersäure: Titan, Tantal und die edeln Metalle ausser Silber, Palladium und Quecksilber.

In Königswasser werden die meisten Metalle zu Chlormetallen aufgelöst ($Pt + 2\ HCl + NO_5 = NO_3 + 2\ HO + PtCl_2$), und sind aus dieser Lösung durch Alkalien als Oxyde fällbar.

Wenig werden von Königswasser angegriffen: Zirkon, Chrom und Titan, gar nicht: Tantal, Iridium und Rhodium.

Sehr leicht entziehen die Metalle auch folgenden Säuren den Sauerstoff: Untersalpeters., unterchlorige S., Chlors., Broms., Iods., Selens. Eines der kräftigsten Lösungsmittel und demnach auch Oxydationsmittel ist ein Gemeng von Flusssäure und Salpetersäure.

Hierdurch werden alle Metalle angegriffen, ausser Iridium und Rhodium.

Auf trocknem Wege, d. h. durch Zusammenschmelzen mit salpetersauren, chlorsauren, doppeltschwefelsauren oder ätzenden Alkalien können die meisten Metalle, insbesondere die electronegativen, leicht oxydirt werden. Wasserstoffhyperoxyd verwandelt viele Oxyde unedler Metalle in Hyperoxyde.

Beim Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien oxydiren sich die Metalle entweder durch den Sauerstoff des Wassers im Alkali oder durch den Sauerstoff, den das Alkali unter Abgabe von Wasser aus der Luft aufgenommen hat, um sich in Hyperoxyd zu verwandeln. Das Metall kann hierbei als Hyperoxyd erhalten werden, welches oft krystallisirt erscheint, nachdem mit Wasser das Alkali extrahirt worden ist.

Eigenschaften der Metalloxyde.

Die meisten Metalle gehen mehr als eine Verbindung mit Sauerstoff ein; die niedern Oxydationsstufen sind meist starke Basen, ihre höhern bilden Hyperoxyde oder Säuren; daher können sich die Oxyde verschiedener Metalle zu wahren Salzen verbinden, ja man kennt sogar Verbindungen einer Säure und einer Base von gleichem Radikal ($\ddot{W}\,\dddot{W}$, $\ddot{Mo}\,\dddot{Mo}_4$). Die Oxyde der Metalle sind zum grössten Theil im Wasser unlöslich, ausser denen der electropositivsten Metalle; sehr viele verbinden sich chemisch mit Wasser zu Hydraten, als welche sie meist aus ihren Lösungen durch Alkalien präcipitirt werden; manche Oxyde (die Alkalien) halten das Wasser so fest gebunden, dass sie es selbst beim stärksten Glühen nicht abgeben; andre verlieren es schon beim Kochen (Kupferoxydhydrat) und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; die Oxyde der edeln Metalle bilden meist keine Hydrate. Im Allgemeinen pflegen die Hydrate von lichterer Farbe zu sein, als ihre Oxyde im wasserfreien Zustande.

Mit Säuren bilden die basischen Metalloxyde Salze, deren Löslichkeit (ausser bei den Alkalien) von der respectiven Säure abhängt. Mit Salpeters., Chlors., Unterschwefels., unterschwefliger und unterphosphoriger S. geben sie fast alle in Wasser lösliche Salze. Es lässt sich ziemlich allgemein die Regel annehmen, dass diejenigen Salze, welche, aus der Luft Wasser anziehend, zerfliessen, auch in Alkohol löslich sind (ausser kohlens. Kali).

Mit Kohlensäure verbinden sich nicht: Alaunerde, Zirkonerde, Ceroxyd, Eisenoxyd, Antimonoxyd und die Oxyde der meisten edeln und electronegativen Metalle.

Die Metalloxyde werden ihres Sauerstoffs beraubt (*desoxydirt*, *reducirt*) durch folgende Mittel:

Glühhitze reducirt die Oxyde aller edeln Metalle (d. h. Silber, Palladium, Rhodium, Iridium, Platin, Gold), so wie auch die des Quecksilbers, Bleis und Nickels, obgleich gerade diese letzteren durch weniger hohe Wärmegrade sich mit Sauerstoff verbinden lassen.

Im Kreise der Volta'schen Säule werden selbst die Metalle, welche den Sauerstoff am festesten gebunden halten, desselben beraubt. (Nebenumstände sind es, welche die Desoxydation der Alaunerde und des Ceroxyds durch Galvanismus verhindern.) Selbst das Licht und insbesondere der blaue Farb-

strahl desselben reduciren einige Oxyde edler Metalle (Gold, Silber).

Die meisten Metalloxyde bedürfen zur Reduction eines Körpers, welcher entweder an sich mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, oder wenigstens bei Anwendung von Wärme mehr Verwandtschaft zu demselben erlangt. Am gewöhnlichsten bedient man sich zu dem Behufe im Grossen und Kleinen der Kohle, welche, dem Oxyd den Sauerstoff entziehend, sich in Kohlenoxyd verwandelt. Viele Metalle, welche leicht in der Hitze schmelzen, können durch blosse Anwendung von Kohle reducirt werden; dagegen ist es bei strengflüssigen Metallen durchaus nothwendig, ein sogenanntes Flussmittel hinzuzufügen.

Diess ist ein solcher Körper, der, in der Hitze leicht schmelzend, die durch Kohle reducirten Metalltheilchen nicht nur einhüllt und sie so vor erneuter Oxydation schützt, sondern ihnen auch eine leichte Beweglichkeit gestattet, so dass sie, an einander haftend, einen grössern Metallklumpen, sogenannten Metallkönig (*Regulus*) bilden, und sich so auf dem Boden des Schmelzgefässes ansammeln.

Im Kleinen bedient man sich als Flussmittels des Borax ($\dot{N}a\,\dddot{B}_2$), der Soda ($\dot{N}a\,\ddot{C}$) und der Pottasche ($\dot{K}\,\ddot{C}$), im Grossen des Glases, Sandsteins oder Quarzes ($\dddot{Si}$) mit Flussspath (CaFl) gemengt, oder des mit Quarz gemengten Kalksteins ($\dot{C}a\,\ddot{C}$). Im Grossen gewähren die Flussmittel noch den Vortheil, dass sie das Metall verhindern, sich beim Schmelzen mit dem das Erz begleitenden Muttergestein zu vereinigen (zu *verschlacken*); das gebrauchte Flussmittel bildet alsdann mit den das Erz begleitenden Massen die sogenannte *Schlacke*.) Die meisten Metalle werden durch Kohle noch vor ihrem Schmelzpunkte reducirt; das auf diese Weise ausgeschiedene Metall enthält oft chemisch gebundenen Kohlenstoff.

Im Kleinen lassen sich viele Oxyde dadurch desoxydiren, dass man sie erhitzt und dann einem Strome Wasserstoff aussetzt.

Durch Wasserstoff lassen sich nicht reduciren die Oxyde des Zinks, Cers, Tantals, Titans, Chroms und aller Metalle, welche zum Sauerstoff mehr Verwandtschaft als Eisen haben.

Organische Substanzen, z. B. Mehl, Fett, Oel, Harz, setzt man häufig bei Reduction der Metalle der Kohle zu.

Diese Körper hüllen nämlich, in der Hitze schmelzend, das Oxyd besser ein, bringen den Kohlenstoff in nähere Berührung mit dem Oxyde und führen ihm den Wasserstoff in condensirtem Zustande und *in statu nascenti* zu.

Durch die electropositivsten Elemente, die Radicale der Alkalien, lässt sich den meisten Oxyden der Sauerstoff entreissen; jedoch zieht man es vor, besonders bei den Erden, dieselben erst in Chloride zu verwandeln und dann durch Kalium zu reduciren. Die Alkalien (KO, NaO) können dagegen bei anhaltender Weissglühhitze durch Eisen desoxydirt werden.

Die durch Wasserstoff reducirbaren Metalloxyde kann man auch dadurch vom Sauerstoff trennen, dass man sie an Sauerkleesäure bindet und glüht ($CoO \cdot C_2O_3 = 2\,CO_2 + Co$). Die Oxyde der edeln Metalle werden aus ihren Auflösungen durch Sauerkleesäure und Ameisensäure regulinisch gefällt ($C_2HO_3 + PtO_2 = HO + 2\,CO_2 + Pt$).

Durch einen electrochemischen Process kann ein Metalloxyd aus seiner Auflösung durch ein andres electropositiveres Metall reducirt werden.

Die Metalle werden ungefähr in folgender Reihe, das eine stets durch alle nächst folgenden niedergeschlagen: Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Blei, Kadmium, Zink (Eisen). Zink wird nicht durch Eisen, und Eisen nicht durch Zink reducirt. Diese Reduction findet aber nicht nur aus sauren Lösungen statt, sondern auch aus alkalischen, ja bei manchen noch viel leichter, z. B. Zinn und Wolfram; indessen kann hier nur Zink angewendet werden, weil nur dessen Oxyd sich im Alkali auflösen kann.

Die Oxyde der edeln Metalle werden auch durch Oxydulsalze, durch phosphorige S., durch Wasserstoffhyperoxyd ihres Sauerstoffs beraubt.

Verbindungen mit Wasserstoff kennt man bis jetzt unter den Metallen nur zwei, nämlich Antimon- und Tellurwasserstoff; beide sind gasförmig; kommen in der Natur nicht gebildet vor.

Das Wasserstoffkalium (Thénard) und der Kaliumwasserstoff (Davy) sind noch wenig bekannte Verbindungen.

Kohlenstoffmetalle finden sich nicht gebildet in der Natur, erzeugen sich aber häufig bei Reduction mehrerer Metalloxyde durch Kohle oder von Metallsalzen, deren Säure der organischen Natur angehört; Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen in bestimmten Proportionen erhält man durch

Glühen einiger Cyanmetalle ($FeC_2N = N + FeC_2$), am besten aber durch Glühen von Schwefelcyanmetallen ($Fe + NC_2S_2 — 2\,N + CS_2 = FeC$). Die meisten kohlenstoffhaltigen Metalle haben noch Metallglanz, sind nur spröder, manche leichter schmelzbar (Eisen) geworden.

Mit Stickstoff können die meisten Metalle verbunden werden, wenn über die Oxyde derselben trocknes Ammoniakgas bei einer erhöhten Temperatur geleitet wird, die jedoch nicht so hoch ist, dass das gebildete Stickstoffmetall dadurch wieder zersetzt wird. Die meisten Stickstoffmetalle bestehen aus 1 Aequ. Stickstoff und 3 At. Metall ($H_3N + 3\,HgO = 3\,HO + Hg_3N$). Bei höhern Temperaturen zersetzen sich die Stickstoffmetalle, und zwar häufig unter Feuererscheinung und Explosion. Durch Säuren werden sie in ein Oxydsalz und ein Ammoniaksalz zerlegt ($Hg_3N + 4\,SO_3 + 4\,HO = 3\,HgO . SO_3 + H_4NO . SO_3$). Einige dieser Stickstoffmetalle, z. B. das Stickstoffquecksilber, vereinigen sich mit dem Chlorid desselben Metalls.

Chlormetalle, Chloride. In der Natur kommen sie ausser Chlornatrium nur selten vor. Mit Chlor lassen sich die meisten Metalle weit leichter verbinden als mit Sauerstoff.

Antimon und Wismuth entzünden sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorgas; viele andre verbinden sich beim Erwärmen unmittelbar damit, sei es, das man einen Strom von Chlorgas über sie hinwegleitet, sei es, dass sie in Königswasser eingetragen werden.

Viele Metalle treiben sogar den Wasserstoff aus der Salzsäure aus, um sich mit dem Chlor zu verbinden (über die hierher gehörigen Metalle s. Oxydationsmethoden). Viele Chloride, besonders die flüchtigen, stellt man auch so dar, dass man das fragliche Metall mit Quecksilberchlorid erhitzt ($Sn + 2\,HgCl = 2\,Hg + SnCl_2$). Die Chloride werden bei niedern Hitzegraden, wenigstens bei abgehaltenem Luftzutritt, nicht zersetzt, ausser den Verbindungen des Chlors mit Gold, Platin und ähnlichen.

Unzersetzt verflüchtigt werden in der Hitze viele Chloride, vorzüglich das Chlorür und Chlorid des Quecksilbers und die den Sauerstoffsäuren analog zusammengesetzten (electronegativen) Chloride.

Die Chloride können sich unter einander, gleich den Oxyden, zu Salzen vereinigen; diese Verbindungen sind aber noch wenig untersucht. Manche Chloride lassen sich auch mit Salzsäure verbinden (saure salzsaure Salze); einige vereinigen sich auch mit den ihnen entsprechenden Oxyden (Oxychloride,

basische Chlormetalle, z. B. $PbCl . 2\,PbO$; $CrCl_3 . 2\,CrO_3$). [S. Chlorwasserstoffsäure.]

Brom und Jod können sich ebenfalls mit den meisten Metallen unter Feuererscheinung verbinden; ihre Verwandtschaft zu den Metallen ist jedoch etwas schwächer als die des Chlors. Ihre Verbindungen sind in jeder Hinsicht den Chloriden analog. In der Natur kommen sie nur spärlich vor. Ein Gleiches gilt von den Fluoriden

Schwefelmetalle, Sulphuride, kommen sehr häufig in der Natur vor; die meisten schweren, unedeln Metalle findet man an Schwefel gebunden.

Man hat sie daher in *Kiese* und *Blenden* einzutheilen versucht, je nachdem sie Metallglanz zeigen oder desselben entbehren (durchscheinend sind).

Künstlich erhält man Schwefelmetalle: durch unmittelbare Vereinigung des Metalls mit Schwefeldampf oder schmelzendem Schwefel; oft findet hierbei Licht- und Wärmeentwicklung statt.

Mangan, Zink und Gold lassen sich indess nicht unmittelbar mit dem Schwefel verbinden.

Durch Erhitzen der Metalloxyde mit Schwefel bildet sich in der Regel neben einem unterschwefligs., schwefligs. oder schwefels. Salz ein Schwefelmetall.

Einige Oxyde geben mit Schwefel nur Oxysulphurete, wie die des Mangans, Kobalts und Nickels. Chrom, Cer, Uran lassen sich auf solche Weise gar nicht mit Schwefel verbinden, wenn nicht dem zu erhitzenden Gemeng noch ein Alkali zugesetzt wird.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Alkalien und Erden werden durch Glühen mit Kohle in Schwefelmetalle verwandelt ($BaO . SO_3 + 4\,C = 4\,CO + BaS$).

Durch Wasserstoffgas werden viele schwefelsaure Salze in Oxysulphurete verwandelt, unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure, z. B. schwefelsaures Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd.

Die meisten schweren Metalle werden aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien als Schwefelmetalle gefällt.

Die Erden, so wie Cer, Chrom, Titan und Tantal werden aus ihren Lösungen durch Schwefelalkalien zwar auch gefällt, aber als Hydrate (Schwefelwasserstoff entweicht, das Alkali raubt dem Oxyde die Säure).

Diejenigen Metalle, welche auf keine von den angeführten Methoden geschwefelt werden können, vermag man noch da-

durch mit Schwefel zu verbinden, dass man über ihre erhitzten Oxyde Dämpfe von Schwefelkohlenstoff leitet ($TiO_2 + CS_2 = CO_2 + TiS_2$). Solche Metalle sind, ausser Titan, Chrom, Tantal, Uran, Cer, Lanthan.

Die Schwefelmetalle sind künstlich meist sehr schwer in Krystallen zu erhalten, während die in der Natur vorkommenden fast ohne Ausnahme sehr deutliche Krystalle bilden. Sie sind meist von dunkler Farbe, schwarz oder schwarzbraun, farblos sind nur die niedrigsten Schweflungsstufen der Alkalien, die höhern sind gelb.

Die künstlich bereiteten Schwefelmetalle sind oft von ganz anderer Farbe, als die natürlich vorkommenden.

In Wasser sind nur löslich die Verbindungen des Schwefels mit den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden; die niedern Schweflungsstufen der erstern sind daraus krystallisirbar; die löslichen Schwefelmetalle (*Schwefellebern*) werden feucht an der Luft, bräunen Curcumä und entwickeln Geruch nach Schwefelwasserstoff, indem sie an der Luft Kohlensäure anziehen und Schwefelwasserstoff ausgeben ($KS + HO + CO_2 = KO . CO_2 + HS$); denn sie werden durch die schwächsten Säuren zersetzt. Die Verbindungen des Schwefels mit den Radicalen der Erden und den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich; einige davon, vorzüglich die electronegativen können jedoch von Lösungen der Schwefelalkalien aufgelöst werden, z. B. Schwefelantimon (Sb_2S_3 und Sb_2S_3), Schwefelzinn (SnS_2), Schwefelgold, Schwefelplatin u. a. m. Die electronegativen Schwefelmetalle, so wie überhaupt die den Sauerstoffsäuren entsprechenden Schwefelmetalle, Sulphide genannt, verbinden sich nämlich mit den electropositiven zu wahren Schwefelsalzen, die oft, mit Wasser verbunden, in schönen Krystallen erhalten werden können, z. B. $NaS + Sb_2S_5 + 10\ HO$. Auch electropositive Schwefelmetalle verbinden sich unter einander; solche kommen besonders natürlich vor, z. B. im Silberkupferglanze $CuS + AgS$. Mehrere Schwefelmetalle verbinden sich auch mit den ihnen entsprechenden Oxyden zu Oxysulphuriden.

So die des Mangans, Zinks, Kobalts, Quecksilbers und Antimons $MnS + MnO$ u. s. w. Man erhält diese meist dadurch, dass man über das erhitzte schwefelsaure Salz Wasserstoff leitet ($2\ ZnO . SO_3 + 5\ H = SO_2 + 5\ HO + ZnS . ZnO$).

Die stärksten Schwefelbasen gehen auch Verbindungen mit Schwefelwasserstoff ein, z. B. $KS + HS$.

Die Sulphuride sind bei Ausschluss der Luft meist schmelzbar, und feuerbeständig, wenn ihre Radicale nicht flüchtig sind; die höhern Schweflungsstufen so wie die sogenannten Sulphide verlieren indessen beim Glühen einen Theil ihres Schwefels, z. B. FeS_2, SnS_2, ja einige geben schon beim Kochen mit Terpenthinöl einen Theil ihres Schwefels ab, während sie in Verbindung mit Schwefelbasen selbst beim heftigsten Glühen nicht eine Spur davon verlieren (wenn anders nicht reichlicher Sauerstoffzutritt stattfindet). Erhitzt man die Sulphuride bei Zutritt der atmosphärischen Luft (unterwirft man sie dem *Röstprocesse*), so entwickeln sie schweflige S. und hinterlassen regulinisches Metall oder ein Oxyd, oder ein basisch schwefels. Salz (gewöhnlich die beiden letztern gemengt). Um die Bildung der letztern zu verhindern, leitet man Wasserdämpfe auf die erhitzte Masse, wobei sich Schwefelwasserstoff bildet, welchen das etwa schon gebildete basisch schwefelsaure Salz wieder reducirt. Manche Schwefelmetalle oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft.

Nämlich die Schwefellebern, Schwefeleisen, Schwefelzink und Schwefelkupfer (künstlich dargestellt, aus gleichen Atomen zusammengesetzt).

Von concentrirter Salzsäure werden die meisten Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt ($Sb_2S_3 + 3\ HCl = Sb_2Cl_3 + 3\ HS$). Von Salpetersäure und Königswasser werden sie so zersetzt, dass sich anfangs das Metall mit wenig Schwefel oxydirt und auflöst; der Schwefel wird erst vollkommen bei längerem Kochen aufgelöst.

Durch Wasserstoff lassen sich auf ähnliche Weise, wie die Oxyde, nur wenige Schwefelmetalle reduciren (nämlich Schwefelwismuth, Schwefelsilber und Schwefelantimon). Ein positiveres Metall kann dem andern beim Zusammenschmelzen den Schwefel entziehen (so werden Schwefelquecksilber und Schwefelantimon durch Eisen reducirt). Im Grossen stellt man die Metalle aus Kiesen und Blenden meist dadurch gediegen dar, dass man die Erze erst *röstet* und dann durch Kohle desoxydirt. Manche Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon lassen sich auch dadurch reduciren, dass sie mit einer genau bestimmten Menge salpetersauren und kohlensauren Kalis zusammengeschmolzen werden.

Das salpeters. Salz oxydirt dann nur den Schwefel, das kohlens. Salz bewirkt, dass die Masse leichter in Fluss kommt.

Auch oxydirt man wohl das Schwefelmetall durch ein salpetersaures Alkali vollständig, und reducirt das gebildete Oxyd

nach einer der oben angegebenen Reductionsmethoden, nachdem vorher das schwefelsaure Salz mit Wasser ausgelaugt worden ist. Viele Sulphuride werden auch durch blosses Zusammenschmelzen mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali reducirt.

Leitet man Wasserdampf über die erhitzten Verbindungen von Schwefel mit Alkalien und alkalischen Erden, so verwandeln diese sich in schwefelsaure Salze und reines Wasserstoffgas entweicht; geschieht dasselbe mit den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, die im Glühen Wasserstoffgas zersetzen, so entweicht Schwefelwasserstoff und die Metalloxyde bleiben zurück; die Schwefelverbindungen von Blei, Wismuth, Kupfer verlieren in Wasserdampf einen Theil ihres Schwefels, und die der edeln Metalle verlieren ihn ganz, während gediegenes Metall zurückbleibt.

Selenmetalle sind höchst spärlich in der Natur verbreitet; sie werden auf ähnliche Weise wie die Schwefelmetalle dargestellt und haben ganz ähnliche Eigenschaften.

Phosphormetalle kommen nicht in der Natur vor; mit vielen Metallen vereinigt sich der Phosphor unmittelbar unter Feuererscheinung; mehrere Phosphormetalle bilden sich auch durch Glühen von phosphors. Salzen mit Kohle oder dadurch, dass das Metalloxyd mit Phosphorwasserstoff in Berührung gebracht wird. Verbindungen der Metalle mit Phosphor in bestimmten Verhältnissen sind nur wenige bekannt; meist sind 2 At. Phosphor mit 3 At. Metall verbunden. Phosphorgehalt macht die Metalle fest, spröd und hart; denn Metallglanz behalten die Verbindungen meist bei; Phosphormetalle oxydiren sich leicht an der Luft, vorzüglich in höherer Temperatur; es bildet sich immer nur ein basisch phosphors. Salz; die Verbindungen des Phosphors mit den leichten Metallen zersetzen sich im Wasser, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von unterphosphoriger Säure.

Arsenmetalle kommen in der Natur nicht selten vor; künstlich kann man sie auf ganz ähnliche Weise darstellen, wie die Phosphormetalle (Aluminium und Beryllium verbrennen in Arsendampf mit lebhaftem Lichte). Die Arsenmetalle haben gewöhnlich Metallglanz, sind aber spröder und leichter schmelzbar als ihre reinen Metalle; durch Erhitzen an der Luft können sie nicht vollständig des Arsens beraubt werden; in Wasser sind sie unveränderlich.

Ausgenommen hiervon sind die Verbindungen des Arsens mit den leichten Metallen, die sich auf ähnliche Weise, wie die entsprechenden Phosphormetalle, mit Wasser zersetzen.

Verbindungen der Metalle mit Bor und Silicium kommen in der Natur nicht vor; nur wenige sind künstlich dargestellt worden.

Verbindungen der Metalle unter sich. *Legirungen.* In der Natur finden wir nur Legirungen von edeln Metallen vor; künstlich erhält man Metalllegirungen und *Amalgame* (Verbindungen mit Quecksilber) fast nur durch unmittelbare Vereinigung; einige Amalgame lassen sich indessen nur durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen (z. B. $KHg + CuCl = KCl + CuHg$). Nicht alle Metalle können sich unter einander verbinden.

Man hielt früher die Legirungen und Amalgame meist für weiter nichts als mechanische Mengungen, da es noch nicht gelungen war, Verbindungen der Metalle unter sich in bestimmten Proportionen darzustellen; allein abgesehen davon, dass die in der Natur vorkommenden Legirungen nach bestimmten stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt vorkommen (z. B. Silber und Gold, Silber und Quecksilber, Tellur und Gold, Silber und Blei), so kann man schon aus den oft ganz veränderten Eigenschaften, welche die Metallverbindungen zum Unterschiede von ihren Bestandtheilen an sich tragen, mit Sicherheit schliessen, dass wohl die Mehrzahl derselben chemische Verbindungen sind. Dies ergiebt sich aus der folgenden Betrachtung der Eigenschaften dieser Classe von Körpern.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle findet entweder eine Verdichtung oder eine Ausdehnung statt, so dass also das specifische Gewicht der Legirung grösser oder geringer ausfallen muss, als man den specifischen Gewichten der einzelnen Metalle nach glauben sollte.

Z. B. Kupfer und Zink verdichten sich, Kupfer und Blei dagegen werden expandirt; daher im erstern Falle das specifische Gewicht grösser, im letztern geringer sein wird, als man der Rechnung nach aus den specifischen Gewichten der einzelnen Metalle erwarten sollte.

Die Farbe der Metalllegirung ist oft ganz von der Farbe verschieden, die aus einer mechanischen Mengung hervorgehen müsste (1 Th. Nickel und 8 Th. Kupfer liefern ein silberweisses Metallgemisch).

Die Härte der Legirung ist meist grösser, als die der einzelnen Metalle (Roheisen wird durch einen kleinen Kupfergehalt noch fester und härter). Die meisten Metallgemische sind spröder als ihre Bestandtheile, einige aber auch dehnbarer (ein Gemisch von 12 Th. Blei und 1 Th. Zink ist doppelt so zäh als reines Zink).

Die Metallgemische sind fast ohne Ausnahme leichter schmelzbar, als die sie constituirenden Metalle für sich.

Daher man Legirungen auch zum Löthen (zur Vereinigung zweier Stücken eines schwerer schmelzbaren Metalls) anwendet. Aus 8 Th. Wismuth (schmilzt bei 246°], 5 Th. Blei [schmilzt bei 325°] und 3 Th. Zinn [schmilzt bei 228°] erhält man ein Metallgemisch, welches schon bei + 95° flüssig wird.

Dass die Metalle sich unter einander chemisch verbinden, lässt sich wohl auch daraus ersehen, dass die Vereinigung mehrerer (wie Zink und Kupfer, Blei und Zinn, Platin und Zinn) unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich geht.

Aus Legirungen lässt sich nicht ein Metall von dem andern auf mechanische Weise trennen.

Blei kann von Silber nicht durch Ausschmelzen, *Aussaigern*, vom Kupfer nur theilweise getrennt werden; aus Amalgamen lässt sich meistens nur das überschüssige Quecksilber durch Sämischleder auspressen.

Rudberg hat durch die Entdeckung eines Mittels, die Metallgemische in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt zu erhalten, den fraglichen Gegenstand ausser allen Zweifel gesetzt. Beobachtet man nämlich durch ein in ein langsam erkaltendes Metallgemisch getauchtes Thermometer das Fallen der Temperatur, so bemerkt man, dass die Temperatur bei gewissen Punkten einige Zeit stehen bleibt; bei genauerer Untersuchung ergiebt sich, dass es die durch das Erstarren und Ausscheiden eines Theils des Metallgemisches entbundene Wärme ist, welche das stetige Abnehmen der Temperatur verhindert, und so bei gewissen Thermometergraden die Temperatur eine Zeit lang sich gleich erhält. Durch vorsichtiges Abgiessen des noch flüssigen Theils von dem bereits erstarrten erhält man Körper, von denen man meist den leichter schmelzbaren in bestimmten Proportionen zusammengesetzt findet. Oft kommen mehrere solcher Ausscheidungspunkte bei einer und derselben Quantität zusammengeschmolzener Metalle vor.

Auf solche Weise ist es gelungen, eine Verbindung von 1 At. Blei und 3 At. Zinn darzustellen, welche erst bei + 187 ° erstarrt, eine bei 143 ° fest werdende Verbindung von gleichen Atomgewichten Zinn und Wismuth; ein Gemisch von 1 At. Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn (vielleicht $ZnSn_3 + 2\ PbSn_3$), erstarrt bei 168 °.

Beim Silber und Blei hat man ebenfalls mehrere Erstarrungspunkte gefunden, und hierauf eine Scheidung des Silbers vom Blei im Grossen gegründet.

Die Metalllegirungen und Amalgame können auch in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Die erstern schmilzt man in einem Tiegel, lässt sie sehr langsam erkalten, bricht die durchs Erstarren gebildete äussere Decke an einer Stelle durch, lässt den noch flüssigen Kern herausfliessen, und zerschlägt oder zersägt den hohlen Körper; man findet alsdann auf dessen innerer Fläche in der Regel recht gut bestimmbare Krystalle von der Legirung. Aus dem zu einem Metall unter Erwärmen zugesetzten Quecksilber scheiden sich oft beim Erkalten vollkommne Krystalle aus, meist dem regulären Systeme angehörend.

Aus diesen Thatsachen geht gnügend hervor, dass die meisten Metalle beim Zusammenschmelzen mit einander verschiedene chemische Verbindungen eingehen, die sich mit einander mengen oder in dem überschüssig zugesetzten Metalle auf eine der Auflösung ähnliche Art vertheilen.

Eintheilung der Metalle.

Leichte Metalle.

1) Alkalimetalle (K, Na, Li) sind metallglänzend, leichter als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur weich, wachsähnlich, in der Kälte hart und spröd, schmelzen unter 100 °, verflüchtigen sich bei schwacher Rothglühhitze, oxydiren sich selbst bei dem tiefsten Temperaturgrade an der Luft, verbrennen bei gelindem Erwärmen mit farbigem Lichte, zersetzen das Wasser unter Wasserstoff- und Wärmeentwicklung; vereinigen sich mit allen Zündern unter Lichtentwicklung.

Die Oxyde dieser Metalle, eigentliche Alkalien, sind grauweisse, feste Massen, ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an, erhitzen sich stark mit Wasser; ihre Hydrate (ätzende Alkalien) sind äusserst schwer krystallisirbar, schmelzen beim Erhitzen leicht, können aber durch

keinen Hitzegrad ihres Wassergehalts beraubt, und nur bei sehr hohen Temperaturen verflüchtigt werden; schmecken äusserst ätzend, zerstören die Haut und alle organischen Körper, lösen sich in jedem Verhältnisse in Wasser auf, auch in Alkohol; ihre verdünnten Lösungen machen die Haut schlüpfrig, liefern mit Fetten gekocht Seifen, färben blaue Pflanzenfarben grün, gelbe braun, und stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmus wieder her. Ihre Verbindungen mit Säuren sind grösstentheils in Wasser löslich (ausser denen mit Uranoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd, antimoniger S. und Antimons., telluriger S., Titansäure und Kieselsäure). Die neutralen Alkalisalze sind meist ohne Reaction auf Pflanzenfarben (ausser den neutralen kohlens., phosphors., arsens., bors. und flusssauren Alkalien).

2) Metalle der alkalischen Erden (Ba, Sr, Ca) sind metallglänzend, weich, wenig schwerer als Vitriolöl, schmelzen in der Rothglühhitze, verdampfen erst in der strengsten Weissglühhitze, oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, verbrennen erhitzt mit farbigem Lichte, zersetzen das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff.

Ihre Oxyde sind weisse, compacte Massen oder Pulver, im Ofenfeuer unschmelzbar, feuerbeständig; mit Wasser befeuchtet erhitzen sie sich und zerfallen zu weissen, pulverförmigen Hydraten (1 At. Rad. + 4 At. Wasser); mit Wasser übergossen werden sie zu compacten, steinharten Massen; diese Hydrate bilden mit mehr Wasser Krystalle; sie lösen sich nur in geringer Menge in Wasser auf; diese Lösungen trüben sich an der Luft, indem sie Kohlensäure anziehen; die trocknen Erden zerfallen an der Luft zu Pulvern, die aus Hydraten und kohlens. Salzen bestehen; auf Pflanzenfarben reagiren sie, wie die Alkalien; mit Säuren bilden sie theils lösliche, theils unlösliche Salze.

Aus den Lösungen dieser Salze wird durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Kaliumeisencyanür und Aetzammoniak keine Fällung hervorgebracht; Aetzkali dagegen und die kohlens. Alkalien bewirken weisse Niederschläge, so auch Schwefelsäure und Sauerkleesäure, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Durch Aetzammoniak werden diese Körper nur gefällt, wenn sie an eine von folgenden Säuren gebunden sind: Flusss., Phosphors., arsenige S., Arsens. und Borsäure.

3) Metalle eigentlicher Erden (Mg, Al, Be, Zr, Y, E, Tb, Th). Magnesium bildet den Uebergang von der

vorhergehenden Ordnung der Metalle zu dieser. Die Erdmetalle sind rücksichtlich ihrer Eigenschaften sehr von einander verschieden; einige haben Metallglanz und sind leicht schmelzbar, andre sind pulverförmig, nehmen unter dem Polirstahl nur wenig Glanz an, schmelzen nur im Focus des Hohlspiegels; sie verbrennen nur bei den höchsten Hitzegraden, in Sauerstoff unter Funkensprühen, leichter in Chlorgas; das Wasser zersetzen sie nur beim Kochen oder unter Mitwirkung einer starken Säure (Zirkonium selbst unter dieser Bedingung nicht).

Ihre Oxyde sind weisse in der Ofenhitze unschmelzbare Pulver, feuerbeständig, in Wasser völlig unlöslich und ohne Reaction (ausser Talkerde); mit Wasser bilden sie in Säuren leicht lösliche Hydrate; geglüht sind sie in Säuren schwerer löslich oder ganz unlöslich; die Löslichkeit ihrer Salze hängt von der respectiven Säure ab.

Die Salze werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium als Hydrate (Schwefelwasserstoff entweicht); die Alkalien bewirken weisse, im Ueberschuss des Fällungsmittels theils lösliche, theils unlösliche Niederschläge.

Schwere Metalle.

1) Unedle Metalle. Zu diesen machen das Cer, Lanthan und Didym von den Erden den Uebergang. Die unedeln Metalle haben alle einen ausgezeichneten Metallglanz, sind 6 bis 12 mal schwerer als Wasser; ihrer Schmelzbarkeit nach liessen sie sich in strengflüssige (Ce, La, D, Mn, Fe, Ni, Co, U, Cu) und in leicht schmelzbare (Zn, Cd, Pb, Bi) eintheilen; die letzteren verdampfen nur bei stärkern Hitzegraden; beim Erhitzen an der Luft oxydiren sie sich; das Wasser zerlegen nur einige beim Glühen oder unter Mitwirkung einer Säure; von Salpetersäure werden alle oxydirt.

Mit Sauerstoff gehen sie meist mehrere Verbindungen ein; ihre basischen Oxyde sind in wasserfreiem Zustande meist gefärbt, als Hydrate dagegen weiss oder von blasserer Farbe; rücksichtlich ihrer Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit sind sie sehr verschieden; sie verlieren durch blosses Glühen den Sauerstoff nicht, werden dagegen durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt; in Wasser unlöslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben (ausser Bleioxyd); ihre Verbindungen mit Säuren sind theils löslich, theils unlöslich, bald gefärbt, bald farblos.

Durch Schwefelwasserstoff werden einige, durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium alle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle gefällt (CeO, LaO und DO als Hydrate). Die Alkalien bewirken Niederschläge von verschiedener Farbe und verschiedener Löslichkeit.

Den Uebergang zu den

2) Edeln Metallen macht das Quecksilber. Diese (Hg, Ag, Pd, Pt, Ir, R, Ru, Os, Au) haben meist sehr starken Metallglanz und grosse Zähigkeit; sie sind wenigstens 10 mal schwerer als Wasser, strengflüssig, feuerbeständig, und lassen sich an der Luft nicht oxydiren (ausser Quecksilber und Osmium). Ihre Oxyde bilden nur schwache Basen, können oft die Stelle von Säuren vertreten; sie sind in Wasser unlöslich ohne Reaction (ausser Silberoxyd), verlieren beim Glühen den Sauerstoff (ausser Iridium und Osmium); durch Erhitzen werden ihre Salze meistens sehr leicht zersetzt.

Aus ihren Auflösungen werden sie durch Oxydulsalze, unvollkommne Säuren, alle unedlen Metalle und durch einige organische Säuren regulinisch gefällt. Zu den

3) Electronegativen Metallen bildet Zinn den Uebergang. Diese Metalle (Sn, Sb, Te, Ti, Nb, Ta, W, Mo, V, Cr) zeichnen sich durch grosse Sprödigkeit aus (ausser Zinn); sie sind strengflüssig, zersetzen das Wasser nur in der Rothglühhitze, aber nicht durch Hülfe einer starken Säure bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre niedern Oxydationsstufen sind schwache Basen oder Suboxyde, die höhern dagegen Säuren; letztre sind meist in Wasser unlöslich (ausser Chrom- und Tellursäure), nicht flüchtig (ausser Molybdäns.), ohne Reaction auf Pflanzenfarben; ihre Verbindungen mit Basen (selbst meist mit den Alkalien) sind im Wasser unlöslich.

Fixe Alkalien.

Kalium, K. Natrium, Na. Lithium, Li.

Vorkommen. Kalium findet sich seltner im Mineral- und Thierreiche als im Pflanzenreiche, Natrium vorzüglich in einigen Fossilien, im Quellwasser, Meerwasser und Strandpflanzen, Lithium nur selten, in einigen Steinen (Petalit, Amblygonit u. s. w.).

Darstellung. Die Dämpfe des ätzenden Alkalis werden durch glühendes Eisen, oder das kohlens. Alkali durch Glühen mit Kohle zersetzt, oder mit Hülfe von Quecksilber durch Galvanismus; die Dämpfe dieser Metalle müssen vor Zutritt der Luft bewahrt und in Steinöl aufgefangen werden.

Eigenschaften.

Kalium zinnweiss, spec. Gew. = 0,865, bei 0° spröd, schmilzt bei 55°, bildet in schwacher Rothglühhitze grüne Dämpfe, entzündet sich im Wasser und sogar auf Eis, verbrennt mit bläulich rother Flamme, absorbirt Kohlenoxyd.

Natrium geschmeidiger als Kalium, silberweiss, spec. Gew. = 0,972, bei 0° dehnbar, schmilzt bei 90°; im Wasser oxydirt es sich ohne Entzündung; mit Wasser befeuchtet, fängt es Flamme; verbrennt unter Funkensprühen mit gelber, leuchtender Flamme; mit Kohlenoxyd geht es keine Verbindung ein.

Lithium ist noch wenig untersucht.

Oxydationsstufen. Kalium und Natrium gehen mit Sauerstoff 3 Verbindungen ein.

Die Suboxyde (R_2O?) erzeugen sich bei unvollkommner Oxydation unter Steinöl; bläulich grau, spröd, leicht schmelzbar und entzündlich.

Die Hyperoxyde bilden sich durch Verbrennung der Metalle in Sauerstoff; Kaliumhyperoxyd (KO_3) ist gelb, krystallinisch, schmelzbar, Natriumhyperoxyd (Na_2O_3) schmutzig grüngelb, schwer schmelzbar; beide verpuffen beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern.

Basische Oxyde. Alkalien. Man erhält sie, indem man die Lösung der kohlens. Alkalien mit Kalkmilch zersetzt, filtrirt, abdampft und glüht; wasserfrei durch Glühen der so erhaltenen Hydrate mit den entsprechenden Metallen.

Kohlensaures Kali wird durch Aetzkalk am besten zersetzt, wenn jenes in 7 Th. Wasser aufgelöst ist; ist weniger Wasser vorhanden, so wird es nur zum Theil, und sind nur 4 Th. Wasser angewendet worden, gar nicht von Kohlensäure befreit.

Kaliumoxyd (*Kali*) bildet 3 Hydrate, das erste ($\dot{K}\dot{H}$) ist grau, wenig krystallinisch; das zweite ($\dot{K}\dot{H}_3$) weiss, von grossblättrigem Bruch; das dritte ($\dot{K}\dot{H}_5$) krystallisirt in der Kälte aus der Lösung in deutlichen Oktaedern oder vierseitigen Tafeln.

Das Natronhydrat ist weniger flüchtig und ätzend, als das des Kali, es zerfliesst anfangs wie dieses, wird aber, nachdem es sich mit Kohlensäure gesättigt hat, wieder fest und pulvrig.

Das Lithionhydrat ist weiss, durchscheinend, leicht schmelzbar, nicht flüchtig, nicht zerfliesslich, löst sich schwe-

rer in Wasser als Kali und Natron, greift Platin beim Schmelzen leicht an.

Um die Alkalien von einander zu unterscheiden, ist es am besten, sie an eine Säure, z. B. Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure zu binden und die physischen Eigenschaften der gebildeten Salze zu vergleichen; Kalisalze färben auf Platindraht die Löthrohrflamme violett, Natronsalze gelb, Lithionsalze purpurroth; durch Nickeloxyd gelb gefärbtes Boraxglas wird durch Zusatz von Kali blau, auf Zusatz von Natronsalzen bleibt es unverändert; Lithion corrodirt Platindraht vor dem Löthrohre; Kali wird aus seinen Lösungen durch Weinsäure, Platinchlorid (in Alkohol gelöst), Kieselflusssäure, Ueberchlorsäure, schwefels. Thonerde und Kohlenstickstoffsäure gefällt, Natron nicht; Lithion wird durch eine Lösung von phosphors. Natron präcipitirt. Die Lithionsalze zeichnen sich insbesondere durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus. Zur Unterscheidung des Kalis vom Natron vergleiche man übrigens noch „Kieselfluornatrium“ und „antimonsaures Natron“.

Kaliumhyperoxyd, KO_3, entsteht, wenn man Kalium in Sauerstoffgas auf einem Silberblättchen verbrennen lässt; gelb schmelzbar, verpufft mit verbrennlichen Körpern, wird durch Wasser in Kalihydrat und Sauerstoff zersetzt.

Natriumhyperoxyd, Na_2O_3, wie das vorige erhalten, ist von schmutziggrüngelber Farbe, schmilzt nicht so leicht, wie das Kalium, hyperoxyd, übrigens diesem ganz ähnlich.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorkalium, KCl, findet sich in Mineralwässern, auch im Pflanzen- und Thierreiche, wird bei verschiedenen Processen als Nebenproduct gewonnen; farblose Würfel, ohne Krystallwasser, von bitterlich salzigem Geschmack, verknistert beim Erhitzen, schmilzt und verraucht beim Glühen, leichter in Wasser als in Alkohol löslich; 100 Th. Wasser von 0° lösen 29,2 Th. davon auf, 100 Th. Wasser von 100° = 59,4 Th, entwickelt bei seiner Auflösung in Wasser mehr Kälte als

Chlornatrium, NaCl. Dieses findet sich im Steinsalz, aufgelöst im Meerwasser und vielen Mineralwässern; man erhält es durch Abdampfen des Wassers aus Salzquellen (Salzsoolen), oder des Meerwassers oder durch Ausgraben des Steinsalzes. Es krystallisirt in wasserfreien Würfeln, bei — 10° in wasserhaltigen (4 At.), sechsseitigen Tafeln, luftbeständig, verhält sich in der Hitze wie das vorhergehende; löst sich in heissem Wasser nicht viel mehr auf als in kaltem (100 Th.

Wasser lösen 37 Th. Kochsalz, oder 1 Theil Salz löst sich in 2,7 Th. Wasser); beim Siedepunkte der gesättigten Lösung (= 109,°7) lösen 100 Th. Wasser = 40,35 Th. Salz.

Chlorlithium krystallisirt in leicht zerfliesslichen Würfeln, übrigens wie die voranstehenden Chlormetalle.

Bromnatrium, NaBr; Brom wird in Aetznatron aufgelöst, abgedampft (NaBr + $\dot{N}a\ddot{B}r$) und geglüht, oder in die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, filtrirt und abgedampft; es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in sechsseitigen Tafeln mit 4 At. Wasser; über 30° in wasserfreien Würfeln; Bromkalium, KBr, ebenso dargestellt, krystallisirt nur in wasserfreien Würfeln, ist luftbeständig.

Iodkalium, KI, wird dargestellt, durch Auflösen von Iod in Aetzkali, Abdampfen und Glühen mit ein wenig Kohle; durch Digestion von Iod und metallischem Eisen mit Wasser und Fällen der Lösung mit kohlens. Kali; durch Auflösen von Iod in Aetzkali und Zersetzung der gebildeten Iodsäure durch Schwefelwasserstoff oder durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Iodwasserstoffsäure; Würfel oder rechtwinklige, vierseitige Prismen, von scharf salzigem Geschmack, in der Glühhitze schmelzend und verdampfend; an der Luft feucht werdend; in weniger als seiner gleichen Menge Wasser löslich.

Iodnatrium, NaI, nach analogen Methoden erhalten, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln mit 4 At. Wasser; über + 50° krystallisirt es in wasserfreien Würfeln; sehr zerfliesslich, übrigens wie das vorhergehende.

Fluorkalium, KFl, aus Flusssäure und kohlens. Kali dargestellt, krystallisirt in wasserfreien Würfeln, zerfliesslich; krystallisirt auch mit 4 At. Wasser in Prismen. Fluornatrium, NaFl, wasserfreie Würfel, zieht kein Wasser an; beide Salze können sich mit 1 At. Flusssäure zu krystallisirbaren Körpern verbinden. Fluorlithium ist sehr schwer löslich.

Borfluorkalium, KFl + BFl^3, durch Vereinigung von Fluorbor und Fluorkalium erhalten; durchsichtige Gallert oder weisses Mehl, schwer löslich in Wasser, verliert beim Glühen Fluorbor. Borfluornatrium krystallisirt in rechtwinkligen Prismen, in Wasser leicht löslich. Borfluorlithium ist zerfliesslich.

Kieselfluorkalium, 3 KFl + 2 $SiFl^3$, aus Kieselflusssäure und Kali bereitet; farblose Gallert oder weisses, lockres Pulver, schwer löslich; entwickelt beim Glühen Fluor-

kiesel. Kieselfluornatrium krystallisirbar in sechsseitigen Prismen, erscheint meist gallertartig, zeigt aber auch unter dem Mikroskop Prismen; in Wasser leichter löslich, als die Kaliumverbindung.

Einfach Schwefelkalium, KS, durch Glühen von schwefels. Kali mit Kohle, durch Fällen von Schwefelbaryum mit kohlens. Kali; dunkelroth, krystallinisch, löst sich in Wasser ohne Farbe auf; zerfliessend an der Luft bildet es eine gelbliche Flüssigkeit, bläut rothes Lackmus, wird durch Säuren ohne Ausscheidung von Schwefel zersetzt, ist eine Schwefelbase. Doppelt Schwefelkalium, KS_2, durch Glühen von doppelt schwefels. Kali mit Kohle: orangefarben, nicht krystallinisch, leicht schmelzbar, in Wasser mit gelber Farbe löslich. Dreifach Schwefelkalium, KS_3, erhält man rein, wenn man über glühendes kohlens. Kali Schwefelkohlenstoffdampf leitet (unrein [*Kalischwefelleber*] durch Glühen von 100 Th. kohlens. Kalis mit 58 Th. Schwefel [$4\,KO\,.\,CO_2 + 10\,S = KO\,.\,SO_3 + 3\,KS_3$]); von Leberfarbe, in der Hitze schwarz werdend. Vierfach Schwefelkalium, KS_4, Schwefelkohlenstoffdämpfe werden über erhitztes schwefels. Kali geleitet, ist dem vorhergehenden ganz ähnlich. Fünffach Schwefelkalium, KS_5, durch Zusammenschmelzen von 100 Th. kohlens. Kalis mit 94 Th. Schwefel ($16\,S + 4\,K\dot{\dot{C}} = \dot{C} + K\,S + 3\,K\,S_5$) oder durch Kochen einer Lösung einer niedrigern Schwefelungsstufe mit überschüssigem Schwefel. Dunkelleberfarben (auch Kalischwefelleber), zieht an der Luft Feuchtigkeit an, entwickelt Geruch nach Schwefelwasserstoff, löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe, zieht wie alle andern Verbindungen Sauerstoff an und zersetzt sich. Die 4 letztern Schwefelungsstufen lassen auf Zusatz einer Säure Schwefel fallen, zugleich entweicht Schwefelwasserstoff.

Die Verbindungen von 2 At. Kalium mit 7 und mit 9 At. Schwefel sind wohl nur Gemenge der beschriebenen Verbindungen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, $KS + HS$, durch Sättigen von Aetzkali und Schwefelwasserstoff: farblose Krystalle, an der Luft feucht werdend, in Wasser gelöst wird Sauerstoff absorbirt, und Wasser und Doppeltschwefelkalium gebildet.

Natrium geht mit dem Schwefel Verbindungen ein, die in jeder Hinsicht denen des Kaliums entsprechen.

Das einfache Schwefelnatrium, $NaS + 9\,\dot{H}$, erhält man, wenn über Natronhydrat ein trockner Strom Schwefelwasserstoff geleitet wird; trocken ist es fleischroth, mit Wasser krystallisirt es in farblosen Oktaedern.

Salze.

Kohlensaures Kali, neutrales, $\dot{K}\ddot{C}$, gereinigte Pottasche, *Cineres clavellati*, *Sal tartari*, erhält man im Grossen aus der Asche von Landpflanzen durch Auslaugen derselben, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes an der Luft; rein: durch Glühen des doppeltkohlens. oder Einäschern des doppeltweins. Kalis. Weiss, zerreiblich, von scharfem Geschmacke, zerfliesslich, nicht in Alkohol löslich, schmilzt in der Glühhitze, kann nur schwierig in rhombischen Krystallen erhalten werden, die 2 At. Wasser enthalten. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 83, 2 Th. davon, bei dem Siedepunkte der gesättigten Lösung (= 135°) 205,11 Th. auf. Neutrales kohlens. Natron, Soda, findet sich in mehrern Mineralwässern, wird aus der Asche von Meerpflanzen durch Auslaugen und Krystallisiren bereitet, oder durch Glühen von gleichen Theilen schwefels. Natrons und kohlens. Kalks mit $^2/_5$ Kohlenstaub ($\dot{Na}\dddot{S} + 4\,C = 4\,\dot{C} + NaS + \dot{Ca}\ddot{C} = CaS + \dot{Na}\ddot{C}$) Schiefe rhombische Säulen, welche 10 At. Wasser enthalten, sehr leicht an der Luft verwittern; in wasserfreiem Zustande weisses Pulver, leichter schmelzbar als kohlens. Kali; das krystallisirte Salz löst sich bei + 160° in seinem eignen Krystallwasser. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 7,08 Th. wasserfreies Salz auf, bei 104,°6 (dem Siedepunkte) 48,5 Th. Beide Salze reagiren alkalisch. Kohlens. Lithion kommt spärlich in einigen Mineralwässern vor, wird durch Fällen einer conc. Lösung von Chlorlithium mit kohlens. Ammoniak erhalten, weisses Pulver, in Wasser schwer löslich, in der Hitze zu Email schmelzend.

Anderthalbkohlens. Kali, $\dot{K}_2\ddot{C}_3$, durch Mengen von 100 Th. einfach mit 131 Th. doppeltkohlens. Kalis; krystallisirbar, zerfliesslich, in Alkohol unlöslich. Das diesem entsprechende Natronsalz findet sich in einigen Landseen (*Tronasalz*), krystallisirt mit 4 At. Wasser in ungleichschenkligen, vierseitigen Pyramiden, verwittert nicht.

Doppeltkohlens. Kali, $\dot{K}\ddot{C}_2$, erzeugt sich, wenn das neutrale Salz einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt

wird; man bringt daher zu seiner Darstellung eine conc. Lösung einfach kohlens. Kalis über eine lebhaft gährende Flüssigkeit, oder trägt verkohlten, etwas angefeuchteten Weinstein in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss ein. Gerade rhombische Säulen, mit 1 At. Krystallwasser, luftbeständig, löst sich in 4 Th. kaltem Wasser, aber sehr wenig in Alkohol, metallisches Eisen wird von einer wässrigen Lösung dieses Salzes unter Wasserstoffentwicklung gelöst ($3\,\dot{K}\,\ddot{C} + \dddot{Fe}\,\ddot{C}_3$). Das analoge Natronsalz krystallisirt mit 1 At. Wasser in kleinen, vierseitigen Tafeln, ist ziemlich luftbeständig; löst sich in 11 Th. kaltem Wasser. Beide Salze reagiren nur sehr schwach alkalisch, verlieren beim Kochen der Lösung einen Theil ihrer Kohlensäure.

Salpetersaures Kali, $\dot{K}\dddot{N}$, (*Salpeter, Nitrum prismaticum*) kommt in der Natur vor, auswitternd aus einigen Gesteinen tertiärer Formation, auch in einigen Pflanzen (*Borrago offic.* u. a.), wird im Grossen gewonnen, indem man Gemenge von thierischen Stoffen, Dammerde, Stroh, Mist, Kalk oder Asche in Haufen trägt, dieselben an einen luftigen Ort bringt, öfter umschaufelt und mit Urin übergiesst. Nach Verlauf von 12 bis 20 Monaten wird die Salpetererde ausgelaugt, die Lauge mit ausgelaugter Holzasche gefällt, und die abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft (roher Salpeter). Durch Umschmelzen, Auflösen und wiederholtes Krystallisiren wird das Salz gereinigt. Sechsseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, ohne Krystallwasser, bei kleinen Temperaturveränderungen zerknisternd, von salzig kühlendem Geschmack, luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen und bildet eine grobstrahlige Masse; erregt beim Auflösen in Wasser viel Kälte, ist in Weingeist sehr wenig löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 13,3 Th., beim Sieden 335 Th. auf; die gesättigte Lösung siedet bei + 115,9. Salpeters. Natron (*Chilisalpeter, Würfelsalpeter*) findet sich in grossen Erdlagern in Chile und Peru; man reinigt das natürliche Salz durch wiederholte Krystallisation; wasserfreie, stumpfe Rhomboëder, von doppelter Strahlenbrechung, an der Luft feucht werdend; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 8,0 Th. bei + 119°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, = 218,5 Th. auf.

Das Schiesspulver besteht aus 75 Th. Salpeter, 11,5 bis 12,5 Schwefel und 13,5 bis 12,5 Kohle; was ziemlich 1 Aequ. Schwefel, 1 Aequ. Salpeter und 3 Aequ. Kohle entspricht; bei seiner

Entzündung bildet es vorzüglich Schwefelkalium, Stickstoff und Kohlensäure ($KO . NO_5 + S + 3\,C = 3\,CO_2 + N + KS$); Schwefel vermehrt die Entzündlichkeit des Schiesspulvers, Kohle die Expansivkraft; die durch Entzündung des Schiesspulvers frei gewordenen Gase würden, selbst wenn sie nicht erhitzt wären, schon das 300fache Volumen des angewendeten Pulvers einnehmen.

Unterchlorigs. Kali, $\dot{K}\dot{C}l$, entsteht, wenn man in eine Lösung von kohlens. Kali so lange Chlor leitet, bis Lackmus von der Flüssigkeit gebleicht wird, ohne vorher stärker blau gefärbt worden zu sein; nur in Lösung bekannt (*Javellische Lauge*), bleicht alle Pflanzenfarben, riecht chlorähnlich. Das Natronsalz derselben Säure stimmt in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften mit dem Kalisalze völlig überein.

Chlorsaures Kali, $\dot{K}\dddot{C}l$; man sättigt eine Lösung von gleichen Th. kohlens. Kali und Wasser mit Chlor, und kocht dann die Flüssigkeit, beim Erkalten scheiden sich die Krystalle dieses Salzes aus; oder man versetzt eine Lösung von durch Kochen des Chlorkalks entstandenem chlors. Kalk mit Chlorkalium. Wasserfreie, perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Säulen und Tafeln, phosphorescirt beim Stossen und Reiben, schmilzt vor dem Glühen, luftbeständig, 100 Th. Wasser lösen bei 0° $3\frac{1}{3}$ Th. davon, beim Sieden (d. h. bei 104°) = 60 Th. auf; es zersetzt sich beim Erhitzen viel leichter, wenn es mit Manganhyperoxyd gemengt ist, als für sich. Chlors. Natron krystallisirt in Tetraëdern, löst sich leichter in Wasser als das Kalisalz, noch leichter in Weingeist auf.

Ueberchlorsaures Kali, $\dot{K}\dddot{\dddot{C}}l$, bildet sich bei gelindem Glühen des chlors. Kalis, krystallisirt in wasserfreien Oktaëdern, luftbeständig, löst sich schwer in Wasser (in 65 Th.). Das entsprechende Natronsalz bildet kleine, zerfliessliche Krystallblättchen.

Iodsaures Kali, $\dot{K}\dddot{I}$, wird durch Zusammenschmelzen von Iodkalium mit chlors. Kali oder aus Iodchlorid und kohlens. Kali erhalten; bildet weisse, luftbeständige Körnchen. Iods. Natron krystallisirt in luftbeständigen, wasserfreien Säulen; giebt mit Iodnatrium eine krystallisirbare Verbindung (jodigs. Natron $\dot{N}a\ddot{I} + 10\,\dot{H}$).

Schwefelsaures Kali, neutrales, $\dot{K}\dddot{S}$, *(Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestus Glaseri)* findet sich in der Nähe von Vulcanen, auch in Pflanzen und Thieren; wird meist als Nebenproduct bei verschiedenen Processen erhalten; vier- oder sechsseitige Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung, ohne Krystallwasser, schmilzt in der Rothglühhitze, luft- und feuerbeständig. 100 Th. Wasser lösen davon bei 0° 8,36 Th. und für jeden Grad darüber 0,1741 Th. mehr. Mit Salpetersäure- und Phosphorsäurehydrat bildet es krystallinische Verbindungen. Neutrales schwefels. Natron *(Sal mirabilis Glauberi)* wittert in warmen Ländern aus dem Erdboden aus, findet sich auch in mehrern Mineralwässern, im *Glauberit*, wird aus Kochsalz und Schwefelsäure und oft auch als Nebenproduct gewonnen; krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 At. Wasser in grossen, farblosen, vier- und sechsseitigen Säulen, über + 33° krystallisirt es in wasserfreien Rhombenoktaëdern, das erstre verwittert sehr leicht an der Luft, alles Wasser verlierend; das wasserfreie Salz löst sich in Wasser unter Erwärmung, das wasserhaltige unter Abkühlung auf; mit schwefelsaurem Kali kann das schwefelsaure Natron, wenn beide vorher geschmolzen worden waren, in wasserleeren Prismen krystallisiren. 100 Th. Wasser lösen bei + 33° 322 Th. krystallisirtes Salz auf; über und unter dieser Temperatur wird weniger davon aufgelöst. Schwefels. Lithion bildet mit 1 At. Wasser luftbeständige Krystalle, glatte Prismen oder Tafeln.

Doppeltschwefelsaures Kali, $\dot{K}\dddot{S}_2$, wird als Nebenproduct, z. B. bei der Salpetersäurebereitung, gewonnen: krystallisirt theils ohne Wasser, theils mit 1 At. Wasser in kleinen vierseitigen Prismen, leicht schmelzbar, luftbeständig, verliert erst in starker Rothglühhitze das eine Atom Schwefelsäure, röthet Lackmus; löst sich in 2 Th. kaltem Wasser und weniger als 1 Th. kochendem löslich; durch Alkohol oder durch Kochen mit wenig Wasser wird es in neutr. schwefels. Kali und Schwefelsäure zerlegt. Doppeltschwefels. Natron krystallisirt mit 4 At. Wasser in vier- und sechsseitigen Säulen, ist luftbeständig, übrigens wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist auch gelungen, wasserfreies doppeltschwefels. Kali darzustellen, indem das einfachschwefelsaure Kali mit mehr als $1\frac{1}{2}$ Aequ. Schwefelsäure vermischt wird; es krystallisirt in Nadeln,

welche in Wasser allmählig sich in das obige Salz verwandeln; es entspricht dem doppeltchromsauren Kali.

Neutralesphos phorsaures Natron, $\dot{N}a_2\dddot{P} + 27\dot{H}$, gewinnt man durch Sättigung von unreiner (kalkhaltiger) Phosphorsäure mit kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction; die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft; schiefe, rhombische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, von angenehm salzigem Geschmacke, unlöslich in Weingeist, verwittert sehr schnell; reagirt alkalisch; schmilzt beim Erhitzen und verliert bei + 100° nur 26 At. Wasser; das letzte Atom Wasser wird nur in der Glühhitze ausgetrieben.

Das eine Atom Wasser ist also als basisches anzunehmen; Metallsalze fällen daraus Phosphate mit 3 At. Basis.

Neutrales paraphosphors. Natron, $\dot{N}a_2\ddot{P}$, durch Glühen und Auflösen des vorhergehenden erhalten, krystallisirt mit 10 At. Wasser in rhombischen Säulen (mit von der Form des vorhergehenden Salzes abweichenden Winkeln), verwittert nicht, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wird nicht durch Kochen seiner Lösung, wohl aber durch Erhitzen mit Säuren in die vorhergehende Verbindung umgewandelt. Doppeltphosphorsaures Natron, $\dot{N}a\,\dot{H}_2 + \ddot{P}$, durch Zusatz von Phosphorsäure zu dem ersten neutralen Salze erhalten, krystallisirt mit 2 At. Wasser in rechtwinkligen Oktaëdern oder geraden rhombischen Säulen, röthet Lackmus, verliert bei 100° 2 At. Krystallwasser, bei 200° noch 1 At. basisches Wasser, und verwandelt sich in doppeltparaphosphors. Natron, $\dot{N}a\dddot{P}\dot{H}$; dieses ist nicht krystallisirbar, bildet nur eine weisse Salzcruste. Wird eines dieser beiden sauren Salzen stark geglüht, so bildet sich neutrales metaphosphors. Natron, $\dot{N}a\ddot{P}$; je nach dem Grade der angewendeten Glühhitze bildet sich ein unlösliches, pulverförmiges oder ein mit 1 At. Wasser verbundenes, gummiartiges, leicht lösliches Salz.

Die Verbindungen des Kalis mit Phosphorsäure sind denen des Natrons meist entsprechend, jedoch weniger untersucht. Phosphors. Natron Lithion, $\dot{N}a_2\dddot{P} + \dot{L}_2\dddot{P}$, wird durch Fällung der Lithionsalze mit phosphors. Natron bei vorherrschender alkalischer Reaction erhalten; weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Die arsensauren Alkalien sind den phosphorsauren isomorphe Salze.

Doppelt borsaures Natron, *Borax*, $\dot{Na}\,\dddot{B}_2$, findet sich als *Tinkal* mit einer seifenartigen Masse vereinigt an den Ufern mehrerer Salzseen Ostindiens; wird durch Behandlung mit $^1/_{400}$ Kalk oder mit Aetznatronlauge gereinigt *(raffinirt)*, krystallisirt mit 10 At. Wasser in sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung, schmeckt süsslich laugenhaft, die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 2,83 Th. krystallisirten Borax auf, bei 100° 201,43 Th.; beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich bedeutend auf *(Borax usta)*, und fällt endlich zu einer farblosen Glasmasse zusammen. Aus einer bis über + 33° erwärmten Lösung krystallisirt dieses Salz mit 5 At. Wasser in regelmässigen Oktaëdern.

Das neutrale Salz, $\dot{Na}\dddot{B}$, erhält man durch Zusammenbringen gleicher Aequivalente beider Bestandtheile; dieses ist fast unschmelzbar und reagirt stark alkalisch.

Die Kalisalze sind den Natronsalzen analog; man hat drei saure Salze dargestellt: $\dot{K}\,\dddot{B}_2 + 5\,\dot{H}$, $\dot{K}\,\dddot{B}_3 + 8\,\dot{H}$ und $\dot{K}\,\dddot{Bo}_6 + 10\,\dot{H}$.

Kieselsaures Kali. In der Natur kommen mehrere Verbindungen von kieselsaurem Kali mit andern Silicaten vor; künstlich lässt sich Kali mit der Kieselsäure fast in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; schmilzt man Kieselsäure mit kohlens. Kali zusammen, so erhält man immer harte, spröde, farblosdurchsichtige Massen, ohne krystallinischen Bruch, die unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien sind. Werden 3 Th. kohlens. Kali mit 1 Th. Kieselsäure zusammengeschmolzen, so erhält man eine Glasmasse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich leicht in Wasser löst, alkalisch reagirt *(Liquor silicum)*, mit einer Säure versetzt, gallertartige Kieselsäure ausscheidet. Ein Th. Kieselsäure mit 4 Th. Alkali zusammengeschmolzen, giebt eine glasige Masse, welche, wenn man bei langsamen Erkalten den innern noch flüssigen Theil ausfliessen lässt, perlmutterglänzende Krystalle zeigt. Schmilzt man 10 Th. Pottasche mit 15 Th. Quarzpulver und 1 Th. Kohle zusammen, so erhält man ein schwarzgraues Glas, welches sich in 5 Th. Wasser löst und dann beim Abdampfen eine opalisirende dickflüssige Masse bildet, welche alkalisch schmeckt und reagirt und keine Kohlensäure aus der Luft anzieht; bei langsamen Verdunsten giebt sie eine glasartige

Masse, von muschlichem Bruch, an der Luft unveränderlich (*Wasserglas*).

Das Natron verhält sich zur Kieselsäure ganz wie das Kali. Das zu technischen Zwecken verwendete Glas ist nie eine reine chemische oder wenigstens nicht eine einfache Verbindung; der Kieselsäuregehalt variirt darin zwischen 45 und 75% ; das Glas enthält gewöhnlich Kali und Natron zugleich mit etwas Kalk, ein wenig Thonerde, Eisenoxyd und Bleioxyd. Natronreiches Glas ist härter als kalireiches; letztres läuft an der Luft bläulich an; Bleioxyd macht das Glas leichter schmelzbar, weniger blasig und ertheilt ihm stärkres Lichtbrechungsvermögen (*Flintglas*, *Krystallglas*); Braunstein und Mennige werden ihm zugesetzt, um es farblos zu machen. Durch längeres Weichhalten des Glases in der Hitze wird es weisslich, krystallinisch (*Reaumur'sches Glas*). Zur Fabrikation des Glases wendet man gewöhnlich an: gepulverten Quarz oder Kieselsand und Pottasche mit Kochsalz oder Soda, anstatt der letztern auch schwefels. Natron und Kohle.

Ammonium. Ammoniak. Amid.

Ammonium, H_4N, ist nicht ein Metall, sondern ein zusammengesetzter Körper, der in seinen Verbindungen ganz die Eigenschaften eines Alkalimetalles zeigt, so dass, bis auf seine Flüchtigkeit, von seinen Verbindungen dasselbe gilt, was im Allgemeinen über die Alkalien gesagt worden ist.

Zersetzt man nämlich ein Ammoniaksalz mit Hülfe von Quecksilber durch die galvanische Säule, so erhält man am negativen Pole eine den Amalgamen ähnliche Verbindung von Quecksilber mit Ammonium, das Quecksilber schwillt um sein sechs- bis achtfaches Volumen an, wird beinahe fest, bei 0^0 in Würfeln krystallisirbar, hart und spröd, blaugrau, behält wenig Metallglanz; sobald es aus dem Kreise der galvanischen Säule entfernt wird, fällt das Quecksilber wieder zusammen und giebt Wasserstoff und Ammoniak aus. Eine ähnliche Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Kaliumamalgam und Salmiak ($KHg + H_4NCl = KCl + H_4NHg$). Berzelius betrachtet diesen an sich noch hypothetischen Körper als Radical aller Ammoniakverbindungen; insofern nämlich kein Ammoniaksalz ohne Wasser (als wahres Salz) bestehen kann, so ist nach ihm die Basis der Ammoniaksalze $= H_4N + O$, und die aus Ammoniak und Wasserstoffsäuren hervorgegangenen Verbindungen sind nicht wahre Salze, sondern Verbindungen vom Radical der Wasserstoffsäure mit Ammonium ($H_4NCl = H_4N + Cl$, nicht aber $H_3N + HCl$).

Ammoniak, H_3N, findet sich nur selten in der anorganischen Natur vor, häufiger in den thierischen Excretionen (Harn); es bildet sich aber meistens erst bei der Fäulniss oder der trocknen Destillation stickstoffhaltiger, organischer Substanzen; man erhält es durch Erhitzen von 1 Th. Salmiak mit 2 Th. ungelöschtem Kalk ($H_4NCl + CaO = CaCl + HO + H_3N$). Farbloses Gas wird sowohl durch Kälte (— 40°) als durch Druck (bei + 10° durch 6½ Atmosphäre) tropfbarflüssig, spec. Gewicht 0,5912, relatives Lichtbrechungsvermögen = 2,16851, von stechend urinösem Geruch und ätzend scharfem Geschmack, irrespirabel; Wasser nimmt sein 670-faches Volumen auf; auch von Alkohol wird es absorbirt; reagirt stark alkalisch, verbrennt nicht in der Luft, wohl aber in Sauerstoff mit gelber Flamme; mit Sauerstoff gemengt und entzündet, explodirt es heftig. Die Ammoniakflüssigkeit (*Aetzammoniak, Spiritus salis ammoniaci causticus*), welche nach dem Obigen Ammoniumoxyd enthält, gefriert erst in sehr starker Kälte, und bildet dabei ein dem Kalihydrat analoges Ammoniumoxydhydrat ($= H_4N\,O + 5\,HO$) bei der gewöhnlichen Temperatur in offnen Gefässen verliert sie viel Ammoniak.

Das Ammoniak geht nur mit trocknen, d. h. wasserfreien Säuren eigenthümliche Verbindungen ein, welche meist in Berührung mit Wasser sich schnell in Ammoniumoxydsalze verwandeln; auch vereinigt es sich mit Metalloxyden und deren Salzen, ohne selbst bei Gegenwart von Wasser in Ammoniumoxyd überzugehen.

Die Verbindungen, welche man mit dem Trivialnamen Ammoniaksalze bezeichnet, sind als Ammoniumoxydsalze zu betrachten; denn die Sauerstoffsalze können nicht ohne Wasser bestehen, und die Verbindungen mit Wasserstoffsäuren entsprechen den Haloidsalzen. Diese Ammoniumoxydsalze gleichen den Salzen der Alkalien in vieler Hinsicht, einige derselben sind sogar den respectiven Kalisalzen isomorph; doch unterscheiden diese Salze sich von denen der übrigen Alkalien sehr deutlich dadurch, dass sie sich in der Hitze entweder verflüchtigen oder zersetzen.

Diese Salze erkennt man übrigens sehr leicht daran, dass das mit Aetzkali oder Aetzkalk erhitzte Salz ein farbloses Gas entwickelt, welches den eigenthümlichen Geruch des Ammoniaks zeigt, Curcumä bräunt, und an einem in Salzsäure oder Essigsäure getauchten Stäbchen weisse Nebel erzeugt.

Verbindungen des Ammoniums mit Elementen.

Chlorammonium, *Salmiak*, H_4NCl, findet sich selten schon gebildet in der Natur (in vulcanischen Gegenden) vor. Früher wurde der von verbranntem Kameelmist gesammelte Rus erhitzt und so der Salmiak daraus sublimirt; jetzt sättigt man meist das durch trockne Destillation von Steinkohlen oder thierischen Stoffen erhaltene unreine kohlens. Ammoniak mit Schwefelsäure, oder zersetzt es mit schwefelsaurem Eisenoxydul, dampft die Lösung des schwefels. Ammoniaks ab, erhitzt sie stark (um das empyreumatische Oel zu entfernen), und behandelt das so gereinigte und mit Kochsalz gemengte schwefels. Ammoniak in Sublimationsgefässen. Oktaëder oder weisse, fasrige, zähe Stücken, von stechend salzigem Geschmack, ohne Geruch, luftbeständig, ohne Zersetzung sublimirbar, löst sich in 3 Th. kaltem Wasser unter Kälteentwicklung; auch in Weingeist löslich. Brom, Iod und Fluor gehen mit Ammonium ähnliche Verbindungen ein.

Mit Schwefel verbindet sich das Ammonium in denselben Verhältnissen wie Kali; man stellt diese Verbindungen durch Erhitzen von Salmiak mit dem entsprechenden Schwefelkalium dar (z. B. $KS_5 + H_4NCl = KCl + H_4NS_5$). Es giebt selbst ein siebenfach Schwefelammonium (H_4NS_7), welches durch Abdunstung von Schwefelammonium aus dem Fünffachschwefelammonium in schönen rothen Krystallen erhalten wird. Das Einfachschwefelammonium, H_4NS, durch unmittelbare Vereinigung von 1 Vol. Schwefelwasserstoff und 2 Vol. Ammoniak dargestellt, bildet farblose, sublimirbare Krystalle, die sich an der Luft zersetzen; dieser Körper ist eine Schwefelbase und verbindet sich mit electronegativen Schwefelmetallen. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, $H_4NS + HS$ (Schwefelwasserstoff-Ammoniak), durch Vereinigung gleicher Volumina Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder durch Leiten von Schwefelwasserstoff in Aetzammoniak erhalten, bildet im wasserfreien Zustande dünne, farblose Blättchen, welche sehr flüchtig sind; an der Luft Sauerstoff anziehend, werden sie gelb ($H_4NS + HS + O = HO + H_4NS_2$); die Lösung dieses Körpers ist farblos, entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und scheidet nur dann Schwefel ab, wenn die Flüssigkeit gelb geworden ist, d. h. sich zersetzt hat (Talkerdesalze dürfen dadurch nicht gefällt werden). Das *hepar sulphuris volatile* (*Spiritus Beguini*, *Liquor fumans Boylii*), ist eine der höhern Schweflungsstufen des Ammoniums; man erhält sie durch Destillation von 2 Th. Salmiak, 2 Th. gelösch-

tem Kalk und 1 Th. Schwefel, nachdem man 3 Th. Wasser vorgeschlagen hat: eine dunkelorangefarbne, ölartige Flüssigkeit, von widerlichem Geruche, raucht an der Luft; Säuren fällen daraus Schwefelmilch.

Ammoniumoxydsalze.

Kohlensaures Ammoniak. Durch unmittelbare Vereinigung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Kohlens. bildet sich ein weisser, krystallinischer Körper ($H_3N . CO_2$), welcher sich an der Luft sowohl als im Wasser in anderthalbkohlens. Ammoniak verwandelt. Letztres Salz $(H_3N)_2 + \ddot{C}_3 + \dot{H}_2$, erzeugt sich bei der trocknen Destillation thierischer Körper. Mit viel stinkendem Oel verunreinigt; in diesem Zustande ist es braungelb und in Wasser schwerer löslich, als das reine Salz; zu pharmaceutischem Gebrauche wird es mit 2 Th. Kreide und dem 8ten Th. Kohle gemengt und sublimirt; das *Hirschhornsalz* (*Ammon. pyroleosum*, *Sal cornu cervi*) ist ziemlich weiss, fest, nicht krystallinisch, erst durch wiederholte Sublimation mit thierischer Kohle kann es vollkommen vom Empyreuma befreit werden.

Um es rein zu erhalten, bedient man sich des Salmiaks, indem man diesen mit $1\frac{1}{2}$ Th. Kreide mengt und glüht $(3 H_4NCl + 3 CaO . CO_2 = 3 CaCl + (H_3N)_2 \ddot{C}_3 . \dot{H}_2 + H_3N . \dot{H}$. Es krystallisirt in Rhombenoktaëdern mit 2 At. Wasser, bildet aber gewöhnlich dichte, weisse, durchscheinende Massen, riecht stechend ammoniakalisch, bräunt Curcumä, verwandelt sich an der Luft in doppeltkohlens. Ammoniak, $H_3N . \ddot{C}_2 . \dot{H}$; dieses erhält man auch, wenn man in eine gesättigte Auflösung des vorigen Salzes Kohlensäure leitet, so lange noch etwas davon aufgenommen wird: sechsseitige Säulen, von sehr schwach alkalischer Reaction, zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlensäure und anderthalb kohlens. Ammoniak.

Salpetersaures Ammoniak, $H_3N . \ddot{\dot{N}} . \dot{H}$ (*Nitrum flammans*), aus kohlens. Ammoniak und Salpetersäure bereitet; dünne, biegsame Nadeln, von scharf bitterm Geschmack, an feuchter Luft zerfliesslich; bei 250° zerfällt es in Stickstoffoxydul und Wasser; schnell bis 300° erhitzt, zersetzt es sich unter Feuererscheinung.

Salpetrigsaures Ammoniak, $H_3N . \ddot{\dot{N}} . \dot{H}_3$, aus salpetrigs. Bleioxyd und schwefels. Ammoniak dargestellt, zerlegt sich beim Kochen seiner Lösung in Stickstoff und Wasser.

Schwefelsaures Ammoniak, $H_3N.\dddot{S}.\dot{H}$, aus kohlens. Ammoniak und Schwefelsäure bereitet, bildet prismatische Krystalle (deren Grundform eine rhombische Säule ist [isomorph dem schwefels. Kali]), von scharf bitterm Geschmack, nur an warmer Luft etwas verwitternd, wird erst bei sehr hoher Temperatur zerlegt in Stickstoff, Wasser und schwefligs. Ammoniak.

Durch unmittelbare Vereinigung wasserfreier Schwefelsäure mit Ammoniakgas bildet sich ein schwefelsaures Ammoniak ohne Wasser, welches in wässriger Lösung sich jedoch nicht wie das wasserhaltige Salz verhält, z. B. durch Chlorbaryum nicht getrübt wird.

Doppeltschwefelsaures Ammoniak, $H_3N.\dddot{S}_2\dot{H}_2$, isomorph dem entsprechenden Kalisalze.

Phosphorsaures Ammoniak, einfaches, $(H_3N)_2.\ddot{\dot{P}}.\dot{H}_1\,{}^1/_2$, schiefe rhombische Säulen, von alkalischer Reaction, verwittert etwas an der Luft und verliert Ammoniak; zweifaches $H_5N.\ddot{\dot{P}}.\dot{H}_3$, luftbeständige, quadratische Säulen oder Oktaëder; durch Glühen verlieren beide Salze das Ammoniak, Phosphorsäure bleibt zurück.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak, $\dot{N}a.H_3N.\ddot{\dot{P}} + 10\,\dot{H}$ (*Sal microcosmicus, sal fusibilis urinae*) findet sich im menschlichen Harn; rein bereitet man es durch unmittelbare Vereinigung von phosphors. Natron und phosphors. Ammoniak; gewöhnlich erhält man es kochsalzhaltig aus 6 Th. krystallisirten phosphors. Natron, 2 Th. Wasser und 1 Th. Salmiak; farblose Tafeln, welche an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren; beim Erhitzen giebt das Salz Ammoniak aus und schmilzt zu einem klaren Glase von saurem phosphors. Natron.

Amid, HN, ist ein noch nicht isolirter Körper, welcher in seinen Verbindungen meistens einem nicht metallischen Elemente gleicht, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. vertreten kann, aber im Allgemeinen weit geringere Verwandtschaften als diese Elemente zeigt. Man kennt Verbindungen dieses zusammengesetzten Körpers mit Metallen so wie auch mit andern zusammengesetzten Körpern, in denen er jedoch nur die Stelle des Sauerstoffs oder Chlors zu vertreten scheint. Bringt man Kalium mit trocknem Ammoniakgas zusammen, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoff eine olivengrüne Substanz, *Kaliumamid* ($H_3N + K = KH_2N + H$). Setzt man zu Quecksilberchloridlösung Ammoniak, so bildet sich Salmiak

und eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit *Quecksilberamid* ($Hg_2Cl_2 + H_6N_2 = H_4NCl + HgCl + HgH_2N$). Gewöhnlich vertritt aber das Amid ein Aequ. Sauerstoff in organischen und anorganischen Säuren; diese Verbindungen entstehen, wenn 1 Aequ. Wasserstoff des Ammoniaks sich mit 1 Aequ. Sauerstoff der Säure zu Wasser vereinigt: *Oxamid* z. B. aus oxalsaurem Ammoniak $= H_3N + C_2O_3 = H_2NC_2O_2 + HO$, man vergleiche ausser den angeführten Körpern *Benzamid*, *Harnstoff* u. s. w.

Baryum. Ba. Strontium. Sr. Calcium. Ca.

Diese Körper finden sich in der Natur häufig als Oxyde, an Säuren gebunden vor. Man bereitet die Metalle dadurch, dass man das mit Wasser zu einem Teige gemachte Oxyd, in Berührung mit Quecksilber der Wirkung der Volta'schen Säule aussetzt, oder durch Erhitzen der Oxyde mit Kalium. Diese 3 Metalle sind einander sehr ähnlich, wie sich aus den oben angeführten allgemeinen Eigenschaften der Metalle ergiebt; Baryum ist weiss, sehr glänzend, schmilzt vor dem Glühen, schwer zu verflüchtigen, Strontium grauweiss, weniger glänzend, schmilzt schwerer als Baryum; Calcium silberweiss.

Oxyde.

Alkalische Erden, BaO . SrO . CaO. Man erhält sie durch Glühen ihrer salpetersauren Salze für sich, oder durch Behandeln ihrer mit Kohle gemengten, kohlens. Salze in der Weissglühhitze. Den Aetzkalk erhält man im Grossen auch ohne Hinzufügung von Kohle aus dem kohlens. Kalk (Kalkstein, Marmor) durch blosses Glühen; indessen muss hierbei ein Luftwechsel zwischen den glühenden Kalktheilchen statt finden; im Kleinen bewerkstelligt man denselben durch Hindurchführen von Wasserdämpfen. Die Hydrate der alkalischen Erden erhält man durch Digestion der Schwefelmetalle mit Kupferoxyd oder Manganhyperoxyd, wobei sich jedoch zugleich etwas unterschwefligs. Salz bildet.

Der Baryt ist grauweiss, hart, spec. Gew. über 4,0, schmilzt nur im Knallgasgebläse, ist sehr giftig; das Barythydrat, $\dot{Ba}H$, ist weiss, schmilzt in der Rothglühhitze, ver-

liert sein Wasser dabei nicht; aus seiner kochenden Lösung schiessen beim Erkalten Prismen an, = $\dot{Ba}\dot{H}$ + 8 Aq.

Strontian bildet mit Wasser auch ein Hydrat = $\dot{Sr}\dot{H}$ + 9 Aq., welches in vierseitigen Tafeln oder Nadeln krystallisirt; das Hydratwasser wird durch Glühhitze auch hier nicht ausgetrieben, natürlich aber das Krystallwasser.

Kalk ist weiss, leicht zerreiblich, spec. Gewicht = 2,3, weniger ätzend, als Baryt und Strontian, löst sich weit schwerer in heissem, als in kaltem Wasser, und zwar schwerer als Baryt und Strontian, bildet ein in sechsseitigen Prismen krystallisirendes Hydrat, $\dot{Ca}\dot{H}$, welches beim Glühen auch sein Hydratwasser verliert.

Diese drei Oxyde sind sehr starke Basen und bilden mit Säuren Salze, durch welche sich noch am besten diese Körper selbst unterscheiden lassen.

Lässt sich aber auch nicht aus den Eigenschaften eines Salzes ersehen, welche von diesen drei Basen zugegen ist, so kann man sich folgender Hülfsmittel zu ihrer Unterscheidung bedienen: Barytsalze werden aus ihren Lösungen durch Kieselflusssäure, Iodsäure und unterschwefligsaures Natron gefällt, nicht aber Strontian und Kalk; Barytsalze färben meist die Alkoholflamme hellgrün, Strontiansalze purpurroth und Kalksalze rosenroth; Kalksalze werden aus den verdünntesten Lösungen noch durch Sauerkleesäure gefällt. Die verschiedene Löslichkeit der schwefels. Salze dieser Basen und die vom Kalk zum Strontian und Baryt graduell zunehmende Verwandtschaft der Schwefelsäure hat zu folgendem Unterscheidungsmittel Anlass gegeben: man setzt zur Lösung des fraglichen Körpers eine gesättigte Lösung von schwefels. Kalk (1 Th. löst sich in 461 Th. Wasser); ist Baryt oder Strontian vorhanden, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem schwefels. Baryt oder Strontian; um diese zu unterscheiden, fügt man dann eine Lösung von schwefels. Strontian (1 Th. löst sich in 3600 Th. Wasser) hinzu, eine hierdurch hervorgebrachte Trübung kann nur von schwefels. Baryt herrühren.

Hyperoxyde (1 At. Rad. mit 2 At. Sauerstoff). Nur das Baryumhyperoxyd ist im wasserfreien Zustande bekannt; es entsteht durch Verbrennen von Baryum in Sauerstoff oder Erhitzen von Baryt in demselben Gase; das Hydrat, erhält man, wenn wasserfreier Baryt auf schmelzendes chlorsaures Kali gestreut und die erkaltete Masse mit Wasser

ausgezogen wird; Strontium- und Calciumhyperoxyd entstehen, wenn man Strontian oder Kalk in Wasserstoffhyperoxyd bringt; das Bariumhyperoxyd ist schmutzig grau, verliert nur in starker Glühhitze den Sauerstoff, das Hydrat, $\dot{Ba}\ddot{H}_6$, bildet krystallinische Schuppen, wird schon im Kochen mit Wasser zersetzt; Strontiumhyperoxydhydrat besteht aus glänzenden Schuppen, das Hydrat der Calciumverbindung ist in Wasser unlöslich, und zersetzt sich allmählig in demselben.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorbaryum, *(Terra ponderosa salita)* BaCl, erhält man durch Zersetzung von Schwefelbaryum oder kohlens. Baryt mit Salzsäure oder durch Glühen von 2 Th. schwefels. Baryt mit 1 Th. Chlorcalcium; krystallisirt mit 2 At. Wasser in geraden, rhombischen Säulen oder dünnen Blättchen, von bitterlich scharfem Geschmack, giftig, luftbeständig, verknistert in der Hitze, schmilzt beim Rothglühen, feuerbeständig, in Alkohol und in Salzsäure fast unlöslich; 100 Th. Wasser lösen bei 0^0 = 32,62 Th. trocknes Chlorbaryum auf, und bei jedem Grad darüber 0,2711 Th. mehr.

Chlorstrontium krystallisirt mit 6 At. Wasser in langen Säulen, schmeckt bitter, wird an der Luft feucht, schmilzt beim Glühen, in Alkohol löslich; 100 Th. kaltes Wasser lösen 133,3 Th. davon auf.

Chlorcalcium findet sich im Meerwasser und in einigen Mineralwässern, wird meist als Nebenproduct (bei der Ammoniakbereitung) gewonnen. Beim Abdampfen einer Chlorcalciumlösung bis zur Syrupsdicke erhält man während des Erkaltens sechsseitige, gestreifte Säulen mit 6 At. Krystallwasser; beim Erhitzen schmelzen die Krystalle, und hinterlassen nach Austreibung alles Wassers eine glasartige, farblose, durchscheinende Masse, welche, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt war, einige Zeit im Dunkeln leuchtet; die Krystalle und die Glasmasse ziehen aus der Luft sehr schnell Wasser an und zerfliessen; wasserfreies Chlorcalcium erhitzt sich mit Wasser, wasserhaltiges löst sich in Wasser unter Kälteentwicklung auf; 100 Th. Wasser lösen im Sieden (bei + 179,^{0}5) = 325 Th. wasserfreies Chlorcalcium auf; die alkoholische Lösung verbrennt mit gelbrother Flamme. Kocht man eine Chlorcalciumlösung mit Kalkhydrat, so scheiden sich beim Erkalten dünne, silberglänzende Nadeln von

Calciumoxychlorid *(viertel salzsaurem Kalk)*, CaCl + 3 CaO + 15 $\dot{H}O$, ab; durch Alkohol und Wasser werden dieselben wieder zerlegt.

Fluorcalcium, CaFl, *Flussspath*, findet sich in der Natur häufig, krystallisirt in Würfeln und Oktaëdern, leuchtet beim Erhitzen sehr stark im Dunkeln, schmilzt erst in sehr starker Glühhitze, wird durch Schwefelsäure beim Erhitzen sehr leicht zersetzt, nicht aber durch Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien; das künstlich bereitete Fluorcalcium ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Schwefelbaryum, BaS, wird bereitet durch Glühen von schwefels. Baryt mit Kohle und Mehlkleister, oder von Aetzbaryt mit Schwefel und Auslaugen der erkalteten Masse, oder durch erhitzten Aetzbaryt und Schwefelwasserstoff; es bildet farblose, körnige Krystalle mit 6 At. Krystallwasser, von ätzendem Geschmack, wird an der Luft gelb.

Aus den Schwefelbaryumlösungen setzen sich sehr bald schuppige Krystalle von Oxysulphuret ab ($\dot{Ba}\dot{H}_{10} + \dot{Ba}\dot{H}_{10}$); ein andres Oxysulphuret setzt sich nach längerm Stehen in farblosen durchsichtigen Tafeln oder Hexagondodekaëdern ab ($\dot{Ba}\dot{H}_{10} + 3\,\dot{Ba}\dot{H}_6$).

Fünffach Schwefelbaryum, $\dddot{Ba}$, bildet sich beim Kochen von Schwefelbaryum mit viel Schwefel; amorph, in Wasser und Alkohol löslich.

Schwefelcalcium, auf ähnliche Weise, wie Schwefelbaryum dargestellt, ist weiss mit einem Stich ins Rothe, leuchtet im Dunkeln noch einige Zeit, wenn es vorher dem Sonnenlichte ausgesetzt war; löst sich wenig in Wasser, kann daraus krystallisirt erhalten werden.

Man hat übrigens noch dargestellt: ein Zweifach-Schwefelcalcium, CaS_2 + 3 HO, welches in rothgelben Nadeln oder Prismen krystallisirt; Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, von schön gelber Farbe, amorph, in Alkohol löslich, und Calciumoxysulphuret, CaS_5 + 5 CaO + 20 HO, goldgelbe Nadeln.

Salze.

Salpetersaurer Baryt, $\dot{Ba}\ddot{\dot{N}}$, wird am besten dargestellt, wenn man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Schwefelbaryum mit einer ebenso gesättigten Lösung von salpeters. Natron heiss versetzt; der salpeters. Baryt scheidet

sich dann in kleinen Krystallen aus; wasserfreie Oktaëder, luftbeständig, beim Erhitzen decrepitirend, unlöslich in Alkohol und Salpetersäure. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 5 Th. bei 101°,6 aber 25,9 Th. davon auf.

Salpeters. Strontian bildet entweder wasserfreie luftbeständige Oktaëder oder wasserhaltige (5 At.), schiefe rhombische Säulen, welche sehr leicht verwittern, unlöslich in Alkohol.

Salpeters. Kalk kommt in manchen Brunnenwässern vor, findet sich auch als *Nitrocalcit* = $\dot{Ca}\ddot{N} + \dot{H}$, bildet sich in Salpeterplantagen, krystallisirt nur schwierig in langen sechsseitigen Säulen mit 6 At. Wasser, zerfliesst äusserst leicht; wird durch Glühen zum Theil zersetzt, durch Bestrahlung im Dunkeln leuchtend. 100 Th. Wasser lösen beim Siedepunkte der gesättigten Lösung (+ 151°) 362,8 Th. wasserfreies Salz auf.

Kohlensaurer Baryt, $\dot{Ba}\ddot{C}$, kommt in der Natur als *Witherit* in sechsseitigen Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung vor; der künstliche ist ein weisses Pulver, welches in 4300 Th. Wasser löslich ist, noch leichter aber in kohlensäurehaltigem Wasser.

Kohlens. Strontian findet sich natürlich als *Strontianit* in rhombischen Säulen; der künstliche ist ein weisses in kohlensäurehaltigem Wasser etwas lösliches Pulver.

Kohlens. Kalk kommt in der Natur als *Kreide*, *Tropfstein*, *Kalkstein*, *Marmor*, deutlich auskrystallisirt in dimorphen Gestalten vor: als *Kalkspath* in stumpfen Rhomboëdern, spec. Gew. 2,7, doppelte Strahlenbrechung, weicher als *Arragonit;* dieser krystallisirt in sechsseitigen Prismen, spec. Gew. 2,94; ritzt Kalkspath.

Rose erhielt durch Fällung von kohlens. Kalk aus kalten Lösungen mikroskopische Kalkspathkrystalle, aus heissen Lösungen aber die Form des Arragonits.

Das künstliche Salz ist ein weisses Pulver, in kohlensäurehaltigem Wasser löslich; löst man Aetzkalk in Zuckerwasser auf, so scheiden sich an der Luft allmählig spitze Rhomboëder von kohlensaurem Kalk mit 5 At. Krystallwasser aus. Mit kohlensaurem Natron findet sich der kohlensaure Kalk im *Gaylussit* $\dot{Na}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C} + 6\,\dot{H}$.

Unterchlorigsaurer Kalk, $\dot{Ca}\dot{Cl}$, kann durch Sättigen von Kalk mit unterchloriger Säure erhalten werden. Der

sogenannte *Chlorkalk*, *Calcarea chlorinica*, wird gewöhnlich als ein Gemeng dieses Salzes mit Calciumoxychlorid $= \dot{Ca}\dot{Cl} + (CaCl + 3\,CaO + 15\,HO)$ angesehen; man lässt zu seiner Darstellung bei möglichst niedrer Temperatur Chlorgas auf trocknes Kalkhydrat so lange einwirken, als noch etwas Gas absorbirt wird. Weisses Pulver, von chlorähnlichem Geruch, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, löst sich in Wasser unter Zurücklassung von Aetzkalk und starker Entwicklung von Chlor; er bleicht organische Stoffe, durch Kochen mit Wasser bildet er viel chlorsaurem Kalk.

Schwefelsaurer Baryt, $\dot{Ba}\dddot{S}$, findet sich in der Natur als *Schwerspath*, dessen Kernform eine gerade rhombische Säule ist; der künstliche ist ein weisses, schweres Pulver, geschmacklos, nicht giftig, äusserst schwer schmelzbar, feuerbeständig, in Wasser und Säuren unlöslich.

Schwefels. Strontian findet sich als *Cölestin* in geraden rhombischen Säulen, der künstliche ist ein weisses, geschmackloses Pulver, schmilzt in heftiger Hitze.

Schwefels. Kalk findet sich wasserfrei vor als *Anhydrit* in geraden rechtwinklichen Säulen, als *Gypsspath*, *Alabaster*, *Fraueneis* mit 2 At. Wasser verbunden in geschobenen vierseitigen Tafeln oder rechtwinkligen Säulen; künstlich bildet er ein weisses Pulver oder sehr kleine Nadeln, verliert über 100° das Krystallwasser, und nimmt es beim Befeuchten mit Wasser wieder auf, verliert aber diese Eigenschaft, wenn er sehr stark geglüht worden war; schmilzt leichter als die vorangehenden Sulphate, besonders leicht aber mit Flussspath zu einem Email. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 0,205 Th. wasserfreien Gyps auf, bei + 20° 0,254 Th., bei 100° aber werden nur 0,247 Th. Mit schwefelsaurem Natron findet sich der Gyps im *Glauberit* $= \dot{Na}\dddot{S} + \dot{Ca}\dddot{S}$.

Doppeltschwefelsaurer Baryt wird, wenn geglühter schwefelsaurer Baryt mit Schwefelsäure gelind digerirt wird, in körnigen Krystallen ($= \dot{Ba}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$) erhalten, an der Luft ziehen diese Krystalle Feuchtigkeit an, und verwandeln sich in seidenglänzende Nadeln ($= \dot{Ba}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 2\,\dot{H}$); durch Wasser wird das Salz zersetzt. Ebenso lässt sich ein saures schwefelsaures Salz des Kalks darstellen.

Phosphorsaurer Kalk, neutraler, $\dot{Ca}_2\ddot{P}$; man erhält ihn nur, wenn man in eine Lösung von Chlorcalcium eine Lö-

sung von gewöhnlichem phosphors. Natron tröpfelt, nicht umgekehrt; bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, welches 4 At. Krystallwasser enthält. Basisch phosphors. Kalk, $\dot{Ca}_8 \dddot{P}_3$, findet sich im Skelet der Wirbelthiere; wird stets erhalten, wenn man einer sauren Lösung, in welcher sich Kalk und Phosphorsäure befinden, Aetzammoniak zusetzt, oder in eine Lösung von phosphors. Natron Chlorcalcium tröpfelt; weisses Pulver. Halbbasisch phosphors. Kalk, $\dot{Ca}_3 \dddot{P}$, findet sich mit Chlorcalcium verbunden als *Apatit*, *Spargelstein* ($CaCl + 3\,\dot{Ca}_3 \dddot{P}$) in sechsseitigen Säulen, so wie auch im *Phosphorit;* wird künstlich erhalten durch Kochen des vorigen Salzes mit Aetznatron, oder, wenn eine mit Ammoniak in grossem Ueberschuss vermischte Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Ammoniak niedergeschlagen wird, ohne den gelösten Kalk vollständig zu fällen. Saurer phosphors. Kalk, $\dot{Ca}\,\dddot{P}$, durch Auflösen des neutralen Salzes in Salzsäure oder Salpetersäure und Abdampfen erhalten, bildet kleine Schuppen, schmeckt und reagirt sauer, wird an der Luft feucht und schmierig, löst sich in Wasser, Alkohol zieht Phosphorsäure aus, schmilzt in der Rothglühhitze.

Kalk geht noch einige andre, weniger genau untersuchte Verbindungen ein. Baryt und Strontian verbinden sich auch in mehrern Verhältnissen mit Phosphorsäure.

Arsensaurer Kalk findet sich in der Natur als *Pharmakolith* $= \dot{Ca}\,\dddot{As} + 6\,\dot{H}$, als *Haidingerit* $= \dot{Ca}_2 \dddot{As} + 4\,\dot{H}$ und als *Pikropharmakolith* $= \begin{matrix}\dot{Ca}_5 \\ \dot{Mg}_5\end{matrix}\Big\{ \dddot{As} + 12\,\dot{H}$.

Verbindungen von Kieselsäure mit Baryt und Kalk kommen im Mineralreiche verschiedene vor, in denen der kieselsaure Kalk meist mit andern Silicaten verbunden ist; man findet sie im *Tafelspath* $= \dot{Ca}_3 \dddot{Si}_2 + 2\,\dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dot{Ca}$ im *Brewsterit* $= 3\,(\dot{Ba}\,\dot{Sr})\,\dddot{Si} + 4\,\ddot{Al}\ddot{Si}_3 + 18\,\dot{H}$ und im *Harmotom* $= 2\,(\dot{Ba}, \dot{K})_3\,\dddot{Si}_4 + 7\,\ddot{Al}\ddot{Si}_2 + 36\,\dot{H}$, $\dot{Ca}\dddot{Si}$ als *Kalktrisilicat*, $\dot{Ca}_3\dddot{Si}_2$ als *Wollastonit*, im *Augit* $= (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn})_3\,\dddot{Si}_2$, im *Bustamit* $\dot{Ca}_3\dddot{Si}_2 + 2\,\dot{Mn}_3\dddot{Si}_2$, *Batrachit* =

$(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})_3 \dddot{Si}$ *Skolezit* $\dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$, *Skorilit* $\dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_2 + 5\,(\dddot{Al}, \dddot{Fe})\,\dddot{Si}_2$, *Skapolith* $= (\dot{Ca}, \dot{Na})_3\,\dddot{Si}_2 + 2\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Amphodelith* $(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})_2\dddot{Si} + 2\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Barsowit* $(\dot{Ca}, \dot{Mg})_3\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Bytowit* $= (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Na})_3\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Epidot* $= (\dot{Ca}, \dot{Fe})_3\,\dddot{Si} + 2\,(\dddot{Al}, \dddot{Fe}, \dddot{Mn})\,\dddot{Si}$, *Mejonit* $\dot{Ca}_3\,\dddot{Si} + 2\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Aedelforsit* $= \dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}_3 + 4\,\dot{H}$, *Stilbit* $= \dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}_3 + 6\,\dot{H}$, *Epistilbit* $= (\dot{Ca}\,\dot{Na})\,\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_3 + 5\,\dot{H}$, *Heulandit* $3\,\dot{Ca}\,\dddot{Si} + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_3 + 18\,\dot{H}$, *Brewsterit* $= 3\,(\dot{Na}, \dot{Ca})\,\dddot{Si} + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_3 + 24\,\dot{H}$, *Harringtonit* $= (\dot{Ca}, \dot{Na})\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + 2\,\dot{H}$, *Lehuntit* $= (\dot{Ca}, \dot{Na})\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + 3\,\dot{H}$, *Chalilith* $= 3\,(\dot{Na}\,\dot{Ca})\,\dddot{Si} + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 12\,\dot{H}$; *Poonahlit* $= 3\,\dot{Ca}\,\dddot{Si} + 5\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 12\,\dot{H}$, *Antrimolith* $= 3\,(\dot{Ca}, \dot{K})\,\dddot{Si} + 5\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 15\,\dot{H}$, *Ledererit* $(\dot{Ca}, \dot{Na})_3\,\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_2 + 6\,\dot{H}$, *Laumonit* $= \dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_2 + 12\,\dot{H}$, *Leonhardit* $= 3\,\dot{Ca}\,\dddot{Si} + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 12\,\dot{H}$, *Chabasit* oder *Gmelinit* $= (\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K})_3\,\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_2 + 18\,\dot{H}$, *Kalkharmotom* oder *Phillipsit* $= (\dot{K}, \dot{Ca})_3\,\dddot{Si}_2 + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_2 + 18\,\dot{H}$, *Sphärostilbit* $= \dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}_3 + 18\,\dot{H}$, *Glottolith* $= \dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_2 + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + 9\,\dot{H}$, *Zeagonit* $= 3\,(\dot{Ca}, \dot{K})_3\,\dddot{Si} + 4\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 15\,\dot{H}$, *Prehnit* $\dot{Ca}_2\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + \dot{H}$ oder $= 2\,\dot{Ca}_3\,\dddot{Si}\,3 + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + \dddot{Si}\,\dot{H}_3$, *Okenit* $\dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_4 + 6\,\dot{H}$; *Pektolith* $3\,(\dot{Na}, \dot{K})\,\dddot{Si} + 4\,\dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_2 + 3\,\dot{H}$; *Indianit* $= (\dot{Ca}, \dot{Na})_3\,\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$, *Gehlenit* $= 2\,\dot{Ca}_3\,\dddot{Si} + (\dddot{Al}\,\dddot{Fe})_2\,\dddot{Si}$.

Magnesium. Mg.

Dieser Körper findet sich stets an Sauerstoff gebunden in der Natur vor; man erhält ihn am besten aus Chlormagnesium und Kalium; er ist silberweiss, metallglänzend, hart und dehnbar, schwerer als Wasser, schmilzt in der Rothglühhitze, bleibt in trockner Luft unverändert, läuft in feuchter Luft

an, verbrennt bei der Rothglühhitze an der Luft mit Funkensprühen, zersetzt das Wasser im Kochen.

Oxyde.

Magnesiumoxyd, *Magnesia, Talkerde, Bittererde*, MgO, kommt in der Natur wasserfrei in Oktaëdern krystallisirt, wiewohl selten, als *Periklas* vor; man erhält sie durch Glühen der kohlens. Talkerde (*Magnesia usta*); weisses, lockres Pulver, unschmelzbar, feuerbeständig, bildet mit Wasser ein Hydrat, welches zuweilen unter dem Namen *Brucit* in der Natur krystallisirt vorkommt, $\dot{M}g\dot{H}$, löst sich in 5142 Th. kalten Wassers, schwerer noch in heissem, bräunt feuchtes Curcumäpapier; das künstliche Hydrat zieht aus der Luft allmählig Kohlensäure an. Die Talkerde bildet mit Säuren Salze, von denen die löslichen bitter schmecken.

Diese Salze werden aus ihren Lösungen nicht gefällt: durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, Kaliumeisencyanür und anderthalbkohlens. Ammoniak, während Aetzkali, Aetzammoniak und kohlens. Natron oder Kali weisse Niederschläge bewirken; befinden sich neben der Talkerde noch Ammoniaksalze in Lösung, so ist die Fällung durch erwähnte Alkalien unvollständig oder sie kommt gar nicht zum Vorschein; das kohlens. Ammoniak bewirkt nur dann eine Fällung, wenn das Talkerdesalz mit dem Reagens gekocht wird, oder wenn die Talkerde an Flusssäure, Phosphorsäure, arsenige S., Arsensäure oder Borsäure gebunden ist; häufig wendet man zur Präcipitation der Talkerde phosphors. Natron mit Ammoniak an. Talkerdesalze, mit einer Lösung von salpeters. Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Löthrohre geglüht, liefern blassrosenrothe Pulver.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlormagnesium, MgCl, erhält man, wenn Chlorgas oder Salzsäuregas über glühende Talkerde geleitet wird, oder wenn man eine Auflösung von Magnesia in Salzsäure mit Salmiak versetzt, abdampft und glüht; weiss, perlmutterglänzend, leicht schmelzbar, zerfliesslich, erhitzt sich mit Wasser; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen in entweichende Salzsäure und zurückbleibende Talkerde. Nur schwierig erhält man diesen Körper in Nadeln mit 5 At. Wasser krystallisirt; er verbindet sich leicht mit den Chloriden

der Alkalien. Brommagnesium findet sich im Meerwasser und einigen Salzsoolen, ist krystallisirbar, verhält sich fast ganz wie die Chlorverbindung.

Schwefelmagnesium, MgS, durch Glühen von schwefels. Talkerde mit Kienrus oder aus Talkerdehydrat und Schwefelwasserstoff erhalten, bildet trocken eine weisse, leicht zerreibliche Masse, als Hydrat ist es schleimig, löslich in Wasser.

Salze.

Kohlensaure Talkerde; neutrale, $\dot{Mg}\ddot{C}$, kommt in der Natur als *Magnesit* (selten krystallisirt in Rhomboëdern) vor; künstlich erhält man sie, wenn man das basische Salz mit Wasser anrührt und Kohlensäure hindurchleitet, bis sich alles aufgelöst hat; beim freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit schiesst das neutrale Salz mit 4 At. Wasser in sechsseitigen Prismen an, welche an der Luft verwittern, indem sie Wasser und Kohlensäure verlieren; in kaltem Wasser zersetzt sie sich in das basische und saure Salz, in kochendem aber entweicht Kohlensäure und nur das basische Salz bleibt zurück.

Bemerkenswerth ist, dass die natürliche kohlensaure Talkerde, der *Magnesit*, von concentrirten Säuren nicht zersetzt wird, ausser wenn das feinpulverisirte Salz mit concentrirter Salzsäure lange digerirt wird.

Das saure Salz findet sich häufig in Mineralwässern, kommt nur in Auflösung vor und zersetzt sich beim Kochen in Kohlensäure und basisch kohlensaure Talkerde, *Magnesia alba*, $\dot{Mg}\dot{H} + 3\,\dot{Mg}\ddot{C}\dot{H}$, welche Verbindung auch natürlich als *Hydromagnesit* vorkommt.

Die neutrale kohlensaure Talkerde kommt in verschiedenen Verhältnissen mit kohlensaurem Kalk verbunden, natürlich als *Bitterspath* $= \dot{Mg}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C}$ vor.

Setzt man zu einem Talkerdesalze ein kohlensaures fixes Alkali (Natron oder Kali), so bildet sich ursprünglich basisch kohlens. Talkerde und ein saures Salz, letztres bleibt in Lösung und wird erst durch Kochen zersetzt; daher muss zur Darstellung des fraglichen Salzes eine Lösung von schwefels. Talkerde kochend durch kohlens. Kali gefällt werden. Weisses, sehr lockres, leichtes Pulver, in Wasser unlöslich.

Salpetersaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{\ddot{N}}$, findet sich in der

Salpeterrohlauge, krystallisirt in rhombischen Säulen mit 6 At. Wasser, von welchem sie durch Erhitzen 5 At. verliert; von dem sechsten Atom lässt sie sich nicht ohne gleichzeitige Zersetzung der Salpetersäure befreien; sie ist sehr zerfliesslich.

Schwefelsaure Talkerde, *Bittersalz*, *Sal amarus*, $\dot{Mg}\dddot{S}$, findet sich in den sogenannten Bitterwässern, in denen sie wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass Gypslösungen Lager von kohlensaurer Magnesia (Mergel, Dolomit) durchdrangen, in einigen Salzsoolen, im Meerwasser; wird meist im Grossen erhalten: durch Abdampfen der Bitterwässer; man versetzt die Mutterlauge der Salinen, welche grösstentheils aus Chlormagnesium, schwefels. Talkerde und schwefels. Kali besteht, mit Kochsalz. und kühlt bis — 12,5° ab, hierbei scheidet sich schwefels. Natron und dann bei weiterm Verdunsten schwefels. Kali ab, so dass nur Chlormagnesium in Lösung bleibt; letztre wird nun wieder mit schwefels. Natron versetzt, bis + 50° erwärmt und abgedampft, in der Wärme scheiden sich zuerst Kochsalzkrystalle und später Krystalle von schwefels. Talkerde ab; man kocht eine Mutterlauge, die nur noch Chlormagnesium enthält, mit Schwefelsäure ein; *Dolomit* ($\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Mg}\ddot{C}$) wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und die schwefels. Talkerde vom Gyps durch Krystallisation getrennt; Kupferkies oder Schwefelkies enthaltender Talkschiefer wird geröstet und mit Wasser ausgelaugt, aus der Lauge das Kupfer durch metallisches Eisen, und das Eisen durch Kalk gefällt. Dieses Salz krystallisirt mit 7 At. Wasser in geraden rhombischen Säulen, verwittert nur wenig, schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser und hinterlässt das wasserfreie Salz als weisses Pulver, welches sich, mit Wasser befeuchtet, bis zum Glühen erhitzt. In der Wärme krystallisirt dieses Salz mit 6 At. Wasser.

Das siebente Atom Wasser in diesem Salze, welches erst bei einer Temperatur von 238° ausgetrieben wird, kann durch 1 At. eines andern schwefelsauren Salzes vertreten werden, z. B. $\dot{Ka}\dddot{S} + \dot{Mg}\dddot{S} + 6$ Aq. Mit schwefelsaurem Kalk und Kali findet sich dieses Salz im Polyhalit $= \dot{K}\dddot{S} + \dot{Mg}\dddot{S} + 2\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Phosphorsaure Talkerde, $\dot{Mg}_2\ddot{P}$, findet sich in den Saamen der Gräser, auch in einigen thierischen Flüssigkeiten und im *Sordawalit;* wird künstlich erhalten, wenn man Phosphorsäure in eine Lösung essigsaurer Talkerde tröpfelt;

krystallisirt in Nadeln mit 14 At. Wasser, löst sich in Wasser, wird durch Kochen in ein saures lösliches und ein basisches unlösliches Salz zersetzt.

Basisch phosphors. Talkerde-Ammoniak, $\dot{Mg}_2 . \dot{H}_4 \dot{N} . \dddot{P}$, findet sich in den Hülsen aller Gräser, im Harn vieler Thiere und oft in thierischen Concrementen; wird durch Fällen von schwefels. Talkerde mit phosphors. Natron und Ammoniak dargestellt; ist ein weisses, krystallinisches Mehl, in Wasser sehr wenig löslich; enthält 12 oder 14 At. Wasser.

Basisch phosphorsaure Talkerde findet sich mit Fluormagnesium im *Wagnerit* = $MgFl + 3\ \dot{Mg}_3 \dddot{P}$.

Doppelt borsaure Talkerde, $\dot{Mg}\dddot{B}_2$, ist körnig krystallinisch, schwer löslich, reagirt alkalisch, wird durch Glühen in Talkerde und Borsäure zersetzt; (letztre lässt sich durch Wasser und Alkohol vollständig ausziehen). Boracit, $\dot{Mg}_3 \dddot{B}_4$, findet sich in der Natur in Würfeln krystallisirt ohne Wasser. Mit borsaurem Kalk findet sich borsaure Talkerde im *Hydroboracit* $\dot{Ca}_3 \dddot{B}_4 + \dot{Mg}_3 \dddot{B}_4 + 18\ \dot{H}$.

Im Mineralreiche kommt die Talkerde ziemlich häufig an Kieselsäure gebunden vor, im *Speckstein* = $\dot{Mg}\dddot{Si}$, *Olivin* = $10\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si} + \dot{Fe}_3 \dddot{Si}$, *Villarsit* = $4\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si} + \dot{H}$, *Nemalit* = $\dot{Mg}_3 \dddot{Si} + 2\ \dot{Mg}\dot{H}$, *Meerschaum* = $\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{H}$, *Pikrosmin* = $2\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dot{H}$, *Asbest* = $\dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dot{Mg}\dot{H}_3$, *Serpentin* = $2\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + 3\ \dot{Mg}\dot{H}_2$, *Monradit* = $4\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dot{H}$, *Aphrodit* = $4\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + 3\ \dot{H}$, *Pikrophyll* = $(\dot{Mg}, \dot{Fe})_3 \dddot{Si}_2 + 2\ \dot{H}$, *Dermatin* = $\dot{Mg}_2 \dddot{Si} + 4\ \dot{H}$, *Retinalith* = $2\ \dot{Na} \dddot{Si} + \dot{Mg}_3 \dddot{Si} + 8\ \dot{H}$; *Antigorit* = $(\dot{Mg}, \dot{Fe})_3 \dddot{Si}_2 + \dot{Mg}\dot{H}$, *Schillerspath* = $4\ (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})_3 \dddot{Si}_2 + 3\ \dot{Mg}\dot{H}_4$, *Hydrophit* = $2\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dot{Mg}\dot{H}_3$, *Chrysotil* = $3\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dot{Mg}\dot{H}_3$, *Spadait* = $4\ \dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{Mg}\dot{H}_4$, *Nephrit* = $3\ \dot{Mg}_2 \dddot{Si} + (\dddot{Fe}\,\dddot{Al})\,\dddot{Si}$, *Kerolith* = $\dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dddot{Al}\dddot{Si} + 15\ \dot{H}$, *Seifenstein* = $2\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}_2 + \dddot{Al}\dddot{Si} + 10\ \dot{H}$, *Bergholz* = $2\ \dot{Mg}\dddot{Si} + \dddot{Fe}\dddot{Si}_3 + \dot{Mg}\dot{H}_5$, *Chondrodit* = $MgFl + 2\ \dot{Mg}_3 \dddot{Si}$, *Ripidolith* =

$(\dot{Mg}, \dot{Fe})_3 \ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si} + 3\,\dot{Mg}\dot{H}$; *Chlorit* $= (\dot{Mg}\dot{Fe})_3 \ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si} + 2\,\dot{Mg}\dot{H}_2$, *Pennin* $= (\dot{Mg}\dot{Fe})_3 \ddot{Si}_2 + \ddot{Al}\ddot{Si}_2 + 7\,\dot{Mg}\dot{H}$, *Fahlunit* $= \dot{Mg}_3 \ddot{Si}_2 + 3\,(\ddot{Al}\ddot{Fe})\ddot{Si}$.

Aluminium. Al.

Erhitzt man wasserfreies Chloraluminium mit Kalium, und zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so bleibt das Aluminium in Form eines grauen, mit metallglänzenden geschmolzenen Kugeln untermischten, Pulvers zurück; es nimmt unter dem Polirstahl zinnweissen Glanz an, sehr geschmeidig, spec. Gewicht = 2,6, leitet Electricität nicht, bleibt an der Luft unverändert, und verbrennt erst bei hohen Hitzegraden mit glänzender Flamme; mit Wasser gekocht, entwickelt es Wasserstoffgas, reducirt Blei und Silber nicht aus sauren, wohl aber aus alkalischen Lösungen.

Alaunerde, *Thonerde*, Al_2O_3, findet sich rein als *Corund*, gefärbt im *Rubin* und *Saphir*, als Hydrat im *Diaspor* ($\ddot{Al}\dot{H}$) und im *Gibbsit* ($\ddot{Al}\dot{H}_3$); künstlich erhält man sie am besten durch Glühen von Ammoniakalaun. Die natürlich vorkommende Alaunerde krystallisirt in spitzen Rhomboëdern und ist nächst dem Diamanten der härteste Körper, spec. Gewicht 3,9; die künstlich bereitete bildet ein weisses Pulver, welches im Ofenfeuer nur zusammensintert, im Knallgasgebläse schmilzt, kann aber in flüssigem Zustande nicht, wie die Kieselsäure in Fäden ausgezogen werden; die trockne Alaunerde zieht an der Luft sehr viel Feuchtigkeit an (bis 15%); frisch gefällt bildet sie ein Hydrat, das im feuchten Zustande gallertartig, trocken aber fest, halb durchscheinend ist; das Hydrat ist leicht in Säuren löslich; je stärker sie geglüht worden ist, desto schwerer löst sie sich in Säuren auf; in Aetzkali ist sie auflöslich, und setzt sich daraus allmählig als krystallinische Rinde ab ($\ddot{Al}\dot{H}_3$).

Die Alaunerdesalze sind farblos oder weiss; die löslichen haben einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und röthen Lackmus; durch Glühen werden alle Alaunerdesalze, deren Säure nicht feuerbeständig ist, zerlegt.

Die Alaunerde kommt auch in ihren Salzen in zwei Modificationen vor; so löst sich z. B. der Analcim sehr leicht in Säuren auf, während der analog zusammengesetzte Leucit

diesen widersteht. Mit Kohlensäure geht die Alaunerde keine Verbindung ein.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht aus den Lösungen der Alaunerdesalze ein weisser, gallertartiger Niederschlag, ebenso durch kohlensaure oder ätzende Alkalien; in jedem Falle ist der Niederschlag Hydrat, jedoch fällt oft ein basisches Salz oder eine Verbindung von Alaunerde mit dem Alkali nieder; nur der durch ätzende, fixe Alkalien entstandene Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Vor dem Löthrohre mit salpeters. Kobaltoxyd behandelt, liefern diese Salze schön blaue Pulver.

Mit Alkalien lässt sich die Alaunerde nicht nur auf nassem, sondern auch auf trocknem Wege verbinden; in der Natur kommen einige Verbindungen vor, in welchen die Alaunerde den electronegativen Bestandtheil ausmacht, z. B. im *Spinell* $= \dot{Mg}\,\dddot{Al}$, im *Bleigummi* $= \dot{Pb}\dddot{Al}_2 + 6\,\dot{H}$, im *Pleonast* $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Al}$ und im *Gahnit* $= \left.\begin{matrix}\dot{Zn}\\ \dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{Al}$, im *Saphirin* $= \dddot{Al}\,\dddot{Si} +$ $3\,\dot{Mg}\dddot{Al}$, im *Chloritspath* $= \dot{Fe}_3\dddot{Si}_4 + 3\,\dot{Fe}\dddot{Al}_2$, im *Chamoisit* $= 2\,\dot{Fe}_3\dddot{Si} + \dot{Fe}_6\dddot{Al} + 12\,\dot{H}$; und im *Chrysoberyll* $= \dddot{G}\dddot{Al}_6$ und $\dddot{G}\dddot{Al}_3$. In allen diesen Verbindungen, wo die Alaunerde als Säure auftritt, ist sie in ihrer in Säuren unlöslichen Modification enthalten; diese Fossilien werden aber leicht durch doppeltschwefelsaures Kali zersetzt.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chloraluminium, Al_2Cl_3, erhält man, wenn über mit Rus gemengte, stark glühende Alaunerde Chlor geleitet wird; ist krystallinisch blättrig, halb durchscheinend, blass grünlich gelb, leicht schmelzbar und sublimirbar, raucht an der Luft, zerfliesst; erhitzt sich mit Wasser, kann mit 12 At. Wasser in sechsseitigen Prismen erhalten werden, röthet Lackmus; das wasserhaltige Chloraluminium zersetzt sich beim Erhitzen in Salzsäure und Alaunerde.

Fluoraluminium, Al_2Fl_3, kommt im *Topas* $= (\dddot{Al}$

+ 2 Al_2Fl_3) + 6 $\dddot{Al}\ddot{Si}$ oder 2 Al_2Fl_3 + 5 $\dddot{Al}\ddot{Si}$, im *Kryolith* = 3 NaFl + Al_2Fl_3 und im *Pyknit* = Al_2Fl_3 + 3 $\dddot{Al}\ddot{Si}$ oder 2 Al_2Fl_3 + $\dddot{Al}\ddot{Si}_2$ + 3 $\dddot{Al}\ddot{Si}$ vor; künstlich lässt es sich nur im wasserhaltigen Zustande bereiten, und bildet dann eine syrupartige Flüssigkeit oder gelbliche Krusten.

Schwefelaluminium, Al_2S_3, durch Erhitzen von Aluminium in Schwefelgas darstellbar, schwarze Masse, die sich an der Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

Salze.

Salpetersaure Alaunerde, $\dddot{Al}\ddot{N}_3$, strahlige Krystalle oder gummiartige Masse, zerfliesslich; Ammoniak schlägt aus der Lösung ein basisches Salz nieder.

Schwefels. Alaunerde, neutrale, $\dddot{Al}\ddot{S}_3$, kommt in der Natur als *Federalaun*, *Haarsalz*, *Davyt* vor, kann durch Digestion von Thon mit verdünnter Schwefelsäure bereitet werden; krystallisirt schwierig in perlmutterglänzenden Blättchen mit 18 At. Wasser, wird durch Erhitzen in Wasser schwer löslich; durch Glühen verliert sie einen Theil ihrer Schwefelsäure. 100 Th. Wasser lösen bei + 0° 31,36 Th. bei + 100° 89,11 Th. wasserfreien Salzes auf. Basisch schwefels. Alaunerde, $\dddot{Al}\ddot{S}_2$, durch Digestion des vorigen Salzes mit Alaunerdehydrat erhalten; eine gummiähnliche, leicht lösliche Masse, welche durch Kochen in Alaunerde und das neutrale Salz zerlegt wird. Zweifach basische Alaunerde, $\dddot{Al}\ddot{S}$, kommt im *Aluminit* mit 9 At. Wasser vor; man erhält sie durch Fällen des neutralen Salzes mit Ammoniak; ist ein weisses, unlösliches Pulver; auch giebt es eine Verbindung der beiden basischen Salze, welche = $\dddot{Al}\ddot{S}_2$ + $\dddot{Al}\ddot{S}$ + 30 $\dot{H}$ ist.

Schwefelsaure Alaunerde-Kali, *Alaun*, $\dot{K}\ddot{S}$ + $\dddot{Al}\ddot{S}_3$, kommt nicht selten in der Natur vor, wird aber meist künstlich dargestellt: durch Auslaugen alaunhaltiger Laven; durch Rösten des *Alaunsteins* ($\dot{K}\ddot{S}$ + $\dddot{Al}\ddot{S}_3$ + 3 $\dddot{Al}\dot{H}_3$) und Auslaugen mit Wasser *(römischer Alaun)*; aus dem Alaunschiefer und der sogenannten fossilen Alaunerde (welche neben Alaunerde Schwefelkies enthalten), durch Rösten und Auslaugen.

Nachdem sich aus der Lauge das basisch schwefels. Eisenoxyd abgesetzt hat, dampft man sie etwas ein und versetzt sie mit schwefels. Kali oder Chlorkalium; der Alaun scheidet sich dann als Mehl ab, welches in Wasser gelöst und umkrystallisirt wird.

Der Alaun krystallisirt mit 24 At. Wasser in Oktaëdern, bei etwas Ueberschuss von Alaunerde in Würfeln, verwittert an der Luft nur oberflächlich, schmilzt bei gelindem Glühen und verwandelt sich nach dem Verluste allen Wassers in ein weisses Pulver, *Alumen ustum;* bei anhaltendem, starkem Glühen geht schweflige S. und Sauerstoff fort, schwefels. Kali und Alaunerde bleiben zurück. 100 Th. Wasser lösen bei 0^0 2,10 Th. wasserfreien Alauns auf, bei + 106^0 aber 74,53 Th. Mit schwefelsaurem Ammoniak bildet neutrale schwefels. Alaunerde ein dem Kalialaun isomorphes Salz ($H_3N . \dddot{S} . \dot{H} + \dddot{Al}\dddot{S}_3$ + 24 Aq.); mit Natron ein in Oktaëdern krystallisirendes Salz, welches 26 At. Wasser enthält.

Halb phosphorsaure Alaunerde, $\dddot{Al}_4 \ddot{P}_3$, findet sich mit 36 At. Wasser im *Wawellit* in feinen, zu Bündeln und Nieren gruppirten Nadeln, mit Fluoraluminium im *Kakoxen* = $Al_2 Fl_3 + 3 (\dddot{Al}_4 \ddot{P}_3 + 18 \dot{H})$, mit Alaunerdehydrat im *Kalait* oder *Türkis* = $(\dddot{Al}_4 \ddot{P}_3 + 9 \dot{H}) + 2 \dddot{Al}\dot{H}_3$.

Kieselsaure Alaunerde, in verschiedenen Verhältnissen gemischt, macht fast den häufigsten Bestandtheil der festen Erdrinde aus; die verschiedenen Thonarten und die meisten Steine enthalten dieses Silicat. Folgende sind die wichtigsten Alaunerdesilicate: *Agalmatholit* = $\dddot{Al}\dddot{Si}_3$, *Talksteinmark* = $\dddot{Al}_3\ddot{Si}_2$, *Bucholzit* = $\dddot{Al}\ddot{Si}$, *Cyanit* = $\dddot{Al}_2\ddot{Si}$, *Andalusit* oder *Chiastolith* = $\dddot{Al}_4\dddot{Si}_3$ und $\dddot{Al}_3\ddot{Si}_2$; *Disthen* = $\dddot{Al}_3\dddot{Si}_2$, *Cimolit* = $\dddot{Al}\dddot{Si}_3 + 3\dot{H}$, *Razoumoffskit* = $\dddot{Al}\dddot{Si}_2 + 3\dot{H}$, *Bol* oder *Erinit* = $\dddot{Al}\dddot{Si}_2 + 6\dot{H}$, *Pholerit* = $\dddot{Al}\dddot{Si} + 2\dot{H}$, *Kollyrit* $\dddot{Al}_3\dddot{Si} + 15\dot{H}$ und $\dddot{Al}_4\dddot{Si}_3 + 9\dot{H}$, *Kaolin* = $\dddot{Al}_3\dddot{Si}_4 + 6\dot{H}$ und $\dddot{Al}_2\dddot{Si}_3 + 6\dot{H}$, *Wörthit* = $5\,\dddot{Al}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dot{H}_3$, *Feldspath* = $\dot{K}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}_3$, *Albit* = $(\dot{Na}\dot{K})\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}_3$, *Natronspodumen* = $\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}_2$, *Spodumen* = $2\,(\dot{Na}, \dot{Li})\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\dddot{Si}_2$, *Labrador* oder *Glaukolith* = (Na,

$\dot{Ca})\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$, *Ryakolith* $= (\dot{Na}\dot{K})\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$, *Leucit* $= \dot{K}_3\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\dddot{Si}_2$, *Nephelin* $= (\dot{K}, \dot{Na})_2\dddot{Si} + 2\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Petalit* $= (\dot{Na}, \dot{Li})_3\dddot{Si}_4 + 4\,\dddot{Al}\dddot{Si}_4$; *Natrolith* $= \dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\,\dot{H}$, *Analcim* $= \dot{Na}_3\dddot{Si}_2 + 3\,\dddot{Al}\ddot{Si}_2 + 6\,\dot{H}$, *Sodalith* $= NaCl + \dot{Na}_3\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\dddot{Si})$; *Cancrinit* $= (\dot{Na}_2\dddot{Si} + 2\,\dddot{Al}\dddot{Si}) + \dot{Ca}\ddot{C}$; *Diploit* $= (\dot{Ca}, \dot{K})_3\dddot{Si} + 4\,\dddot{Al}\dddot{Si}$, *Comptonit* $= (\dot{Na}_3\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\dddot{Si} + 3\,\dot{H}) + 3(\dot{Ca}_3\dddot{Si} + 3\,\ddot{Al}\ddot{Si} + 9\,\dot{H})$.

Die meisten Thone bestehen aus $\dddot{Al}_3\dddot{Si} + 6\,\dot{H}$; immer enthalten sie noch kieselsaure Alkalien.

Beryllium. G.

Das Beryllium, auch Glycium genannt, wird aus der Chlorverbindung und Kalium dargestellt; es ist ein dunkelgraues Pulver, welches nur schwachen Metallglanz annimmt, unschmelzbar ist, an der Luft und im Wasser sich nicht verändert, nur beim Glühen mit glänzendem Lichte verbrennt; in verdünnten Säuren und fixen Alkalien löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf.

Beryllerde, Glycinerde, G_2O_3, findet sich im *Beryll*, *Smaragd*, und einigen andern Steinen an Kieselsäure gebunden; ist ein weisses, leichtes Pulver, welches, selbst durch Verbrennen des Metalls, nicht im geschmolzenen Zustande zu erhalten ist, giebt mit Wasser ein Hydrat, $\dddot{G}\dot{H}_3$, welches an der Luft Kohlensäure anzieht. Ihre Salze sind von süsslich zusammenziehendem Geschmacke, die löslichen röthen Lackmus.

Die Beryllerdesalze werden aus ihren Lösungen nicht durch Kaliumeisencyanür, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aber, durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss gefällt; nur der durch Aetzammoniak entstandene Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; wird die Lösung der Beryllerde in Aetzkali stark verdünnt und dann gekocht, so scheidet sich die Beryllerde vollständig wieder aus; characteristisch für diese Salze ist, dass aus einer erhitzten Lösung derselben Fluorkalium beim Erkalten kleine weisse Schuppen ($KFl + G_2Fl_3$) ausscheidet. Mit schwefels. Kali giebt die Beryllerde keine dem Alaun ähnliche Verbindung.

Wird ein durch Aetzammoniak gefälltes Gemeng von Alaunerde und Beryllerde mit Wasser angerührt, schweflige Säure bis zur vollständigen Auflösung hineingeleitet und gekocht, so fällt Alaunerde (basisch schwefligsaure) nieder, Beryllerde bleibt aufgelöst.

Chlorberyllium, G_2Cl_3, ganz wie Chloraluminium dargestellt, hat demselben ganz ähnliche Eigenschaften.

An Kieselsäure gebunden findet sich die Beryllerde im *Phenakit* $= \dddot{G}\dddot{S}i_2$, im *Beryll* $\dddot{G}\dddot{S}i_4 + 2\,\dddot{A}l\dddot{S}i_2$, wahrscheinlicher $= \dddot{G}\dddot{S}i_2 + 2\,\dddot{A}l\dddot{S}i_3$, *Smaragd* von Finnland $= \dddot{G}\dddot{S}i_2 + \dddot{A}l\dddot{S}i_2 t$ im *Euklas* $= \dddot{G}\dddot{S}i + 2\,\dddot{A}l\dddot{S}i$, *Helvin* s. unten.

Zirkonium. Zr.

Dieses Metall, aus Fluorzirkonkalium und Kalium dargestellt, bildet ein schwarzes, kohleähnliches Pulver, nimmt unter dem Polirstahl nur dunkeln, eisengrauen Metallglanz an, leitet Electricität nicht, entzündet sich beim Erhitzen noch vor dem Glühen und verbrennt ruhig mit starkem Glanze; bleibt in Wasser unverändert, auch in Säuren und ätzenden Alkalien; nur von Flusssäure wird es aufgelöst; auf trocknem Wege kann es leicht oxydirt werden.

Zirkonerde, Zr_2O_3, findet sich im *Zirkon* und *Hyacinth* an Kieselsäure gebunden $= \dddot{Z}r\dddot{S}i$; ist ein weisses, unschmelzbares Pulver, spec. Gewicht $= 4{,}3$, sintert beim Glühen nicht zusammen, ritzt Glas; frisch gefällt bildet sie ein gallertartiges Hydrat, $\ddot{Z}r_2\dot{H}_3$, welches beim Trocknen zusammschrumpft und durchscheinend wird; dasselbe ist in Säuren leicht löslich; kurz nachdem durch Erhitzen alles Wasser ausgetrieben ist, verbreitet sie ein lebhaftes Licht, und ist dann in Säuren, ausser Schwefelsäure und Flusssäure, unlöslich.

Die Zirkonerde hat grosse Geneigtheit mit Säuren basische, meist unlösliche Salze zu bilden; ihre neutralen, löslichen Salze haben einen rein zusammenziehenden Geschmack und röthen Lackmus.

Mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak und ätzenden Alkalien geben diese Salze weisse, permanente Niederschläge, mit den kohlens. Alkalien dagegen im Ueberschusse leicht lösliche; durch einfach schwefels. Kali wird aus jenen Lösungen basisch schwefels. Zirkonerde

($\dddot{Zr}_3\,\dddot{S}$ mit etwas $\dot{K}\,\dddot{S}$) gefällt (indem sich doppelt schwefels. Kali bildet); dieser Niederschlag wird durch Kochen in Säuren völlig unlöslich. Durch Kaliumeisencyanür werden sie nicht gefällt, durch Galläpfelinfusion dagegen mit gelber Farbe. Aus einer Auflösung des Zirkonerdehydrats in Weinsäure giebt Aetzammoniak keinen Niederschlag, aus dieser alkalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff-Ammoniak Eisenoxyd, aber keine Zirkonerde. Zirkonerdehydrat wird von einer Oxalsäurelösung nicht gelöst, wohl aber das darin enthaltene Eisenoxyd.

Chlorzirkonium, $Zr_2\,Cl_3$, wie Chloraluminium dargestellt, weisse Salzmasse, ist nicht flüchtig, raucht an der Luft, giebt an der Luft Salzsäure aus und wird zum Oxychloride, $Zr_2\,O_3 + Z_2\,Cl_3 + 24\,HO$, krystallisirt in seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Prismen, in Wasser und Weingeist löslich.

Von Fluorzirkoniumkalium giebt es 2 Verbindungen $=$ $2\,KFl + Zr_2Fl_3$ und $3\,KFl + 2\,Zr_2Fl_3$; beide werden durch unmittelbare Verbindung von Fluorkalium und Fluorzirkon dargestellt, sind krystallisirbar und feuerbeständig.

An Kieselsäure gebunden findet sich die Zirkonerde im *Zirkon* $=$ $\dddot{Zr}\,\dddot{Si}$, im *Eudialyt* $=$ $NaCl +$ $\left\{\begin{array}{l}\dot{Ca}_3\,\dddot{Si}_2 + \dddot{Zr}\,\dddot{Si}.\\ \dot{Na}_3\,\dddot{Si}_2 + \dddot{Fe}\,\dddot{Si}.\end{array}\right.$

Yttrium. Y. Erbium. E. Terbium. Tb.

Unter dem Namen Yttrium hat man bisher ein Metall beschrieben, welches wohl immer die beiden letztgenannten beigemengt enthielt.

Aus den Chloriden und Kalium erhalten, bildet dieses Metallgemeng eisengraue Schuppen, von dunklerem Metallglanz als Aluminium; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es in Wasser und an der Luft unverändert, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Lichte; in verdünnten Säuren und ätzenden Alkalien (ausser Ammoniak) oxydirt es sich unter Wasserstoffentwicklung.

Yttererde, YO, findet sich im *Gadolinit* und einigen andern Fossilien vorzüglich an Kieselsäure gebunden; ist ein weisses, sehr schweres, unschmelzbares Pulver; das Hydrat ist weiss, flockig und zieht aus der Luft Kohlensäure an; von Säuren werden beide leicht gelöst und zwar unter Wärmeentwickelung.

Die Yttererdesalze sind von weisser Farbe, meist noch schwerer als die Barytsalze; die löslichen haben einen herbsüsslichen Geschmack.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt; mit ätzenden Alkalien geben sie weisse permanente, mit kohlensauren Alkalien erst in sehr grossem Ueberschuss lösliche Niederschläge. Die Alkalien schlagen meist nicht die reine Erde, sondern basische Salze nieder.

Chloryttrium, YCl, ist rücksichtlich seiner Darstellung und seiner Eigenschaften dem Chloraluminium sehr ähnlich, ist aber nicht flüchtig.

Die schwefels. Yttererde, $\dot{Y}\dddot{S}$, unterscheidet diese Erde von allen andern, ausser Erbin- und Terbinerde, indem die kleinen Krystalle dieses Salzes in Wasser, sei es kalt oder siedend heiss, anfangs gleich unlöslich erscheinen, sich aber später vollständig, wiewohl sehr langsam, auflösen; sie bildet mit schwefels. Kali ein Doppelsalz, welches fast eben so schwer löslich wie das einfache Salz ist, und sich von ähnlichen Doppelsalzen durch seine Löslichkeit in gesättigten Lösungen von schwefels. Kali unterscheidet.

Die reine schwefelsaure Yttererde bildet kleine Krystalldrusen, ohne einen Stich ins Amethystrothe, welche erst bei 80° ihr Krystallwasser verlieren.

Phosphorsaure Yttererde kommt natürlich vor.

An Kieselsäure gebunden findet sich die Yttererde im *Gadolinit* = $(\dot{F}e, \dot{C}e)_6\dddot{S}i + 3\ \dot{Y}_3\dddot{S}i$.

Wird die gewöhnliche Yttererde in Salpetersäure gelöst und einer fractionirten Fällung durch Ammoniak unterworfen, so werden die ersten Niederschläge beim Trocknen röthlich und beim Glühen tiefgelb, Erbinerde; die mittlern Niederschläge werden beim Trocknen röthlich, beim Glühen aber weiss, Terbinerde; die letzten Niederschläge bleiben beim Trocknen und Glühen weiss, diese enthalten die eigentliche Yttererde, welche die stärkste dieser 3 Basen ist.

Die Terbinerde bildet mit Säuren Salze, die einen Stich ins Amethystrothe haben. Schwefelsaure Terbinerde verliert bei 50° ihr Krystallwasser und wird milchweiss, ohne zu zerfallen. Salpetersaure Terbinerde ist nicht zerfliesslich, während das entsprechende Yttererdesalz an der Luft zerfliesst.

Die Erbinerde ist dunkelgelb; ihr schwefelsaures Salz ist farblos, schmeckt süss, verwittert nicht bei 80°.

Thorium. Th.

Wie die vorigen Erdmetalle dargestellt, bildet das Thorium ein dunkelbleigraues Pulver, welches nur wenig Metallglanz annimmt, wird weder von kaltem noch warmem Wasser oxydirt, entzündet sich an der Luft noch weit unter der Glühhitze und verbrennt mit lebhaftem Lichte; wird von Säuren unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst, Alkalien wirken nicht darauf.

Thorerde, ThO, findet sich an Kieselsäure gebunden in dem seltenen Fossile, *Thorit* = $\dot{Th}_3\ddot{Si} + 3\dot{H}$, im *Pyrochlor* und *Monazit*, ist weiss, pulvrig, unter den Erden die schwerste, spec. Gew. = 9,402; bildet ein gallertartiges Hydrat, $\dot{Th}\dot{H}$, welches an der Luft Kohlensäure anzieht, wird schon beim Trocknen in Säuren schwer löslich, durch Glühen wird sie in Säuren völlig unlöslich; schmilzt man sie mit Alkalien zusammen, so wird sie dadurch nicht löslicher.

Ihre Salze sind farblos oder weiss, werden durch Glühen sehr leicht zersetzt, die löslichen haben einen rein zusammenziehenden Geschmack.

Von Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt; ätzende Alkalien bewirken weisse permanente, kohlensaure im Ueberschuss lösliche Niederschläge.

Mit schwefelsaurem Kali giebt die Thorerde ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist, in destillirtem Wasser sich aber leicht auflöst. Durch Oxalsäure wird sie selbst aus sauren Auflösungen gefällt.

Chlorthorium, ThCl, hat dieselbe Darstellungsweise und fast dieselben Eigenschaften wie Chloraluminium.

Characteristisch für die Thorerde ist ihr schwefels. Salz, $\dot{Th}\ddot{S}$; dasselbe bildet bei langsamem Verdunsten rhomboëdrische, 5 At. Wasser enthaltende, Krystalle, welche sich wie die schwefels. Yttererde äusserst langsam in Wasser auflösen, sich von dieser aber dadurch unterscheiden, dass durch Kochen der Lösung die schwefels. Thorerde gefällt, beim Erkalten aber wieder aufgelöst wird; sie bildet mit schwefels. Kali ein nur in reinem Wasser lösliches Doppelsalz.

Lanthanium. La. Didymium. D.

Diese Metalle finden sich mit dem Cer in den meisten cerhaltigen Fossilien, besonders im *Cerit*, vor; man kann sie wie die Metalle der übrigen Erden darstellen. Das Lanthan ist metallglänzend, dunkelbleifarben, weich; zersetzt das Wasser schon in der Kälte, oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, lässt sich durch gelindes Erhitzen an der Luft entzünden, und brennt wie Zunder.

Lanthanoxyd, LaO, Didymoxyd, DO; die aus dem Cerit gemeinschaftlich ausgeschiedenen Oxyde werden in salpeters. Salze verwandelt und geglüht; es bildet sich Ceroxyd, Lanthanoxyd und Didymoxyd; letztres wird nebst etwas Didymoxyd durch verdünnte Salpetersäure mit Hülfe gelinder Wärme ausgezogen, aus dem ungelösten Rückstande wird das Didymoxyd nebst einem Reste Lanthanoxyd durch Salzsäure ausgezogen, die beiden Oxyde werden, nachdem sie aus ihren Lösungen durch Kalihydrat gefällt sind, in schwefelsaure Salze verwandelt; diese werden unter + 9° in der sechsfachen Menge Wasser aufgelöst und die Lösung bis + 40° erhitzt, wobei das Lanthansalz ausgeschieden wird, das Didymsalz aber in Lösung bleibt; das Lanthanoxydsalz zerlegt man durch kohlensaures Ammoniak, das des Didymoxyds durch Kalihydrat.

Das Lanthanoxyd ist ein weisses, im Feuer unveränderliches Pulver, welches in Wasser sich allmählig in ein weisses Hydrat verwandelt, letztres stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmus wieder her; löst sich, auch geglüht, leicht in Säuren, in Salmiaklösung unter Austreibung von Ammoniak.

Seine Salze sind farblos, von zusammenziehendem, schwach süsslichem Geschmacke; durch Aetzkali entsteht aus ihren Lösungen ein schleimiger Niederschlag, der an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und dabei pulverförmig wird; mit kohlensaurem Ammoniak geben sie einen im Ueberschuss völlig unlöslichen Niederschlag.

Schwefels. Lanthanoxyd giebt mit schwefels. Kali ein schwer lösliches Doppelsalz. Kohlensaures Lanthanoxyd kommt natürlich vor. Mit Baryumhyperoxyd giebt dieser Körper ein Hydrat von Lanthanhyperoxyd, LaO_2, welches schon beim Trocknen das 1 At. Sauerstoff wieder verliert.

Das Didymoxyd ist braun, wird aber in der Weissglühhitze schmutzigweiss; das Hydrat ist bläulich violett. Die

Salze des Didymoxyds sind amethystroth mit einem Stich ins Blaue; kohlensaures Ammoniak giebt aus den Lösungen derselben einen permanenten Niederschlag. In der innern Löthrohrflamme ertheilen sie dem Phosphorsalz eine amethystrothviolette Farbe, gleich der Titansäure.

Cerium. Ce.

Dieses Element findet sich in der Natur an Sauerstoff oder Fluor gebunden, wird aus Chlorcerium und Kalium dargestellt, und bildet ein chocoladenbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl stahlgrau und nur wenig glänzend wird; leitet Electricität nicht, oxydirt sich in kaltem Wasser und an der Luft nicht, leicht aber in heissem Wasser, entzündet sich bei gelindem Erhitzen an der Luft, wird von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Ceroxydul, CeO, wird erhalten, wenn kohlensaures Ceroxydul in einem Strome von Wasserstoff stark geglüht wird, als Hydrat ist es weiss, wird aber an der Luft durch Sauerstoffabsorption schnell gelb; die Salze sind farblos, von süsslich herbem Geschmack.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt; ätzende Alkalien bewirken weisse permanente, kohlensaure im Ueberschuss lösliche Fällungen. Mit schwefels. Kali giebt schwefels. Ceroxydul ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali unauflöslich ist.

Chlorcerium, CeCl, ist weiss, porös, schmelzbar, nicht sublimirbar, zerfliesslich, absorbirt Sauerstoff an der Luft; die alkoholische Lösung verbrennt mit grüner Flamme.

Fluorcer findet sich in der Natur mit Fluoryttrium im *Yttrocerit.*

An Kieselsäure gebunden findet sich das Ceroxydul im *Cerit* $= \dot{Ce}_3 \dddot{Si} + 3\,\dot{H}$, im *Gadolinit* (s. S. 122), im *Orthit* $\dot{Ce}_3 \dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 6\,\dot{H}$, gemengt mit $\dot{Ce}_3 \dddot{Si} + \dddot{Fe}_3 \dddot{Si}$.

Ceroxyd, Ce_2O_3, wird durch Glühen des kohlens. oder salpetersauren Ceroxyduls erhalten. Es ist, wenn es noch nicht von Lanthan und Didym befreit ist, ein ziegelrothes, in Säuren lösliches Pulver; mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor; vor dem Löthrohre mit Borax zusammengeschmolzen, giebt es in der äussern Flamme ein dunkelrothes Glas, welches in der innern Flamme oder beim Erkalten farblos wird; beide Oxyde können

sich mit einander verbinden = $\dot{Ce}\ddot{Ce}$; diese Verbindung entsteht durch Glühen des Oxyds in Wasserstoff; sie bildet ein citrongelbes, mit Salzsäure Chlor entwickelndes, Pulver.

Das *von Lanthan und Didym befreite Ceroxyd* ist citronengelb, wird von keiner Säure, ausser concentrirter Schwefelsäure, aufgelöst, von dieser mit tiefgelber Farbe; mit Wasser bildet es ein hellgelbes Hydrat; in verdünnten Säuren löst sich das Hydrat nicht auf, bildet aber damit basische Salze, durch Salzsäure wird es unter Chlorentwicklung in Cerchlorür verwandelt. Die Ceroxydsalze sind gelb oder orangefarben, von säuerlich zusammenziehendem Geschmack.

Mangan. Mn.

Dieses Metall findet sich im Mineralreiche meist mit Sauerstoff verbunden, vorzüglich im *Braunstein;* es wird aus seinen Oxyden nur schwierig dargestellt; die Reduction lässt sich am besten durch Kohle und Oel bewerkstelligen; es ist graulich weiss, feinkörnig, sehr spröd, spec. Gew. 8,013, nicht magnetisch, äusserst strengflüssig, oxydirt sich an der Luft und im Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Oxyde.

Manganoxydul, MnO, wird durch Glühen von kohlens. Manganoxydul oder geglühtem Braunstein in einem Strome von Wasserstoff, oder durch Erhitzen von Chlormangan mit kohlens. Natron und etwas Salmiak erhalten; es ist ein grünlich graues Pulver, lässt sich durch eine glühende Kohle entzünden, und verbrennt glimmend zu Oxyd; das durch Fällung entstandene Hydrat, $\dot{Mn}\dot{H}$, ist weiss, wird an der Luft durch Sauerstoffabsorption schnell braunroth; die löslichen Salze dieser Base sind von bitterlich zusammenziehendem Geschmack, und im krystallisirten Zustande bald farblos, bald blass rosenroth.

Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fleischroth, durch Kaliumeisencyanür weiss; Aetzkali bewirkt einen weissen, permanenten Niederschlag, der sich an der Luft allmählig bräunt; Aetzammoniak fällt das Manganoxydul nicht vollständig aus, verhält sich aber übrigens wie Aetzkali; die kohlensauren Alkalien erzeugen weisse, permanente

Fällungen; Salmiak löst den durch Aetzammoniak und kohlens. Ammoniak entstandenen Niederschlag vollständig auf, so lange er sich noch nicht gebräunt hat. Vor dem Löthrohre mit Borax oder Phosphorsalz (phosphors. Natron-Ammoniak) zusammengeschmolzen, liefern die Manganoxydulsalze in der äussern Flamme amethystfarbne Perlen, die in der innern Flamme farblos werden. Die geringsten Mengen von Mangan erkennt man noch, wenn man auf Platindraht etwas von dem zu untersuchenden Körper mit Soda zusammenschmilzt, an der saftgrünen Farbe, welche die geschmolzene Masse annimmt.

Manganoxyd, Mn_2O_3, findet sich wasserfrei im *Braunit*, als Hydrat im *Manganit;* bildet sich bei gelindem Glühen von Manganoxydul; ist ein schwarzes Pulver, giebt beim Glühen Sauerstoff aus; das Hydrat, $\dddot{M}n\dot{H}$, kommt in der Natur in geraden rhombischen Säulen vor; künstlich bereitet ist es ein leberbraunes Pulver; mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor; dieses Oxyd ist eine sehr schwache Base, geht nur mit wenigen Säuren Verbindungen ein, entwickelt mit den meisten Sauerstoff, sich in Oxydul verwandelnd; es kann dagegen die Stelle einer Säure vertreten, und geht daher mit stärkern Basen und mit dem Manganoxydul selbst Verbindungen ein; wir finden in der Natur Verbindungen von Manganoxyd mit Baryt, mit Kobaltoxyd, Zinkoxyd und mit Kupferoxyd, z. B. im *Kupfermanganerz* $= \dot{C}u\,\dddot{M}n\dot{H}_2 + 3\,\dddot{M}n_2\dot{H}_3$,

im *Franklinit* $= \left.\begin{matrix}\dot{M}n\\ \dot{F}e\\ \dot{Z}n\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\dddot{M}n\\ \dddot{F}e\end{matrix}$; das Manganoxydoxydul findet sich im *Hausmannit*, bildet sich beim Glühen des Oxyds oder Hyperoxyds, und stellt dann ein braunes Pulver dar.

Manganhyperoxyd, MnO_2, findet sich im *Pyrolusit* (*Graumanganerz*, *Braunstein*) in geraden rhombischen Säulen oder in strahlig krystallinischen Massen, giebt einen schwarzen Strich, leitet Electricität, und ist ein stark negativer Electromotor, wird durch Glühen in Manganoxydoxydul verwandelt, giebt mit Schwefelsäure in der Kälte eine purpurrothe Flüssigkeit ($\dddot{M}n\dddot{S}_3$), durch Kochen wird dieselbe unter Sauerstoffentwicklung farblos; durch Kochen von schwefelsaurem Manganoxydul mit unterchlorigsaurem Natron erhält

man ein Hydrat = 3 MnO_2 + HO; das in der Natur vorkommende Hydrat des Manganhyperoxyds, *Groroilit* genannt = $\ddot{M}n\dot{H}$, ist schwarz, zusammenhängend; künstlich bildet sich dasselbe durch Behandlung von kohlens. Manganoxydul mit Wasser und Chlor, auch aus mangans. Kali und Salpetersäure; es stellt ein schwarzbraunes Pulver dar. Dieses Hyperoxyd kommt in der Natur auch mit Alaunerde und Eisenoxyd verbunden vor im *Manganoxydaluminit* $\left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{matrix}\right\}$ + 3 $\ddot{M}n$ + 3 $\dot{H}$.

Mangansäure, MnO_3, kennt man nur in Verbindung mit Basen; sie bildet sich beim Glühen des Hyperoxyds mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien; ihre Lösungen werden an der Luft allmählig roth, violett und endlich farblos unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat; auf Zusatz von Schwefelsäure scheiden sie sogleich unter Sauerstoffentwicklung dasselbe Hydrat ab; mit Salzsäure entwickeln sie Chlor; in Berührung mit organischen Substanzen zersetzen sie sich sogleich (daher nicht durch Papier filtrirbar). Die mangansauren Salze sind den schwefelsauren und chromsauren isomorph.

Uebermangansäure, MnO_7 (?), wird gebildet, wenn man chlors. Kali mit Aetzkali und Braunstein zusammenschmilzt, die erkaltete Masse in Wasser löst und die purpurrothe Lösung des übermangans. Kalis vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abgiesst und krystallisiren lässt; die Uebermangansäure wird dann mit salpeters. Silberoxyd gefällt, das Silberoxydsalz durch Barytwasser, und der übermangans. Baryt durch Schwefelsäure zerlegt; die vom schwefels. Baryt abgegossene purpurrothe Flüssigkeit enthält die fragliche Säure. Man erhält sie nur schwer in strahligen Krystallen, ihre Lösung zersetzt sich über + 30°, so auch durch Sonnenlicht; Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Iod, Wasserstoff und die meisten Metalle werden davon oxydirt; alle organischen Substanzen werden zerstört und zum Theil in Ameisensäure verwandelt. Mit Basen giebt sie meist lösliche, krystallisirbare Salze, von tief dunkelpurpurrother Farbe, die sich gegen die angeführten Elemente und gegen organische Substanzen wie die freie Säure verhalten. Das übermangansaure Kali und das Silberoxyd sind die schwerlöslichsten Salze.

Verbindungen des Mangans mit andern Elementen.

Manganchlorür, $MnCl$, wird durch Glühen von Salmiak mit Braunstein erhalten; es ist blättrig, krystallinisch, rothbräunlich, schmelzbar, nicht flüchtig, zerfliesslich, krystallisirt nur schwer aus der wässrigen Lösung in blassrothen Tafeln mit 6 At. Wasser; die Weingeistlösung verbrennt mit rother Flamme.

Manganchlorid, Mn_2Cl_3, bildet eine dunkelschwarzbraune Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen schnell zersetzt.

Manganhyperchlorid, $MnCl_7$, entsteht, wenn man übermangans. Kali mit Kochsalz und überschüssiger Schwefelsäure zersetzt; bräunlich grüne, destillirbare Flüssigkeit, welche an der Luft einen purpurrothen Dampf verbreitet.

Schwefelmangan, MnS, findet sich als *Manganglanz* in Würfeln krystallisirt, ist metallglänzend, schwarz, giebt gerieben ein grünes Pulver, welches schon durch Essigsäure zersetzt und aufgelöst wird.

Salze.

Kohlensaures Manganoxydul, $\dot{M}n\,\ddot{C}$, findet sich als *Manganspath* in rosenrothen Rhomboëdern; das künstliche ist ein weisses Pulver.

Schwefelsaures Manganoxydul, $\dot{M}n\dddot{S}$, wird meist als Nebenproduct gewonnen; unter $+\,6^0$ krystallisirt es mit 7 At. Wasser in schiefen rhomboidalen Prismen, wie das schwefelsaure Eisenoxydul ($\dot{F}e\dddot{S} + 7\,\dot{H}$); zwischen 7^0 und 20^0 mit 5 At. Wasser in rhombischen Säulen wie der Kupfervitriol ($\dot{C}u\dddot{S} + 5\,\dot{H}$) und zwischen 20^0 und 30^0 in geraden rhombischen Prismen mit 4 At. Wasser; lässt sich ohne Zersetzung glühen, leichter in kaltem, als heissem Wasser löslich, das letzte Wasseratom verliert es nur bei höherer Temperatur; mit schwefelsauren Alkalien bildet es leicht Doppelsalze gleich schwefelsaurer Talkerde.

Schwefels. Manganoxyd, $\dddot{M}n\dddot{S}_3$, kennt man nur in der Flüssigkeit, welche durch Digestion von Braunstein mit conc. Schwefelsäure in der Kälte entsteht; dieses Salz giebt mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, den sogenannten *Manganalaun*, $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{M}n\dddot{S}_3 + 24$ Aq., welches in dunkel violetten Oktaëdern krystallisirt.

An Arsensäure gebunden findet es sich natürlich im *Berzelit* $= \dot{Ca}_3 \dddot{As} + \left\{ \begin{matrix} \dot{Mg}_3 \\ \dot{Mn}_3 \end{matrix} \right\} \dddot{As}$.

An Kieselsäure gebunden kommt das Manganoxydul im *rothen Mangankiesel* $= \dot{Mn}_3 \dddot{Si}_2$ und im *schwarzen Mangankiesel* $= \dot{Mn}_3 \dddot{Si} + 3$ Aq. vor. Das Oxyd im *Heteroklin* $= \dddot{Mn} \dddot{Si}$; andre Mangansilicate sind der *Trostit* $= \dot{Fe}_3 \dddot{Si}_2 + 3\ \dot{Mn}_3 \dddot{Si}$, *Helvin* $= \left\{ \begin{matrix} 3\ \dot{Mn}\dot{Mn} + \dot{Mn}_3 \dddot{Si}_2 \\ \dddot{G} \dddot{Si}_2 + \dddot{Fe} \dddot{Si}_2 . \end{matrix} \right.$

Mangans. Kali, $\dot{K}\dddot{Mn}$, krystallisirt in rhombischen Säulen von grüner Farbe; die grüne Lösung wird allmählig violett und roth *(Chamaeleon minerale)*, indem Hyperoxyd sich ausscheidet und übermangans. Kali sich bildet.

Uebermangans. Kali, $\dot{K}\ddddot{Mn}$, bildet dem überchlors. Kali isomorphe, dunkelpurpurrothe, fast schwarze Krystalle; die purpurrothe Lösung derselben wird durch verdünnte Alkalien violett und grün, durch Säuren wieder roth.

Eisen. Fe.

Gediegenes Eisen findet sich in allen Meteorsteinen; sein Vorkommen tellurischen Ursprungs ist noch problematisch; die Erze, aus welchen es dargestellt wird, sind nur Oxyde, nie Schwefelverbindungen, nämlich Magneteisenstein $= \dot{Fe} + \ddot{\dddot{Fe}}$, Eisenglanz und Rotheisenstein $= \dddot{Fe}$, Braun-Gelb-Rasen-Eisenstein $= \dddot{Fe} + \dot{H}$, Spatheisenstein $= \dot{Fe}\ddot{C}$, und thoniger Sphärosiderit, ein Gemeng von kohlens. Eisenoxydul und kiesels. Thonerde. Diese Erze werden zuerst geröstet, theils um Wasser und Kohlensäure auszutreiben, theils um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln; hierauf werden sie gepocht und der Reduction mit Kohle unterworfen.

Bei dem letztern Processe ist jedoch insbesondere darauf zu sehen, dass die den Erzen beigemengten, kieselsauren und anderen Verbindungen, welche beim Ausschmelzen die Schlacke erzeugen, so mit Zuschlägen versehen werden, dass jene nicht, kiesels. Eisenoxydul bildend, zu viel Eisen verschlacken, oder durch eigne

Reduction sich mit dem Eisen verbindend, die Güte desselben beeinträchtigen. Enthält das Erz zu viel Kieselsäure (Quarz), so schlägt man Kalkstein zu, damit sich Kalksilicate erzeugen; sind dagegen zu viel fremde Basen in dem Erze, so setzt man Quarz oder so viel eines quarzhaltigen Eisenerzes zu (*gattirt*), dass die Reduction jener fremden Basen verhindert und diese an Kieselsäure gebunden werden; das Verhältniss des Zuschlags muss ein solches sein, dass die daraus sich bildende Schlacke gerade bei der zur Reduction nöthigen Temperatur schmelze und die Stelle eines Flussmittels vertrete. Diese Schlacke besteht dann meist aus Bisilicaten ($\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{\dot{Fe}}\dot{\dot{Si}}_2$).

Der Reductionsprocess wird in eigens construirten Oefen (*Hohöfen*) vorgenommen; das reducirte Eisen verbindet sich bei diesem Processe mit Kohlenstoff und wird dadurch leichtflüssig; es sammelt sich daher auf dem untern Theile des Ofens an, und wird aus diesem von Zeit zu Zeit durch eine vorher mit Sand verstopfte Oeffnung herausgelassen; das schmelzende Eisen fliesst dann auf den mulden- oder rinnenförmig ausgehöhlten Boden aus (*Flossen* oder *Gänze*).

Das so erhaltene Eisen (*Roheisen, Gusseisen*) ist grauschwarz, leicht schmelzbar und spröd. Diese Eigenschaften verdankt es seinem grossen Gehalte an Kohlenstoff (5%) und an andern Elementen, wie Silicium, Aluminium, Mangan u. a. m.; diese Körper sucht man durch Oxydation möglichst zu entfernen. Zu dem Behufe wird das Roheisen mit Kohle bedeckt und in eignen Oefen unter Zuleiten von Luft aus starken Gebläsen umgeschmolzen, bis es zähflüssig geworden ist (*Frischprocess*); durch Brechstangen wird das Eisen in Klumpen zertheilt, diese wieder in Stücken zerhauen, dann durch Walzen oder Hämmer ausgereckt (wodurch noch Schlacken ausgepresst werden), und endlich in Stäbe oder flache Tafeln (*Bandeisen*) in der Hitze ausgeschmiedet.

Das so bereitete Eisen (*Stabeisen*) enthält immer noch Kohlenstoff und einige andere Beimischungen, sein spec. Gew. ist im Mittel = 7,7, es ist grauweiss, hat körnig zackiges Gefüge und hakigen Bruch; enthält es nur noch wenig Kohlenstoff, so ist es weich und nutzt sich leicht ab; je mehr es Kohlenstoff enthält, desto härter ist es, und desto fester hält es den Magnetismus zurück, während weiches Eisen ihn schon bei gelindem Erwärmen leicht verliert. Gutes Stabeisen lässt sich in schwacher Weissglühhitze schweissen.

Mangangehalt thut der Güte des Eisens keinen Eintrag; enthält es aber Schwefel (0,0001) oder Kupfer, so springt es beim Hämmern in der Rothglühhitze (*rothbrüchig*); Phosphorgehalt (0,6%), so wie auch Arsen, Chrom, Zinn, Antimon machen, dass das Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur keine starken Erschütterungen verträgt (*kaltbrüchig*); *rohbrüchig* ist das nicht gehörig gefrischte Eisen, welches in der Kälte und Hitze leicht springt; Silicium macht das Eisen hart und mürbe (*faulbrüchig*).

Kohlenstofffreies Eisen erhält man durch Schmelzen von 4 Th. Eisenfeile mit 1 Th. Eisenoxydul im hessischen Tiegel, dem Feuer eines Gebläseofens ausgesetzt. Chemisch rein kann es nur aus reinem Eisenoxyd und Wasserstoff bereitet werden; im letztern Falle bildet es ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft sogleich wieder oxydirt; durch Glühen sintert es nur etwas zusammen, verliert aber die Selbstentzündlichkeit. Auf nassem Wege erhält man metallisches, reines Eisen auch, wenn man Eisenchlorür mit metallischem Zink kocht; man erhält dann an der Stelle des Zinks ein zerreibliches Stück reines Eisen.

Im compacten Zustande ist es zinnweiss, stark glänzend, äusserst dehnbar, von muschlich krystallinischem Bruch, spec. Gew. 7,84, spec. Wärme = 0,11379, äusserst strengflüssig (bei 1500°), feuerbeständig; in trockner Luft oxydirt es sich nicht, leicht aber in feuchter, wobei es zugleich Wasser zersetzt und Ammoniak bildet und zurückhält; beim Erhitzen oxydirt es sich auch in trockner Luft, und läuft je nach dem Grade der Glühhitze mit einem gelben, rothen, violetten oder blauen Ueberzug von Eisenoxydul an; in der Rothglühhitze bedeckt es sich mit einer schwarzen Kruste von Oxyd-Oxydul; dieselbe Verbindung erzeugt sich durch Verbrennung des Eisens mit Sauerstoff unter lebhaftem Funkensprühen; im Wasser oxydirt sich das Eisen nur bei Gegenwart von Kohlensäure.

Da das Eisen ein stark positives Metall ist und demnach von Säuren, namentlich von Salpetersäure, sehr leicht oxydirt zu werden pflegt, so war es auffallend, dass das Eisen unter gewissen Bedingungen stark electronegativ wird und dadurch seine Eigenschaft, von Salpetersäure aufgelöst zu werden, auf kürzere oder längere Zeit verliert. Die Hauptbedingungen zu diesem *negativen* oder *positiven* Verhalten des Eisens sind reines Schmiedeeisen und Salpetersäure, deren spec. Gewicht 1,30 bis 1,35 ist. Dieses Eisen wird in solcher Salpetersäure nicht oxydirt und gelöst:

a) wenn das eine Ende desselben oberflächlich oxydirt ist, z. B. indem es in die Flamme einige Zeit gehalten worden ist; b) durch ein- oder zweimaliges Eintauchen des einen Endes in concentrirte Salpetersäure, ohne es mit Wasser abzuwaschen; c) wenn ein Eisendraht mit Platindraht fest umwickelt wird, und letzterer zuerst in die Säure gebracht wird; d) wenn ein Eisendraht wiederholt in Salpetersäure von 1,35 getaucht und dann an die Luft gebracht wird; e) wenn ein Eisendraht kurze Zeit mit dem positiven Pole der electrischen Säule in Berührung gelassen wird; f) durch einen Ueberzug mit Bleihyperoxyd; g) durch Berührung mit salpetriger Säure, z. B. wird ein blankes Stück Eisen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getaucht, so fällt unter Bildung von salpetriger Säure anfangs etwas Silber nieder; dann aber löst sich Silber wieder auf und das Eisen bleibt blank; solches passive Eisen schlägt eben so wenig Kupfer und andere Metalle als Silber nieder.

Oxyde.

Hypoxyd, Fe_4O, wird erhalten, wenn Eisendraht in der Flamme des Knallgasgebläses geschmolzen wird; in Kugeln ist es halbgeschmeidig, in Splittern pulverisirbar; in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Eisenoxydul, FeO, bildet sich, wenn Wasserdämpfe über glühendes Eisen geleitet werden, oder wenn man Eisen in verdünnten Säuren auflöst; es ist schwarz, metallglänzend, spröde, magnetisch; als Hydrat (durch Präcipitation erhalten) ist es weiss, durch Kochen bei Abschluss der Luft verliert es das Hydratwasser und wird schwarz, zieht an der Luft schnell Sauerstoff an, wird grün (Hydrat von Oxydoxydul) und endlich braun (Oxyd).

Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen grün, schmecken zusammenziehend, dintenartig, oxydiren sich an der Luft höher; die im Wasser löslichen Salze werden beim Glühen an der Luft zersetzt; die Lösungen der neutralen Salze röthen Lackmus.

Sie absorbiren Stickstoffoxydgas und werden dadurch schwarz gefärbt; durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz; mit Kaliumeisencyanür geben sie einen weissen, sich allmählig grün und endlich blau färbenden, Niederschlag; durch ätzende und kohlensaure Alkalien werden weisse, permanente Fällungen erzeugt, die sich an der Luft allmählig grün und braun färben; Ammoniaksalze verhindern

die vollständige Ausfällung des Eisenoxyduls; Galläpfelaufguss und kohlens. Baryt zersetzen die Salze des Oxyduls nicht. Vor dem Löthrohre geben die Oxydulsalze mit Borax oder Phosphorsalz in der innern Flamme grüne, in der äussern braunrothe Perlen, letztre Färbung verschwindet beim Erkalten wieder; durch Soda werden sie zu einem grauen Metallpulver reducirt.

Eisenoxyd, Fe_2O_3, wird durch Zusammenschmelzen von schwefels. Eisenoxydul mit Salpeter und Auslaugen der erkalteten Masse, auch als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen; durch Calciniren von schwefels. Eisenoxydul mit Kochsalz erhält man das Eisenoxyd in kleinen Rhomboëdern, wie auch das natürliche als *Eisenglanz* vorkommt; künstliches und natürliches Oxyd kann lichtbraunroth bis schwarz sein, es ist äusserst hart, nicht magnetisch, unschmelzbar, feuerbeständig; sein Hydrat ($\dot{H}_3\dddot{F}e_2$), natürlich *Brauneisenstein*, erhält man alkalifrei nur durch allmählige Oxydation des Oxyduls oder durch Fällung reinen Eisenchlorürs mit doppeltkohlensauren Alkalien; das natürliche krystallisirt in Würfeln, ist gelbbräunlich, in Säuren leicht löslich, zeigt beim Erhitzen bis zu einer bestimmten Temperatur eine Feuererscheinung wie Zirkonerde, und ist dann in Säuren sehr schwer löslich.

Seine Salze sind röthlichgelb oder braunroth, einige auch schmutzig weiss, von sehr herbem Geschmacke; die neutralen, in Wasser löslichen Eisenoxydsalze röthen Lackmus, und werden durch Glühen zersetzt.

Kocht man ihre sehr verdünnten Lösungen, so scheidet sich ein basisches Salz aus, ein saures bleibt aufgelöst; durch Zinnchlorür oder Zink werden sie in Oxydulsalze verwandelt, ebenso durch Schwefelwasserstoff, welches eine weisse Trübung (Schwefel) hervorbringt; durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak werden sie schwarz, durch Kaliumeisencyanür blau gefällt; mit sämmtlichen Alkalien geben sie gelbbraune, permanente Niederschläge, die immer etwas Alkali oder Säure zurückhalten; alle nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindern ihre Fällung durch Alkalien; kohlensaurer Baryt schlägt aus ihren Lösungen Eisenoxyd nieder; Galläpfelsolution bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag. Vor dem Löthrohre verhalten sie sich wie die Oxydulsalze.

Das Eisenoxyd kann sich auch mit andern Basen und mit seinem eignen Oxydul verbinden; mit dem letztern verbunden kommt es in der Natur in Oktaëdern krystallisirt als *Magneteisenstein* vor; der *Hammerschlag* ist eine ähnliche Verbindung.

Eisensäure, FeO_3, ist im isolirten Zustande noch nicht dargestellt; man kennt sie nur aus ihren Verbindungen mit Basen, namentlich mit dem Kali; dieses Salz wird entweder durch Glühen von Eisenfeilspähnen und der doppelten Menge Salpeters gewonnen, oder durch Leiten von Chlorgas in ein Gemeng von Eisenoxydhydrat und starker Kalilauge. Die Lösung dieses Salzes ist roth, zersetzt sich aber bei stärkerer Verdünnung, beim Erhitzen und bei Zusatz von Säuren unter Sauerstoffentwicklung; Ammoniaksalze und andere anorganische und organische, Sauerstoff aufnehmende Körper zersetzen das Salz unter Abscheidung von Eisenoxyd sehr schnell. Mit alkalischen Erden lässt sich die Eisensäure auch verbinden, und bildet damit rothe unlösliche Salze.

Verbindungen mit andern Elementen.

Kohlenstoffeisen. Man kennt nur 2 Verbindungen von Kohlenstoff mit Eisen, in welchen beide Elemente in einem bestimmten atomistischen Verhältnisse zu einander stehen; glüht man nämlich Kaliumeisencyanür ($2\,KC_2N + Fe\,C_2N$), so entweicht der Stickstoff und neben Cyankalium bleibt ein Kohlenstoffeisen zurück, welches aus 1 At. Eisen und 2 At. Kohlenstoff besteht; durch Glühen von Berlinerblau (Eisencyanürcyanid) bildet sich eine Verbindung von 2 At. Eisen mit 3 At. Kohlenstoff. Beide Körper stellen schwarze, lockre Pulver dar, die an der Luft bei gelindem Erhitzen wie Schwamm verglimmen. Das Eisen hat übrigens eine solche Verwandtschaft zu Kohlenstoff, das es diesem gleichsam als Lösungsmittel dienen kann; trägt man nämlich in schmelzendes Gusseisen Kohle ein, so wird noch eine beträchtliche Menge davon aufgenommen, die überschüssige scheidet sich aber bei langsamen Erkalten in graphitähnlichen Massen wieder aus.

Das oben erwähnte Roheisen ist spröder, härter und leichtflüssiger als Stabeisen, spec. Gew. 7,25, rostet nicht leicht und wird in der Rothglühhitze nicht von Schwefel angegriffen. Lässt man Roheisen langsam erkalten, so scheidet sich aller Kohlenstoff fast vollständig als Graphit aus, und bildet das sogenannte *graue Roheisen*, ein Gemeng von fast reinem Eisen mit Graphit, der beim Auflösen des Eisens in Salzsäure ungelöst bleibt. Lässt man dagegen das Roheisen sehr schnell erkalten, so bleibt aller Kohlenstoff mit dem Eisen chemisch verbunden, es bildet sich das *weisse Roheisen*, *kry-*

stallisirte Kohleneisen, Spiegeleisen, = Fe_3C. Dieses ist spröde und äusserst hart, spec. Gew. = 7,6; es löst sich in Salzsäure so auf, dass es keinen Graphit hinterlässt.

Von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Roheisen unter Entwicklung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und einem sich zu ölartigen Tropfen condensirenden Dampfe aufgelöst, zurück bleibt eine äusserst poröse, schwarze, leicht entzündliche Masse. Je nach der Farbe des Gusseisens unterscheidet man weisses, graues und schwarzes; im schwarzen fand man 6,7% Kohlenstoff. Die beiden andern Arten enthalten weniger. Weisses Roheisen ritzt Glas.

Der Stahl ist ein Kohlenstoffeisen, welches zwischen Stabeisen und Gusseisen mitten inne steht. Er kann sich zufällig bilden, wenn Roheisen (vorzüglich manganhaltiges) nicht hinlänglich gefrischt wird, um Stabeisen zu bilden *(natürlicher Stahl, Frischstahl, Rohstahl).* Gewöhnlich bereitet man aber Stahl dadurch, dass man Stabeisen mit Kohlenstoff tränkt; diess geschieht auf verschiedene Weise; man glüht gutes (manganhaltiges) Eisen mit Kohlenpulver mehrere Tage hindurch, ohne dass das Eisen zum Schmelzen kommt *(Brennstahl, Cementstahl);* oder man lässt über erhitztes Eisen einen Strom von ölbildendem Gas streichen, und glüht das Eisen alsdann noch einige Zeit für sich; um den Kohlenstoff gleichförmig in der ganzen Eisenmasse zu vertheilen, schmilzt man den Brennstahl mit $\frac{1}{30}$ Kohle und mit $\frac{1}{20}$ Glaspulver *(Gussstahl).* Geschmeidiges Eisen kann sehr schnell in Stahl verwandelt werden, wenn man sehr dünne Platten ins Glühen bringt, Pulver von Kaliumeisencyanür darauf streut, und dann wieder für sich glüht. In den besten Stahlsorten findet man Mangan, oft auch etwas Silicium.

Um ihm gute Eigenschaften zu geben, hat man ihm höchst geringe Mengen von Silicium, Aluminium, Rhodium, Chrom, Arsen oder Silber zugesetzt.

Der Stahl ist von weissrer Farbe als das Eisen, grössrer Härte und Elasticität, spec. Gew. 7,79 bis 7,9; hält den Magnetismus sehr fest, schmilzt schwerer als Gusseisen, leichter als Stabeisen, und rostet weit weniger als das letztre. Guter Stahl enthält 1,0 bis 1,2% Kohlenstoff.

Eisenchlorür, FeCl; leitet man über glühenden Eisendraht trocknes Chlorwasserstoffgas, so erhält man es in weissen, atlasglänzenden Blättchen oder Würfeln, schmelzbar, sublimirbar, an der Luft sich zersetzend; durch Auflösen von

Eisen in wässriger Salzsäure erhält man es beim Abdampfen krystallisirt mit 4 At. Wasser in geraden rhombischen Säulen, Tafeln oder Oktaëdern; diese sind von bläulich grüner Farbe, zerfliesslich, oxydiren sich an der Luft.

Eisenchlorid, Fe_2Cl_3, wird wasserfrei erhalten, wenn trocknes Chlorgas über erhitztes Eisen geleitet wird, bildet braune, schwach metallglänzende Tafeln; durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure, gelindes Abdampfen und Abkühlen kann man die wasserhaltige Verbindung darstellen; es krystallisirt in rothen, durchsichtigen Tafeln mit 12 At. Wasser, ist sehr zerfliesslich, löst sich auch in Aether, welche Lösung am Sonnenlichte farblos, im Dunkeln wieder gelb wird; beim Erhitzen wird das Eisenchlorid zersetzt. Ueber Schwefelsäure gebracht, zerfliesst der Körper, giebt Wasser ab und krystallisirt dann mit 5 At. Wasser. Es geht mehrere Verbindungen mit Eisenoxyd ein; mit Salmiak krystallisirt es fast in jedem Verhältnisse zusammen; bei Ueberschuss von Eisenchlorid krystallisirt $2\,H_4NCl + Fe_2Cl_3 + 2\,\dot{H}$; ebenso entsteht die Kaliumverbindung $= 2\,KCl + Fe_2Cl_3 + 2\,\dot{H}$.

Eisenbromür, FeBr, durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente darzustellen; wasserfrei ist es krystallinisch hellgelb, mit Wasser bildet es grünliche, zerfliessliche Krystalle.

Eisenbromid, Fe_2Br_3; werden Bromdämpfe über erhitztes Eisen geleitet, so erhält man es in dunkelrothen Krystallen sublimirt, ist zerfliesslich.

Eisenjodür, FeJ. Eisen und Iod verbinden sich unter Wärmeentwicklung zu einer braunen, schmelzbaren und sublimirbaren Masse; mit Wasser bildet es grüne Tafeln.

Eisenjodid, Fe_2I_3, wird wie das Chlorid dargestellt, und hat diesem sehr ähnliche Eigenschaften.

Schwefeleisen. Schwefel verbindet sich mit Eisen in 5 Verhältnissen, zwei derselben (Fe_8S und Fe_2S) sind nur Kunstproducte.

Einfach-Schwefeleisen, FeS, findet sich im Mineralreiche meist in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, künstlich wird es durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente oder durch Fällung von essigs. Eisenoxydul mit Schwefelwasserstoff dargestellt; im erstern Falle ist es graugelblich, etwas metallglänzend, magnetisch, im letztern ein schwarzes Pulver, welches sich leicht an der Luft oxydirt; zersetzt sich durch Glühen in verschlossenen Gefässen nicht.

Anderthalb-Schwefeleisen, Fe_2S_3, findet sich in der Natur nie isolirt, immer mit andern Schwefelmetallen verbunden, z. B. im *Kupferkies* ($Cu_2S + F_2S_3$); wird künstlich erhalten, wenn über erhitztes Eisenoxyd Schwefelwasserstoff geleitet wird; schwarz, nicht magnetisch, verliert beim Glühen $^2/_9$ seines Schwefels; trocken ist es luftbeständig, feucht oxydirt es sich leicht, löst sich in verdünnten Säuren unter Zurückhaltung von Schwefel.

Doppelt-Schwefeleisen, FeS_2, findet sich in der Natur sehr häufig als *Schwefelkies*, künstlich durch gelindes Erhitzen von 2 Th. einfach Schwefeleisen und 1 Th. Schwefel erhalten; Schwefelkies krystallisirt entweder in Würfeln oder in geraden rhombischen Säulen *(Speerkies)*, messinggelb; die künstliche Verbindung ist gelbgrau, pulvrig, nicht magnetisch, wird von Säuren nicht angegriffen, ausser von Königswasser; zersetzt sich beim Glühen in eine Verbindung von 7 At. Eisen und 8 At. Schwefel ($6\,FeS + FeS_2$ oder $5\,FeS + 2\,Fe_2S_3$), welche in der Natur als *Magnetkies*, *Leberkies*, vorkommt; dieser krystallisirt in sechsseitigen Säulen, ist metallglänzend, gelb bis roth, magnetisch; künstlich erzeugt sich diese Verbindung fast immer bei der unmittelbaren Vereinigung von Schwefel mit Eisen, ist aber dann von schwarzgrauer Farbe.

Eisensulphid, FeS_3, kennt man, gleich der Eisensäure, nicht im isolirten Zustande; man erhält es, mit Schwefelkalium verbunden, wenn Schwefelwasserstoff in eine Lösung von eisensaurem Kali geleitet wird; die concentrirte Lösung ist schwarz, die verdünnte dunkelgrün, beim Erhitzen wird diese braun, beim Erkalten aber wieder grün.

Phosphoreisen. Beide Elemente scheinen sich in mehrern Verhältnissen mit einander verbinden zu können; das Phosphoreisen ist weisser als Stahl, äusserst hart und spröd.

Arseneisen, $FeAs_2$, findet sich in der Natur theils isolirt *(weicher Giftkies)*, theils mit doppelt Schwefeleisen verbunden *(Arsenikkies)*; wird durch unmittelbare Vereinigung von Eisen und Arsen erhalten; ist eine spröde, bläulich weisse, metallglänzende Masse.

Salze.

Kohlensaures Eisenoxydul, $\dot{F}e\ddot{C}$, kommt ausser im *Eisenspath* in Rhomboëdern und im *Junckerit* in rhombischen Säulen, auch in einigen Mineralwässern durch Kohlensäure aufgelöst vor; das durch Präcipitation erhaltene ist

weiss, wird an der Luft grün und braun, und verliert seine Kohlensäure.

Schwefelsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dddot{S}$, kommt als Product neuerer Bildung in der Natur vor. Gerösteten Schwefelkies oder ungerösteten Speerkies lässt man an der Luft verwittern, begiesst die Masse wiederholt mit Wasser, und sammelt die ablaufenden Flüssigkeiten, fällt daraus durch metallisches Eisen das Kupfer, und lässt das Eisensalz krystallisiren; reiner erhält man es durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Schiefe rhombische Prismen, mit 7 At. Wasser verbunden, bläulich grün, an der Luft verwitternd, schmilzt beim Erhitzen und zerfällt zu weissem Pulver; bei Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt, bildet sich Oxyd, durch Glühen wird die Schwefelsäure ausgetrieben. Lässt man den Eisenvitriol bei 80° krystallisiren, so bildet er mit 4 At. Wasser gerade rhombische Prismen.

Schwefels. Eisenoxyd, neutrales, $\ddot{Fe}\dddot{S}_3$; findet sich natürlich in Chili als *Coquimbit* mit 9 At. Wasser vor, wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure erhalten, ist ein weisses Pulver, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, verbindet sich mit schwefels. Kali zu einer dem Alaun isomorphen, bald farblosen, bald violetten Verbindung, $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Fe}\dddot{S}_3 + 24$ Aq. Die Schwefelsäure verbindet sich mit Eisenoxyd noch in folgenden Verhältnissen; $\ddot{Fe}\ddot{S}_2$, $\ddot{Fe}\ddot{S}$ und $\ddot{Fe}_2\dddot{S}$; in der Natur finden sich solche basische Salze in blättriger Form $= \ddot{Fe}_2\dddot{S}_5 + 18\,\dot{H}$ und in strahliger $= \ddot{Fe}\ddot{S}_2 + 21\,\dot{H}$, als *Vitriolocker* $= \ddot{Fe}_2\dddot{S} + 6\,\dot{H}$, als *Apatelit* $= 2\,\ddot{Fe}\dddot{S}_3 + \ddot{Fe}_2\dot{H}_3$ und im *Gelbeisenerz* $= 4\,\ddot{Fe}\ddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + 9\,\dot{H}$ oder $4\,\ddot{Fe}\ddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 9\,\dot{H}$; durch Kochen einer verdünnten Auflösung von schwefels. Eisenoxyd fällt $2\,(\ddot{Fe}_3\dddot{S}) + 4\,\dot{H}$ nieder.

Phosphorsaures Eisenoxydul, weisses, unlösliches Pulver, welches an der Luft blau wird, kommt in der Natur vor als *Blaueisenerz* oder *Vivianit* $+ \dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}} + 6\,\dot{H}$, als *Anglarit* $= \dot{Fe}_4\ddot{\dot{P}} + 4\,\dot{H}$, als *Mullicit* $\dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}} + 8\,\dot{H}$; ferner findet sich die Phosphorsäure noch an Eisenoxydul gebunden

im *Eisenapatit* $FeFl + 3 \left\{ \begin{matrix} \dot{Fe}_3 \\ \dot{Mn}_3 \end{matrix} \right\} \dddot{P}$, im *Triphyllin* $= 6 \left\{ \begin{matrix} \dot{Fe}_3 \\ \dot{Mn}_3 \end{matrix} \right\} \dddot{P} + \dot{Li}_3 \dddot{P}$, im *Triplit* $= \dot{Fe}_4 \dddot{P} + \dot{Mn}_4 \dddot{P}$, im *Hetepozit* oder *Heterosit* $= 2\,\dot{Fe}_5 \dddot{P}_2 + \dot{Mn}_5 \dddot{P}_2 + 5\,\dot{H}$ und im *Huraulit* $= 3\,\dot{Mn}_5 \dddot{P}_2 + \dot{Fe}_5 \dddot{P}_2 + 30\,\dot{H}$.

An Eisenoxyd gebunden findet sich die Phosphorsäure im *Grüneisenstein* $= 2\,\ddot{\dot{F}}e \dddot{P} + 5\,\dot{H}$ und im *Delvauxit* $= \ddot{\dot{F}}e_2 \dddot{P} + 24\,\dot{H}$.

Arsensaures Eisenoxydul findet sich mit arsensaurem Eisenoxyd verbunden im *Skorodit* $= \dot{Fe}_2 \dddot{As} + 2\,\ddot{\dot{F}}e \dddot{As} + 12\,\dot{H}$ und im *Würfelerz* $= 2\,\dot{Fe}_3 \dddot{As} + \ddot{\dot{F}}e_3 \dddot{As}_2 + 18\,\dot{H}$.

Arsensaures Eisenoxyd basisch als *Eisensinter* $= \ddot{\dot{F}}e_2 \dddot{As} + 12\,\dot{H}$.

Kieselsäure geht auch mit Eisenoxydul mehrere Verbindungen ein, die sich theils künstlich beim Verhütten eisenhaltiger Erze erzeugen, theils in der Natur gebildet vorkommen, z. B. der *Chlorophäit* $= \dot{Fe}_3 \ddot{Si}_2$, *Sideroschilolith* $= \dot{Fe}_6 \ddot{Si} + 2\,\dot{H}$, *Fayalit* $= \dot{Fe}_3 \ddot{Si}$, *Knebelit* $= \dot{Fe}_3 \ddot{Si} + \dot{Mn}_3 \ddot{Si}$, *Krokydolith* $= (\dot{Na}, \dot{Mg})_3 \ddot{Si}_4 + 3\,\dot{Fe}_3 \ddot{Si}_2 + x\,\dot{H}$, *Isopyr* $= 2\,(\dot{Ca}, \dot{Fe})\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}_2$, *Stilpnomelan* $= 2\,\dot{Fe}_3 \ddot{Si}_2 + \ddot{Al}\ddot{Si}_2 + 6\,\dot{H}$, *Karpholit* $= (\dot{Mn}, \dot{Fe})_3 \ddot{Si} + 3\,\ddot{Al}\ddot{Si} + 6\,\dot{H}$, *Pyrosmalith* $= (Fe_2Cl_3 + \ddot{\dot{F}}e\dot{H}_6) + (4\,\dot{Fe}_3 \ddot{Si}_2 + \dot{Mn}_3 \ddot{Si}_2)$.

Kieselsaures Eisenoxyd findet man in der Natur, ausser als neutrales Salz im *Anthosiderit* $= \ddot{\dot{F}}e \ddot{Si}_3$, in folgenden Verhältnissen: $\ddot{\dot{F}}e\ddot{Si}$, $\ddot{\dot{F}}e_2 \ddot{Si}$ und $\ddot{\dot{F}}e_4 \ddot{Si}$, z. B. im *Nontronit* $= \ddot{\dot{F}}e \ddot{Si}_2 + 6\,\dot{H}$, *Hisingerit* oder *Traulith* $= \ddot{\dot{F}}e \ddot{Si} + 3\,\dot{H}$, *Bol* $= (\ddot{Al}\ddot{\dot{F}}e)_2 \ddot{Si}_3 + 9\,\dot{H}$; *Eisensteinmark* $= (\ddot{Al}\ddot{\dot{F}}e)_2 \ddot{Si} + 6\,\dot{H}$, *Plinthit* $= (\ddot{Al}\ddot{\dot{F}}e)\ddot{Si} + 3\,\dot{H}$, *Gelberde* $= (\ddot{Al}, \ddot{\dot{F}}e)\ddot{Si} + 2\,\dot{H}$, *Rhodalith* $= (\ddot{Al}, \ddot{\dot{F}}e)\ddot{Si}_4 + 9\,\dot{H}$,

Wehrlit = $(\dot{C}a, \dot{F}e)_3\ddot{S}i + 3\,\ddot{F}e\ddot{S}i$, *Lievrit* = $3\,(\dot{F}e, \dot{C}a, \dot{M}n)_3\ddot{S}i + \ddot{F}e_2\ddot{S}i$; *Pinguit* = $\dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{F}e_2\ddot{S}i_3 + 15\,\dot{H}$, *Lepidomelan* = $(\dot{F}e, \dot{K})_3\ddot{S}i + 3\,(\ddot{A}l, \ddot{F}e)\ddot{S}i$, *Hisingerit* (v. Riddarhyttan) = $\dot{F}e\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i + 6\,\dot{H}$; *Achmit* $\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i_2$ (?).

Kobalt. Co. Nickel. Ni.

Beide Metalle finden sich in der Natur nicht selten vor, meist mit Schwefel und Arsen verbunden. Beide erhält man am besten aus ihren Oxyden durch Reduction derselben mittels Kohle oder Wasserstoff oder auch durch Glühen ihrer sauerkleesauren Salze. Das Kobalt ist weissgrau, spröde, nur schwach magnetisch, spec. Gew. 8,5 bis 8,7, spec. Wärme = 0,10696; das Nickel ist silberweiss, dehnbar, stark magnetisch, spec. Gew. 8,82 bis 8,93, spec. Wärme = 0,10863; beide Metalle sind hart, strengflüssig, feuerbeständig, werden an der Luft nicht verändert, laufen beim Erhitzen wie Stahl an, und entzünden sich in der Weissglühhitze.

Oxyde.

Kobaltoxyd, CoO. Nickeloxyd, NiO. Beide Oxyde werden durch Glühen ihrer kohlensauren Salze bei Ausschluss der Luft erhalten. Das Kobaltoxyd ist graugrün, das Nickeloxyd dunkelaschgrau, beide sind unschmelzbar und bilden mit 1 At. Wasser Hydrate, die durch Kochen der aus den Salzen durch Alkalien erhaltenen Präcipitate gewonnen werden; das Kobaltoxydhydrat, $\dot{H}\dot{C}o$, ist ein rosenrothes, krystallinisches Pulver, luftbeständig; das Nickeloxydhydrat, $\dot{H}\dot{N}i$, apfelgrün; beide verbinden sich mit Säuren, so wie auch mit stärkern Basen.

Die neutralen in Wasser löslichen Salze des Nickeloxyds und Kobaltoxyds röthen Lackmus, und werden durch Glühen zersetzt, ausser den schwefelsauren Salzen. Die krystallisirten Kobaltsalze sind pfirsichblüthroth, werden beim Entwässern meist blau, und schmecken adstringirend; die entsprechenden Nickelsalze sind grün, trocken blass grünlichgrau, von süsslich metallischem Geschmacke.

Durch Schwefelwasserstoff werden beider Oxyde Salze nicht gefällt,

durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz; durch Kaliumeisencyanür die des Kobalts grün, die des Nickels weiss, mit einem Stich ins Grüne. Aetzkali giebt aus den Lösungen der Kobaltsalze einen mohnblauen, permanenten Niederschlag, der auf dem Filter grün, durch Kochen schmutzig blassroth wird; aus denen der Nickelsalze einen apfelgrünen, permanenten Niederschlag; Aetzammoniak schlägt das Kobaltoxyd blau, das Nickeloxyd grün nieder, beide Präcipitate sind im Ueberschuss auflöslich, das Kobaltoxyd mit grüner Farbe, die an der Luft braun wird, das Nickeloxyd dagegen mit schön lasurblauer Farbe; bei Ueberschuss von Säure oder Gegenwart eines Ammoniaksalzes kommen beide Niederschläge gar nicht zum Vorschein; durch fixe kohlensaure Alkalien werden aus Kobaltlösungen permanente rothe, durch Kochen blau werdende Niederschläge hervorgebracht; aus Nickellösungen apfelgrüne permanente; kohlensaures Ammoniak schlägt Kobaltoxyd roth, das Nickeloxyd grün nieder, übrigens verhält sich das kohlensaure Ammoniak gleich dem Aetzammoniak. Vor dem Löthrohre auf der Kohle werden beider Oxyde Salze von Soda zu grauen, magnetischen Metallpulvern reducirt. Borax und Phosphorsalz geben mit beiden Oxyden vor dem Löthrohre gefärbte Gläser, mit Kobalt blaue, mit Nickel gelbrothe.

Zur Trennung beider Oxyde hat man 3 Methoden: a) die Oxyde werden in Aetzammoniak gelöst, mit luftfreiem Wasser verdünnt; Aetzkali fällt daraus Nickeloxyd, während Kobaltoxyd in Lösung bleibt; b) die mit Aetzkali gefällten und ausgewaschenen Oxyde werden mit Wasser angerührt und Chlor hineingeleitet, Kobaltsesquioxyd scheidet sich aus, Chlornickel bleibt in Lösung ($2\,CoO + NiO + Cl = NiCl + Co_2O_3$); c) die Hydrate der Oxyde werden durch Oxalsäure in oxalsaure Salze verwandelt, die überschüssige Säure mit Wasser entfernt, und jene in Aetzammoniak gelöst, bei dessen Verdunstung oxalsaures Nickeloxyd sich abscheidet, das Kobaltsalz aber in Lösung bleibt.

Sesquioxyde, Co_2O_3, Ni_2O_3. Beide finden sich schon gebildet in der Natur vor, werden durch Schmelzen ihrer salpeters. Salze oder durch Behandlung ihrer Oxyde mit unterchlorigs. Natron erhalten. Sie sind von schwarzer Farbe, geben beim Glühen Sauerstoff aus, lösen sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Ammoniak unter Entbindung von Stickstoff auf; mit Wasser bilden sie schwarze Hydrate $= \dot{H}\ddot{C}o$ und $\dot{H}\ddot{N}i$. Das Kobaltsesquioxyd bildet mit den meisten Säuren Salze, die sich jedoch sehr bald in der Wärme und am Lichte zersetzen; am besten besteht die Lösung in

Essigsäure, die von intensiv dunkelbrauner Farbe ist. Die Salze des Sesquioxyds sind braun; häufig bildet dasselbe aber mit dem Oxyd basische Doppelsalze von grüner Farbe. Das Kobaltsesquioxyd mit Aetzkali geschmolzen, krystallisirt in quadratischen Tafeln, es bildet ein Hydrat, $\dddot{C}o\dot{H}_3$, welches sich in Essigsäure ohne Zerzetzung mit brauner Farbe auflöst.

In der Natur kommt das Kobaltsesquioxyd als sogenannte *Kobaltschwärze* und mit Manganoxyd verbunden vor als *Erdkobalt* $\dddot{M}n\dddot{C}o + 3\dot{H}$.

Die Verbindungen dieser Elemente mit 2 At. Sauerstoff sind noch problematisch.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorkobalt, CoCl, granatrothe, wasserhaltige, luftbeständige Krystalle, die wässrige Lösung ist roth, wird beim Eindampfen blau, und bildet blaue, wasserfreie Krystalle; die wasserhaltige Verbindung wird beim Erhitzen zum Theil in Oxyd und Salzsäure zersetzt, zum Theil sublimirt sich das blaue Chlorid, welches beim Erkalten wieder roth wird.

Chlornickel, NiCl, wird durch unmittelbare Vereinigung seiner Elemente gewonnen, bildet glänzende Krystallschuppen von goldblassgelber Farbe; mit Wasser krystallisirt es in smaragdgrünen Säulen, die an der Luft zerfliessen; dieselben schmelzen beim Erhitzen, werden gelb, und sublimiren sich unzersetzt.

Schwefelmetalle. Kobalt und Nickel verbinden sich beim Erhitzen mit Schwefel unter Feuererscheinung; es können mehrere Verbindungen dargestellt werden, nämlich CoS, Co_2S_3, CoS_2, NiS und NiS_2. In der Natur finden sich *Kobaltkies* = Co_2S_3, Kobaltglanz $CoS_2 + CoAs_2$; *Nickelglanz* = $NiS_2 + NiAs_2$, und *Nickelspiessglanzerz* $NiS_2 + CoSb_2$, *Nickelwismuthglanz* = $\acute{B}i + \dddot{N}i$.

Arsenmetalle. Arsenkobalt, $CoAs_2$, findet sich in der Natur als *Speisskobalt* in Oktaëdern und Würfeln; es ist zinnweis, metallglänzend; im *Glanzkobalt* mit doppelt Schwefelarsen verbunden. Das natürlich vorkommende *Kupfernickel*, NiAs, ist metallglänzend, gelbröthlich, das Arsennickel, $NiAs_2$, weiss, giebt beim Glühen Arsen aus: in der *Kobaltspeise* der Blaufarbenwerke hat man oft blass-

röthliche quadratische Oktaëder gefunden, die aus $Ni_2 As_3$ bestanden. Fossil findet sich noch *Plakodin* = $Ni_4 As_2$.

Salze.

Kohlensaures Kobaltoxyd ist im neutralen Zustande unbekannt; aus den Lösungen der Kobaltsalze wird durch kohlens. Alkalien ein blassrothes Pulver gefällt, $\dot{Co}\dot{H} + 2\,\dot{Co}_2\ddot{C} + 3\,\dot{H}$. Eben so verhält sich Nickeloxyd zu Kohlensäure.

Die salpetersauren Salze des Nickeloxyds und Kobaltoxyds krystallisiren mit Wasser verbunden, und sind zerfliesslich.

Schwefelsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\dddot{S}$, durch Auflösen von Kobaltoxyd in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 At. Wasser in schiefen rhombischen Prismen, von rother Farbe, die an der Luft verwittern, über 20° krystallisirt es mit 6 At. Wasser; es ist geneigt, sich mit schwefelsauren Alkalien und 6 At. Wasser zu verbinden. Diesem ganz gleich verhält sich schwefelsaures Nickeloxyd.

Arsenigsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}_2\dddot{As}$, findet sich in der Natur als *Kobaltbeschlag*, von rother Farbe, nicht krystallinisch; durch Glühen wird arsenige Säure ausgetrieben.

Arsensaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}_3\,\ddot{\dddot{As}}$, kommt mit 6 At. Wasser verbunden als *Kobaltblüthe* vor, bildet rothe nadel- oder haarförmige Krystalle.

Arsensaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}_3\,\ddot{\dddot{As}}$, findet sich im Mineralreiche als *Nickelocker* oder *Nickelblüthe* mit 9 At. Wasser verbunden; bildet apfelgrüne, derbe Massen.

Mit kieselsauren Salzen schmilzt das Kobaltoxyd zu blauen Glasmassen, *Smalte*, zusammen.

Uranium. U.

Dieses Metall findet sich ziemlich selten; man gewinnt es, indem man grünes Uranchlorür mit Kalium reducirt; es bildet ein schwarzes Pulver; trocken verbrennt es schon bei gelindem Erwärmen an der Luft mit lebhaftem Glanze; unter

Wasser oxydirt es sich nicht; in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf.

Oxyde.

Uranhypoxyd (U_4O_3 ?), ein sehr problematischer Körper, durch Reduction grünen Uranchlorürs mittelst Wasserstoff erhalten; der Rückstand (Uransubchlorür) wird in Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag ist braun und oxydirt sich an der Luft sehr schnell höher.

Uranoxydul, UO, welches bisher für Uranmetall gehalten wurde, wird durch Glühen des Oxyd-Oxyduls in Wasserstoff, aus Chlorurankalium und Wasserstoff, durch Glühen eines Gemenges von salzsaurem Uranoxyd, Salmiak und Kochsalz oder durch Erhitzen des oxalsauren Uranoxyds in Wasserstoff erhalten; es bildet nach starkem Glühen kleine oktaëdrische Krystalle, ist stark metallglänzend, schwarzgrau, braunroth durchscheinend; durch geringes Erhitzen aus dem oxalsauren Salze erhalten ist es amorph, schwarz, selbstentzündlich; durch Präcipitation aus dem Chlorür mittelst Ammoniak als Hydrat, $\dot{U}\dot{H}$, gewonnen ist es dunkelbraun; dieses ist in Säuren leicht löslich; das geglühte dagegen durchaus unlöslich. In Alkalien, ätzenden wie kohlensauren, ist das Hydrat unlöslich.

Das diesem Oxyd entsprechende Chlorür wird erhalten, wenn man Uranoxyd oder Oxyd-Oxydul mit Rus glüht und Chlorgas darüber leitet, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, während sich grünes, krystallinisches Uranchlorür sublimirt. Mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und Uranoxydul.

Uranoxyd, *Uransäure*, U_2O_3, wird rein durch Oxydation des mit Ammoniak gefällten Oxyduls oder des durch Sonnenlicht aus dem oxalsauren Oxyd gefällten Oxyd-Oxyduls an der Luft erhalten, oder durch Erhitzen des salpetersauren Uranoxyduls und Auslaugen mit Wasser; das Hydrat, $\ddot{U}\dot{H}_2$, welches in der Natur als *Uranocker* vorkommt, ist gelb, röthet Lackmus, färbt Hämatoxylin (Farbstoff des Campescheholzes) blau; bei 100° verliert es die Hälfte seines Wassers; bis gegen 300° erhitzt, verliert es alles Wasser und verwandelt sich in ein ziegelrothes Pulver, über 300° wird es unter Abgabe von $\frac{1}{9}$ seines Sauerstoffgehalts in das dunkelgrüne Oxyd-Oxydul verwandelt. In Säuren ist es leicht löslich, hat grosse Geneigtheit sich mit Basen zu verbinden,

so dass es aus seinen Lösungen durch Alkalien stets als uransaures Salz gefällt wird; die uransauren Salze sind eigelb oder dunkelorange, in Wasser sämmtlich unauflöslich, lassen sich stark glühen, ohne Sauerstoff abzugeben.

Mit Säuren bildet es citronengelbe Salze, die auf 1 At. Oxyd nur 1 At. Säure enthalten und mit andern Salzen leicht Doppelsalze bilden; die in Wasser löslichen Salze schmecken adstringirend, röthen Lackmus, werden durch Glühen zersetzt.

Gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür verhalten sich ihre Lösungen, wie die der Oxydulsalze; ätzende Alkalien geben daraus gelbe permanente, kohlensaure dagegen im Ueberschuss lösliche Niederschläge. Vor dem Löthrohre zeigen sie sich gleich den Oxydulsalzen.

Uranchlorid hat noch nicht dargestellt werden können; übergiesst man Uranoxyd mit Salzsäure, so bildet sich Uranoxychlorid ($U_2 U_3 + 2 U_2 O_3$).

In der Natur findet sich das Uranoxyd an Phosphorsäure gebunden und mit basisch phosphorsaurem Kalk verbunden im *Uranit*, mit basisch phosphorsaurem Kupferoxyd verbunden im *Chalkolith* oder *Uranglimmer*, und endlich an Schwefelsäure gebunden im *Johannit*.

Uranoxyd-Oxydul, $UO + U_2 O_3$, früher Uranoxydul genannt, findet sich natürlich als *Uranpecherz* oder *Pechblende*, wird durch Glühen des Oxyds erhalten, ist dunkelgrün, fast schwarz, unschmelzbar, feuerbeständig, in Säuren schwer löslich, bildet mit Wasser ein graugrünes Hydrat, welches in Säuren sich sehr leicht auflöst und sich sehr schnell an der Luft höher oxydirt.

Zink. Zn. Kadmium. Cd.

Das Kadmium findet sich nur in geringen Quantitäten in einigen Zinkerzen; das Zink kommt aber an Schwefel gebunden in der *Zinkblende* oder als kohlensaures oder kieselsaures Salz im *Galmei* vor. Die geröstete Zinkblende oder der gepochte Galmei werden mit Kohle gemengt, in grossen conischen Tiegeln oder gusseisernen Cylindern erhitzt, und die sich entwickelnden Zinkdämpfe in Wasser oder Vorlagen geleitet, in denen sie sich condensiren. Ist das Zink kadmiumhaltig, so wird das zuerst überdestillirende Kadmium besonders aufgefangen. Das metallische Zink wird

durch nochmalige Destillation mit etwas Schwefel rein erhalten; von Arsenik, wenn es solchen enthält, wird es durch Schmelzen mit Salpeter gereinigt.

Das Zink ist bläulichgrauweiss, von strahlig blättrigem Gefüge (Grundform vierseitige Säule), stark metallglänzend, spec. Gew. 6,8 bis 7,2, wenig biegsam, spec. Wärme = 0,09555, bei + 120 bis 150° ist es so dehnbar, dass es sich in Drähte ziehen lässt; über 200° wird es dagegen so spröd, dass es leicht pulverisirbar ist; schmilzt über 400° und verflüchtigt sich in schwacher Weissglühhitze, überzieht sich an der Luft mit einem grauen Häutchen; an der Luft bis 500° erhitzt, entzündet es sich, und verbrennt mit blendender, bläulichweisser Flamme; in sehr fein vertheiltem Zustande zersetzt es das Wasser, so wie auch in compactem bei höherer Temperatur; mit ätzenden Alkalien geschmolzen oxydirt es sich unter Wasserstoffentwicklung und eben so löst es sich selbst in Salmiaklösung auf.

Kadmium ist zinnweiss, stark glänzend, kann in Oktaëdern krystallisirt erhalten werden, ist weich, biegsam, von fasrigem Gefüge, spec. Gew. 8,6 bis 8,7, dehnbar, spec. Wärme = 0,05669, schmilzt vor dem Glühen und verwandelt sich ungefähr bei + 360° in geruchlose Dämpfe; wird an der Luft nicht leicht blind, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit braunem Rauche.

Oxyde.

Zinkhypoxyd, Zn_2O, ist das graue Häutchen, womit sich das Zink an der Luft überzieht; rein kann es durch Erhitzen oxalsauren Zinkoxyds erhalten werden.

Kadmiumhypoxyd, Cd_2O, bildet sich beim Erhitzen des oxalsauren Kadmiumoxyds in verschlossenem Raume bei + 320 bis 350° ($2\,CdO\,.\,C_2O_3 + 3\,CO_2 + CO + Cd_2O$); chromgrünes Pulver, brennt an der Luft wie Zunder, zersetzt sich, wie alle Hypoxyde, mit Säuren in Metall und Oxyd.

Zinkoxyd, ZnO, wird durch Verbrennung des Metalls oder durch Glühen des kohlensauren Salzes erhalten; ist ein weisses lockres Pulver, wird beim Erhitzen citronengelb, sehr schwer schmelzbar, feuerbeständig; im Grossen bereitet, bildet es zuweilen sechsseitige Prismen von gelber Farbe; mit Wasser giebt es ein Hydrat, $\dot{Z}n\dot{H}$, welches gewöhnlich ein

weisses, voluminöses Pulver bildet, aber auch in glänzenden, farblosen Säulen erhalten werden kann.

Die Zinkoxydsalze sind farblos, von zusammenziehendem, ekelerregendem Geschmacke; die neutralen, in Wasser löslichen, Salze röthen Lackmus; ebendieselben werden durch Glühen zersetzt, ausser schwefelsaurem Zinkoxyd.

Von Schwefelwasserstoff werden die Zinksalze nur aus ganz neutralen Lösungen gefällt, von Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür weiss; die ätzenden Alkalien und kohlensaures Ammoniak bewirken weisse, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflösliche, Niederschläge; nur die fixen kohlensauren Alkalien bewirken permanente Fällungen. Vor dem Löthrohre mit Soda erhitzt, geben diese Salze auf der Kohle einen citronengelben Beschlag, der nach dem Erkalten wieder weiss wird, aber kein regulinisches Metall. Mit salpeters. Kobaltoxyd behandelt, geben sie vor dem Löthrohre schön grüne Pulver.

Kadmiumoxyd, CdO, ist braungelb. unschmelzbar, feuerbeständig, kann in purpurfarbnen Nadeln durch längeres Kochen des Metalls erhalten werden, bildet mit Wasser ein weisses Hydrat, $\dot{C}d\dot{H}$.

Die Kadmiumoxydsalze sind weiss oder farblos, von herbmetallischem Geschmacke, verhalten sich, wie die entsprechenden Zinkoxydsalze, rücksichtlich ihrer Reaction und Zersetzbarkeit in der Hitze.

Durch Schwefelwasserstoff werden sie aus ihren Lösungen gelb gefällt, der Niederschlag löst sich nicht in Schwefelalkalien; von Kaliumeisencyanür werden sie weiss präcipitirt; die ätzenden fixen Alkalien und alle kohlensauren Alkalien geben damit weisse permanente Niederschläge; nur Aetzammoniak bewirkt einen Niederschlag, der im Ueberschuss löslich ist. Durch chromsaures Kali werden die Lösungen der Kadmiumsalze getrübt, während diess mit denen des Zinks und Bleis der Fall ist. Durch Zink, nicht durch Eisen, wird aus seinen Lösungen metallisches Kadmium in grauen Blättchen gefällt; erhitzt man sie vor dem Löthrohre auf Kohle, so beschlägt dieselbe mit einem gelbrothen Pulver.

Zinkhyperoxyd, ZnO_2, aus Zinkoxydhydrat und Wasserstoffhyperoxyd erhalten, ist weiss, unlöslich, leicht schmelzbar.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorzink, ZnCl; Zink in Chlorgas verbrannt oder Kochsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhitzt, liefert eine

weisslich graue, durchsichtige Masse von Wachsconsistenz, in Nadeln sublimirbar; Zink in Salzsäure aufgelöst, zur Syrupsconsistens abgedampft und bis — 10° abgekühlt, liefert wasserhaltige, stumpfe Rhomboëder, äusserst zerfliesslich, in Aether löslich, röthet Lackmus; mit Ammoniak vereinigt es sich zu zwei krystallinischen Verbindungen, nämlich $ZnCl + 2H_3N + \dot{H}$ und $2(ZnCl + H_3N) + \dot{H}$.

Iodzink wird durch Iod, Zink und Wasser erhalten, krystallisirt in Würfeln und Oktaëdern, ist zerfliesslich und bildet mit Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium, Jodbaryum, Jodstrontium, Jodcalcium und Jodmagnesium Doppelverbindungen.

Chlorkadmium, CdCl, krystallisirt mit Wasser in vierseitigen, rechtwinkligen Säulen, die in trockner Luft verwittern; wasserfrei sublimirt es sich beim Erhitzen in glänzenden durchsichtigen Schuppen.

Schwefelzink, ZnS, findet sich natürlich in der *Zinkblende*, in rhombischen Dodekaëdern krystallisirt; diamantglänzend von verschiedener Farbe; künstlich können Zink und Schwefel nur bei hohen Hitzegraden mit einander vereinigt werden; es bildet dann ein gelbbraunes Pulver; durch Präcipitation erhalten ist es weiss. Mit Zinkoxyd verbunden findet es sich im *Voltzit* $\dot{Z}n + 4\acute{Z}n$; diese Verbindung erzeugt sich auch zuweilen in Hütten bei gewissen Schmelzprocessen in schwefelgelben, blättrigen und nadelförmigen Krystallen.

Schwefelkadmium, CdS, kommt in der Zinkblende vor und rein als *Greenockit;* das künstlich dargestellte bildet glimmerartige, citronengelbe Blättchen, schmelzbar in der Weissglühhitze, feuerbeständig.

Salze.

Kohlensaures Zinkoxyd, $Zn\ddot{C}$, kommt in der Natur als *Zinkspath* oder *edler Galmei* in Rhomboëdern krystallisirt vor, kann nicht künstlich dargestellt werden.

Basisch kohlensaures Zinkoxyd, $2\dot{Z}n\dot{H}_3 + 3\dot{Z}n_2\ddot{C}$, findet sich natürlich als *Zinkblüthe*, und wird künstlich durch Fällung der Zinksalze mit kohlens. Alkalien dargestellt: weisses Pulver.

Kohlensaures Kadmiumoxyd, $\dot{C}d\ddot{C}$, wird durch kohlens. Alkalien aus den Lösungen der Kadmiumsalze gefällt: weisses Pulver.

Die salpetersauren Salze dieser Metalle krystallisiren in Verbindung mit Wasser, und sind sehr zerfliesslich.

Schwefelsaures Zinkoxyd, *weisser Vitriol*, $\dot{Zn}\dddot{S}$, wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen schwefelzinkhaltiger Erze gewonnen; im Kleinen durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure; krystallisirt mit 7 At. Wasser in geraden rhombischen Prismen, verwittert an der Luft zu einem Pulver und hält dann nur noch 1 At. Wasser zurück; über 30° krystallisirt es mit 6 At. Wasser in schiefen rhombischen Prismen, verbindet sich mit andern Sulphaten und 6 At. Wasser zu Doppelsalzen. 100 Th. Wasser lösen bei + 0° 43,02 Th. wasserfreien schwefelsauren Zinkoxyds auf, bei + 100° aber 95,03 Th. Schwefelsäure bildet mit Zink mehrere basische Salze, so dass 1 At. Schwefelsäure sich mit 2, 3, 4 und 8 At. Zinkoxyd verbinden kann; auch vereinigt es sich mit Ammoniak.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd, $\dot{Cd}\dddot{S}$, krystallisirt mit 4 At. Wasser in rechtwinkligen Prismen, welche an der Luft verwittern; mit schwefelsauren Alkalien und 6 At. Wasser bildet es leicht krystallisirbare Doppelsalze.

Kieselsaures Zinkoxyd findet sich im *Galmei*, $2\,\dot{Zn}_3\dddot{Si} + 3\,\dot{H}$, in rechtwinkligen Oktaëdern von verschiedener Farbe, wasserfrei im *Wilhelmit*.

Blei. Pb.

Dieses Metall findet sich in der Natur ziemlich häufig an Schwefel gebunden vor, als grösste Seltenheit gediegen; durch Rösten von *Bleiglanz* erhält man schon einen grossen Theil metallischen Bleis (es bildet sich ausserdem Pb_2S, $\dot{Pb}$ und etwas $\dot{Pb}\dddot{S}$), man fügt alsdann noch Kohle zu, und erhält das Blei vollkommen reducirt. Zur Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz setzt man dem erhitzten Erze auch Eisen zu (*Niederschlagsarbeit*). Man gewinnt Blei auch durch Reduction von Bleiglätte (Bleioxyd) oder Bleispath (kohlensaurem Bleioxyd) mit Kohle. Chemisch rein erhält man Blei durch Glühen von schwefelsaurem Bleioxyd mit Kohle und kohlensaurem Kali.

Das Blei ist bläulich grau, stark metallglänzend, kann in Oktaëdern krystallisirt erhalten werden, spec. Gew. 11,445.

ist sehr weich, lässt sich leicht walzen, nicht gut in Drähte ziehen, färbt etwas ab, klingt nicht, knirscht nicht beim Biegen, spec. Wärme = 0,0314, schmilzt um + 325°, ist in Weissglühhitze flüchtig, überzieht sich an der Luft mit einem grauen Häutchen (Hypoxyd); anhaltend an der Luft erhitzt, wird es zu Oxyd; im Wasser oxydirt es sich nur, wenn dieses Kohlensäure oder atmosphärische Luft enthält; wird von etwas verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen.

Oxyde.

Bleihypoxyd, Pb_2O, bildet sich als grauer Ueberzug auf metallischem Blei an der Luft; am besten erhält man es durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd auf + 300°; sammtschwarzes Pulver, Quecksilber zieht kein Blei davon aus; durch Glühhitze, Säuren und ätzende Alkalien wird es in Oxyd und Metall zerlegt; theilweise erhitzt, verglimmt es an der Luft wie Zunder.

Bleioxyd, PbO, wird durch Glühen von salpeters. Bleioxyd erhalten, bildet ein gelbes Pulver oder gelbe metallglänzende Schuppen, hat meistens einen Stich ins Rothe, schmilzt beim Glühen zu einer röthlichen, undurchsichtigen, polyëdrischen Masse (*Bleiglätte, Lithargyrum*); nur in hohen Hitzegraden flüchtig; bräunt feuchtes Curcumäpapier; es löst sich in ätzenden fixen Alkalien auf nassem, wie auf pyrochemischem Wege, und krystallisirt daraus in durchscheinenden rothen oder gelben Dodekaëdern oder rhombischen Oktaëdern ohne Wasser.

Fügt man zu essigsaurem Bleioxyd Ammoniak, so setzt sich unter gewissen Bedingungen ein farbloses, oktaëdrisches Hydrat, $\dot{Pb}_3\dot{H}$, ab. Setzt man zu einem löslichen Bleisalze kaustisches Kali, so fällt ein Hydrat von Bleioxyd nieder, $\dot{Pb}_2\dot{H}$, welches erst über 100° sein Wasser abgiebt.

Mit Säuren bildet das Bleioxyd meist farblose Salze; die neutralen, in Wasser löslichen, röthen Lackmus und schmecken süsslich zusammenziehend; an der Luft zersetzen sie sich allmählig.

Aus ihren Lösungen werden sie durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt, durch Kaliumeisencyanür weiss; Aetzkali und Aetznatron bewirken weisse, im Ueberschuss leicht lösliche Niederschläge, Aetzammoniak und die kohlens. Alkalien dagegen weisse permanente; Salzsäure scheidet einen weissen voluminösen Niederschlag

aus, der sich im Kochen auflöst, beim Erkalten aber in Krystallnadeln wieder ausscheidet; Schwefelsäure bewirkt auch einen weissen Niederschlag, der nur in kochender Salpetersäure löslich ist; Zink, Kadmium, Zinn schlagen schwarzgraue, glänzende Blättchen von metallischem Blei nieder. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle erhitzt, liefern Bleisalze ein glänzendes, hämmerbares Metallkorn und einen gelben Beschlag.

Braunes Bleihyperoxyd, PbO_2, kommt als *Schwerbleierz* natürlich vor, wird durch Schmelzen der Mennige mit Aetzkali in sechsseitigen Tafeln erhalten, ist von tief dunkelbrauner Farbe, bildet mit Ammoniak salpeters. Bleioxyd und Wasser, mit Schwefel gerieben entzündet es sich, absorbirt schweflige Säure. Mit Kali und Natron geht es beim Zusammenschmelzen Verbindungen ein, die in wenig Wasser gelöst bei vorsichtigem Eindampfen krystallisirt erhalten werden können; die Krystalle werden aber durch Wasser zersetzt.

Rothes Bleihyperoxyd, Pb_3O_4, $(2\,PbO + PbO_2)$, *Mennige*. Feingeschlämmte Bleiglätte wird längere Zeit bis nicht ganz zum Glühen erhitzt, und dann sehr langsam erkalten gelassen; auch erhält man es durch Kochen von Bleihyperoxyd mit einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali. Scharlachrothes Pulver, verliert beim Glühen einen Theil seines Sauerstoffs, wird von concentrirter Essigsäure vollständig aufgelöst, lässt aber beim Verdünnen braunes Hyperoxyd fallen, verwandelt sich mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in schwefels. Bleioxyd, von Salpetersäure und Salzsäure wird es in braunes Hyperoxyd und salpeters. Bleioxyd oder Chlorblei zersetzt.

Es scheint auch ein *Bleisesquioxyd*, Pb_2O_3, zu existiren; eine Lösung von Bleioxydhydrat in Aetzkali scheidet auf Zusatz von chlorigsaurem Natron ein gelbrothes Pulver ab, welches mit Salzsäure ein gelbes lösliches Chlorid bildet, das auf Zusatz von Kalihydrat das unveränderte Oxyd wieder ausscheidet; von andern Säuren wird es in Bleioxyd und Hyperoxyd zersetzt; die Mennige könnte demnach aus $PbO + Pb_2O_3$ bestehen.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorblei, PbCl, findet sich natürlich als *Cotunnit*, mit kohlens. Bleioxyd im *Hornbleierz*, krystallisirt in quadratischen Säulen oder Nadeln ohne Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen, löst sich in 22 Th. kochenden und 135 Th. kalten Wassers, verbindet sich in mehrern Proportionen mit

Bleioxyd, wovon eine unter dem Namen *Mendiffit* = PbCl + PbO in der Natur vorkommt.

Bromblei, PbBr, weisses krystallinisches Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einem rothen Liquidum, welches beim Erstarren citronengelb wird; in heissem Wasser ein wenig löslich, beim Erkalten herauskrystallisirend; geht mit Bleioxyd noch folgende Verbindung ein 2 PbBr + PbO + HO.

Iodblei, PbI, citronengelbes Pulver, löst sich in 1235 Th. kalten und 194 Th. kochenden Wassers; aus der heissen Lösung schiesst es beim Erkalten in goldglänzenden, sechsseitigen Schuppen an; Iodblei geht eben sowohl mit Bleioxyd als mit Iodwasserstoffsäure Verbindungen ein.

Schwefelblei, PbS, findet sich im *Bleiglanz* in schwarzgrauen, metallglänzenden Würfeln und Oktaëdern; künstlich bereitet ist es ein grauschwarzes Pulver, welches nur durch concentrirte Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Selenblei, PbSe, ist natürlich gefunden worden; beide Elemente vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuerscheinung; hellgraue, poröse Masse; auch mit Selenkobalt kommt es natürlich vor als *Selenkobaltbleierz* = $CoSe_2$ + 6 PbSe.

Salze.

Kohlensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{C}$, findet sich natürlich als *Weissbleierz (Bleispath)*, in glänzenden rhombischen Säulen; das *Bleiweiss (Cerussa)*, $\dot{P}b\dot{H} + 2\,\dot{P}b\ddot{C}$ oder $\dot{P}b\dot{H} + 3\,\dot{P}b\ddot{C}$; wird im Grossen dadurch dargestellt, dass über Bleiplatten Essigdämpfe geleitet werden, oder dass man durch eine Lösung von basisch essigs. Bleioxyd Kohlensäure streichen lässt; blendend weisses Pulver, ohne Wasser, löslich in Aetzkali; mit Chlorblei findet es sich im *Bleihornerz* PbCl + $\dot{P}b\ddot{C}$; mit kohlensaurem Kalk im *Plumbocalcit* $\left.\begin{matrix}\dot{P}b\\ \dot{C}a\end{matrix}\right\}\ddot{C}$, mit kohlensaurem Zinkoxyd im *Zinkbleispath* = $\dot{Z}n\ddot{C} + 6\,\dot{P}b\ddot{C}$.

Salpetersaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{N}$, krystallisirt in wasserfreien Oktaëdern oder Tetraëdern, die bald durchsichtig, bald weiss sind; geht mit Bleioxyd mehrere basische Verbindungen ein.

Salpetrigsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{N}$; digerirt man eine

Lösung von salpeters. Bleioxyd mit metallischem Blei, leitet zur Zersetzung des gebildeten basisch salpetrigs. Bleioxyds Kohlensäure hinein, und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, so erhält man dunkelgelbe Oktaëder ($\dot{Pb}\,\dddot{N} + \dot{H}$), die in Wasser leicht löslich sind, beim Abdampfen der Lösung sich in salpeters. Bleioxyd verwandeln. Dieselbe Säure geht mit Bleioxyd noch zwei basische Verbindungen ein $= \dot{Pb}_2\,\dddot{N} + 2\,\dot{H}$ und $\dot{Pb}_4\,\dddot{N} + \dot{H}$.

Schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\ddot{\ddot{S}}$, findet sich natürlich als *Vitriolbleierz* in farblosen, stark glänzenden Oktaëdern; das künstliche ist ein weisses, schweres Pulver, in Wasser nicht ganz unlöslich, löst sich in kochender Salpetersäure und Salzsäure; aus letztrer setzt es Krystalle von Chlorblei ab; von einer Lösung des einfach weinsauren Kalis wird es sehr leicht aufgelöst; mit kohlensaurem Bleioxyd verbunden, findet es sich im *Lanarkit* $= \dot{Pb}\,\ddot{\ddot{S}} + \dot{Pb}\,\ddot{C}$ und im *Leadhillit* $= \dot{Pb}\,\ddot{\ddot{S}} + 3\,\dot{Pb}\,\ddot{C}$.

Phosphorsaures Bleioxyd, neutrales, $\dot{Pb}_2\,\ddot{\ddot{P}}$, weisses, unlösliches Pulver, leicht löslich in Salpetersäure und Aetzkali, schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten; im Moment des Erstarrens wird die Masse noch einmal leuchtend; basisches, $\dot{Pb}_3\,\ddot{\ddot{P}}$, findet sich im Mineralreiche mit Chlorblei, Fluorcalcium und besonders mit chlorsaurem Bleioxyd verbunden vor: im *Grünbleierz* $\dot{Pb}\,Cl + 3\,\dot{Pb}_3 \left\{ \begin{matrix} \ddot{\ddot{A}}s, \\ \ddot{\ddot{P}} \end{matrix} \right.$ im *Braunbleierz* $=$ $\left. \begin{matrix} \dot{Pb}\,Cl \\ Ca\,Fl \end{matrix} \right\} + 3 \left. \begin{matrix} \dot{Pb}_3 \\ \dot{Ca}_3 \end{matrix} \right\} \ddot{\ddot{P}}$, im *Hedyphan* $= \dot{Pb}\,Cl + 3 \left. \begin{matrix} \dot{Pb}_3 \\ \dot{Ca}_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ddot{\ddot{P}} \\ \ddot{\ddot{A}}s, \end{matrix} \right.$

und im *Nussierit* $= \dot{Pb}\,Cl + 5 \left. \begin{matrix} \dot{Pb}_3 \\ \dot{Ca}_3 \\ \dot{Fe}_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \ddot{\ddot{P}} \\ \ddot{\ddot{A}}s; \end{matrix} \right.$ das künstlich durch Digestion des vorigen Salzes mit Ammoniak bereitete basisch phosphorsaure Bleioxyd ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt, und sich unter Abgabe von Bleioxyd in das neutrale Salz verwandelt.

Wismuth. Bi.

Das Wismuth kommt meist gediegen vor; durch Aussaigern wird es daher im Grossen erhalten; rein erhält man es durch Reduction des basisch salpeters. Wismuthoxyds mit Kohle; es ist silberweiss, ins Rothe spielend, glänzend, krystallisirt im hexaëdrischen Systeme, spec. Gew. 9,799, dasselbe nimmt durch Druck ab bis 9,566; es ist von grossblättrigem Bruch, sehr spröde und pulverisirbar, spec. Wärme = 0,03084, schmilzt bei + 246°, lässt sich in der Weissglühhitze verflüchtigen, dehnt sich beim Erstarren bedeutend aus, überzieht sich an der Luft mit einem grauen Häutchen von Schwefelwismuth, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu Oxyd.

Oxyde.

Wismuthoxydul (Bi_2O?) bildet sich beim Schmelzen des Wismuths wenige Grade über dessen Schmelzpunkte; man gewinnt es, wenn basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit überschüssigem Zinnchlorür in verschlossenen Gefässen digerirt wird. Kohlschwarzes Pulver, entzündlich, wie Zunder verbrennend, in siedender Salzsäure löslich; durch verdünnte Salpetersäure zerfällt es in Oxyd und Metall.

Wismuthoxyd, Bi_2O_3, findet sich natürlich als *Wismuthocker*, wird durch Glühen des basisch salpeters. Wismuthoxyds erhalten, ist ein strohgelbes Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelbraunen Masse, welche beim Erkalten ein gelbes Glas bildet, verflüchtigt sich erst in starker Glühhitze, bildet mit Wasser ein Hydrat, $\dot{B}i\dot{H}$, welches beim Kochen sein Wasser verliert, verbindet sich mit Säuren zu farblosen Salzen.

Die Wismuthsalze zersetzen sich durch Glühen bei Zutritt der Luft, characterisiren sich aber vorzüglich dadurch, dass sie durch Wasser in saure und basische Salze zerlegt werden.

Man erkennt daher ihre Gegenwart in Flüssigkeiten dadurch, dass diese auf Zusatz von Wasser sich trüben; durch Schwefelwasserstoff werden sie schwarz gefällt, durch Kaliumeisencyanür weiss; die ätzenden Alkalien und kohlensaures Natron bewirken weisse, permanente Niederschläge, nur kohlensaures Ammoniak einen weissen im Ueberschuss löslichen; Kupfer und Zink schlagen das

Wismuth regulinisch nieder. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle behandelt, liefern die Wismuthsalze ein sprödes Metallkorn und einen strohgelben Beschlag.

Wismuthhyperoxyd, BiO_2; wird auf frischpräcipitirtes Wismuthoxyd, welches in mässig verdünnter Kalilauge aufgerührt ist, Chlorgas geleitet, so scheidet sich ein ochergelber Körper ab, der mit salpetersäurehaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschen, das Hyperoxyd als schwarzbraune Masse hinterlässt, diese wird durch Säuren sehr leicht zersetzt.

Wismuthsäure, Bi_2O_5; leitet man in ein Gemeng frischgefällten Wismuthoxydhydrats und ganz concentrirter Kalilauge Chlorgas, so bildet sich eine blutrothe Masse, welche durch Auswaschen mit Wasser, verdünnter und endlich concentrirter Salpetersäure von Kali, chloriger Säure und Oxyd befreit wird; die so erhaltene, wasserhaltige Wismuthsäure, $\dddot{B}i\dot{H}$, ist ein hellrothes Pulver, welches gegen 130° sein Wasser verliert und braun wird; über 130° wird sie unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt; von Schwefelsäure wird sie zersetzt; durch concentrirte Salpetersäure wird sie gelb, was nur eine andere Modification der Säure ist; die wasserfreie Säure wird durch Salpetersäure grün; mit Salzsäure entwickelt sie Chlor; von Kali wird sie nur wenig aufgelöst, bildet aber damit eine rothe Lösung; aus der rothen Lösung scheidet sich ein weisses Kalisalz ab, dessen Säure die gelbe Modification ist. Diese Modification, $\dot{H}_2\dddot{B}i$, wird erhalten, wenn in ein Gemeng von aufgelöstem Aetzkali und chlorigsaurem Kali eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd eingetragen wird; sie ist sehr leicht zersetzbar.

Die Wismuthsäure vereinigt sich mit dem Wismuthoxyd in mehrern Verhältnissen zu gefärbten Verbindungen. Neutrales wismuthsaures Wismuthoxyd ($\dddot{B}i\dddot{B}i_3$) ist trocken von grüner Farbe, als Hydrat mit 5 At. Wasser dunkelroth. Basisch wismuthsaures Wismuthoxyd ($\dddot{B}i\ddot{B}i$) ist ein dunkelbraunes Pulver, und stark basisch wismuthsaures Wismuthoxyd ($\dddot{B}i_3\ddot{B}i$) ist leberbraun.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorwismuth, Bi_2Cl_3, durch Verbrennung von Wismuth in Chlorgas oder aus Wismuth und Quecksilberchlorid erhalten, ist grauweiss, nicht krystallinisch, schmelzbar und

sublimirbar; aus Wismuthoxyd und conc. Salzsäure bereitet, krystallisirt es mit Wasser in farblosen Säulen.

Wismuthoxychlorid, *basisch Chlorwismuth*, $Bi_2Cl_3 + 2\,\dddot{B}i + 3\,\dot{H}$, entsteht, wenn zu einer Auflösung von Wismuth in Sulpetersäure eine verdünnte Kochsalzlösung gesetzt wird; es bildet entweder ein schneeweisses Pulver, oder perlmutterglänzende Schuppen.

Schwefelwismuth, Bi_2S_3, findet sich natürlich als *Wismuthglanz* in geraden rhombischen Säulen, von bleigrauer Farbe und Metallglanz; durch unmittelbare Vereinigung von Schwefel und Wismuth erhält man eine metallglänzende, hellbleigraue, blättrige Masse, die nur schwer schmilzt und beim Erstarren sich um $^1/_4$ ihres Volumens ausdehnt. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei kommt es in der Natur vor als *Nadelerz* $= \acute{C}u_3\,\acute{\acute{B}}i + 2\,\acute{P}b_3\,\acute{\acute{B}}i$.

Ein Wismuthsulphuret, $\acute{\acute{B}}i$, erhält man durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefelwismuth mit Wismuthmetall, krystallisirt in Prismen.

Salze.

Salpetersaures Wismuthoxyd, $\dddot{B}i\ddot{N}_3$; durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Abdampfen erhält man es in vierseitigen Prismen mit 9 At. Wasser; setzt man diesem die 24fache Menge Wasser unter anhaltendem Umrühren zu, so scheidet sich ein schneeweisses, aus kleinen Schuppen bestehendes, Pulver ab von basisch salpeters. Wismuthoxyd, *Magisterium Bismuthi*, *Pulvis Marcasittae*, $\dddot{B}i\ddot{N}_3 + 3\,\dddot{B}i + 6\,\dot{H}$.

Kieselsaures Wismuthoxyd mit phosphorsaurem findet sich in der Natur als *Kieselwismuth* $= 15\,\dddot{B}i\ddot{S}i_2 + \dddot{B}i_4\ddot{P}_3$.

Kupfer. Cu.

In der Natur findet sich das Kupfer gediegen, häufiger als Oxydul, Oxyd und kohlensaures Salz, am häufigsten aber an Schwefel gebunden; man gewinnt daher auch das Kupfer meistentheils aus Schwefelverbindungen, denen in der Regel Schwefeleisen beigemischt ist.

Die gewöhnliche Art der Kupferausscheidung ist folgende: das Kupfererz wird mit Schwefeleisen geröstet; das Röstproduct (basische Verbindungen von Kupfer und Eisen mit Schwefelsäure) wird mit quarzhaltigen Mineralien zusammengeschmolzen; hierdurch bildet sich kieselsaures Eisenoxydul ($\dot{Fe}_3 \ddot{Si}$) und wieder Schwefelkupfer, welches sich am Boden des Ofens in einer eignen Grube wieder ansammelt *(Kupferstein)*. Diese Masse wird nun von Neuem einem langen Röstprocesse unterworfen; das so gebildete Kupferoxyd wird zur Reduction mit Kohle und etwas Quarz (um das im Kupfer noch enthaltene Eisen zu verschlacken) erhitzt; das Product dieses Processes ist das sogenannte *Schwarzkupfer* oder *Rohkupfer*, welches immer noch etwas Eisen und Schwefel und häufig auch Silber enthält. Um das Kupfer von den ersten Verunreinigungen vollends zu befreien, wird es in Flammöfen allmählig zum Schmelzen gebracht, heftig zuströmender Gebläseluft ausgesetzt, und die durch Oxydation jener Einmengungen sich bildende Schlacke abgezogen. Diesen Process nennt man das *Gahrmachen*, und das Product *Gahrkupfer*, *Rosettekupfer*.

Ein reineres Kupfer erhält man, wenn aus dem Grubenwasser, welches sich mit dem durch allmählige Oxydation des Schwefelkupfers gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd geschwängert hat *(Cämentwasser)*, durch Eisenstangen metallisches Kupfer niedergeschlagen wird *(Cämentkupfer)*.

Das Kupfer ist von rother Farbe, stark metallglänzend, ziemlich hart, äusserst dehnbar, von schönem Klang, hat einen hakigen Bruch; seine Krystalle gehören dem hexaëdrischen Systeme an; spec. Gew. des geschmolzenen 8,92, des in feinen Draht gezogenen 8,952, spec. Wärme = 0,09515, schmilzt erst in der Weissglühhitze und zwar schwerer als Silber, leichter als Gold, verflüchtigt sich im Focus des Hohlspiegels; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; ist es jedoch mit Wasser, vorzüglich salzhaltigem, befeuchtet, so setzt sich Kupferoxyd an; bei starkem Glühen oxydirt es sich, ohne sich zu entzünden; im Knallgasgebläse verbrennt es mit blendend grünlicher Flamme; bei keinem Hitzegrade ist es Wasser zu zersetzen im Stande.

Oxyde.

Kupferoxydul, Cu_2O, findet sich in der Natur als *Rothkupfererz* in hexaëdrischen Gestalten, wird durch Glühen von trocknem Kupferchlorür mit kohlens. Natron erhalten, oder wenn gleiche Theile schwefelsaures Kupferoxyd und Zucker in Wasser gelöst und mit Aetznatron gekocht werden. Es ist ein bräunlich rothes Pulver, schmilzt beim Glühen, giebt mit Wasser ein pomeranzengelbes Hydrat, $\dot{C}u\dot{H}_4$, welches an der Luft sich bald in Oxyd verwandelt; durch verdünnte Säuren wird es leicht in metallisches Kupfer und in Oxyd zersetzt; Salzsäure löst es mit brauner Farbe auf.

Die Oxydulsalze sind wenig untersucht.

Kupferoxyd, CuO, findet sich als Anflug auf Kupfererzen unter dem Namen *Kupferschwärze*, krystallisirt in Krateren von Vulcanen als Tenorit im hexaëdrischen Systeme, wird am besten durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, in Krystallen durch Glühen mit kohlensäurefreien Kalihydrat und langsames Erkaltenlassen; metallglänzende, tetraëdrische Krystalle oder sammtschwarzes Pulver, schmilzt erst bei den höchsten Hitzegraden, feuerbeständig, wird durch Wasserstoff schon weit unter der Glühhitze reducirt; frisch gefällt bildet es ein blaugrünes Hydrat, $\dot{C}u\dot{H}$, welches schon beim Kochen das Wasser verliert und schwarz wird.

Seine Salze sind wasserfrei weiss, wasserhaltig blau oder grün; die neutralen, in Wasser löslichen, Salze schmecken widrig, herb metallisch, röthen Lackmus, und werden durch Glühen zersetzt.

Schwefelwasserstoff fällt die Kupferoxydsalze schwarz, Kaliumeisencyanür rothbraun; die fixen Alkalien bewirken blassbläuliche permanente Niederschläge, die flüchtigen grünliche, die sich schon bei geringem Ueberschuss des Fällungsmittels mit lasurblauer Farbe wieder auflösen; ein Zinkstäbchen bedeckt sich in ihren Lösungen mit einem schwarzen, ein blankes Eisen mit einem rothen Ueberzug. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle erhitzt, werden sie zu einem rothen Metallpulver reducirt, mit Borax und Phosphorsalz erzeugen sie in der innern Flamme braune, in der äussern grüne Gläser.

Beim Erhitzen des Kupferoxyds bis fast zum Schmelzen, verliert es etwas Sauerstoff, und verwandelt sich in eine rothe, harte und

brüchige Masse, die für eine besondere Oxydationsstufe Cu_5O_3 angesehen worden ist, aber wahrscheinlich $= 2\ Cu_2O + CuO$ ist.

Kupferhyperoxyd, CuO_2, aus Kupferoxydhydrat und Wasserstoffhyperoxyd darzustellen; dunkelbraunes, leicht zersetzbares Pulver.

Kupfersäure ist im isolirten Zustande unbekannt; sie entsteht, in Verbindung mit Kalk, wenn man in mit Wasser angerührten Chlorkalk salpetersaures Kupferoxyd einträgt, in Verbindung mit Alkalien, wenn man in mit Alkalilösung angerührtes Kupferoxydhydrat Chlor leitet; die Salze sind schön roth, zersetzen sich an der Luft sehr bald.

Verbindungen mit andern Elementen.

Stickstoffkupfer, Cu_3N; leitet man über Kupferoxyd bei $+ 265^0$ trocknes Ammoniakgas, so bildet sich Kupferoxydul und Stickstoffkupfer (ausser dem entweichenden Wasser und Stickstoff), aus diesen wird das Kupferoxydul in einem Gemeng von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak ausgezogen: dunkelolivengrünes Pulver wird unter dem Polirstahl messinggelb metallglänzend, explodirt nicht so heftig, wie andere Stickstoffmetalle.

Kupferchlorid, $CuCl$, bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente; durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen erhält man es in smaragdgrünen, vierseitigen Säulen, mit 4 At. Wasser verbunden; aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kochsalz erhält man es sehr leicht nach Abscheidung des auskrystallisirten, schwefelsauren Natrons; ist sehr zerfliesslich; beim Erhitzen wird es gelbbraun, endlich giebt es Chlor ab und verwandelt sich in

Kupferchlorür, Cu_2Cl; dieses entsteht auch, wenn man in Kupferchloridlösung metallisches Kupfer oder Zinnchlorür einträgt, es bildet eine gelbbraune, krystallinische Masse oder rothbraune Tetraëder, löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Wasser weiss niedergeschlagen, oxydirt sich schnell an der Luft.

Das Chlorid geht nur mit dem Oxyd eine sich sehr selten in der Natur vorfindende Verbindung ein, $CuCl + 3\ CuO + 3\ HO$ (*Atacamit*); das Chlorid geht auch eine Verbindung mit Ammoniak ein $= CuCl + 2\ H_3N + HO$.

Kupferjodid, CuI, besteht entweder gar nicht oder ist sehr leicht zersetzbar; denn setzt man zur Lösung eines Kupferoxydsalzes ein lösliches Iodmetall, so scheidet sich

Kupferjodür und Iod aus. Das Iodür, Cu_2I, erhält man am besten durch Zusatz von Iodkalium zu der Lösung eines Gemengs von schwefels. Kupferoxyd und schwefelsauren Eisenoxydul; es ist weiss, in Wasser unlöslich, wird beim Erhitzen gelb.

Schwefelkupfer, *Kupfersulphuret*, Cu_2S, findet sich in der Natur isolirt als *Kupferglanz*, ausserdem aber noch mit mehrern andern Schwefelmetallen verbunden; es entsteht durch unmittelbare Vereinigung seiner Elemente; das natürliche Sulphuret krystallisirt meist in Säulen und Dodekaëdern; das künstliche ist schwarzgrau, metallglänzend, leichter schmelzbar als Kupfer, zuweilen in Oktaëdern angeschossen. Verbindungen des Sulphurets mit andern Schwefelmetallen kommen häufig in der Natur vor, z. B. im *Kupferkies* $= \dot{C}u\,\dddot{F}e$; im *Buntkupfererz* $= \dot{C}u_3\,\dddot{F}e$; im *Kupferwismuthers* $\dot{C}u_3\,\dddot{B}i$; im *Tennantit* $= \left.\begin{matrix}\dot{F}e_4\\ \dot{C}u_4\end{matrix}\right\}\dddot{A}s + 2\,\dot{C}u\,\dddot{A}s.$

Kupfersulphid, CuS, findet sich sehr selten natürlich im *Kupferindig* als schwarzblaue, zerreibliche Masse; künstlich aus einem Kupferoxydsalze mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, ist es bräunlich schwarz, wird durch Trocknen grünlich, und erlangt dann die Eigenschaft Lackmus zu röthen, schmeckt aber nicht sauer, verliert beim Erhitzen ein halbes Atom Schwefel, verwandelt sich in feuchter Luft allmählig in schwefelsaures Kupferoxyd.

Selenkupfer findet sich natürlich im *Kupferseleniuret*; das Kupferseleniid in verschiedenen Verhältnissen mit Seleublei verbunden $=$ PbSe + CuSe, 2 PbSe + CuSe und 4 PbSe + CuSe.

Phosphorkupfer. Schon wenig Phosphor macht das Kupfer äusserst spröd. Mit Phosphor lässt sich das Kupfer in mehrern Proportionen vereinigen: Cu_3P_2 bildet, je nach der Darstellung, zwei isomorische Modificationen: ist es durch Hinüberleiten von Phosphorwasserstoff über erhitztes Kupferoxyd oder Chlorid erhalten worden, so ist es schwarz, wird vor dem Löthrohre grau und giebt eine durch Phosphor gefärbte Flamme; durch Leiten von Phosphorwasserstoffgas in die Lösung eines Kupferoxydsalzes erhalten, ist es ein schwarzes Pulver, das durch Erhitzen kupferroth wird, verändert sich vor dem Löthrohr nicht, färbt auch die Flamme nicht. Kupferoxydul in einem Strome von

Phosphorwasserstoff erhitzt, bildet = Cu_6P_2; phosphorsaures Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt, bildet = Cu_2P_2.

Arsenkupfer. Beide Elemente vereinigen sich leicht durch Schmelzen, und bilden eine weissgraue, metallglänzende, spröde Masse, die leichter schmelzbar ist als Kupfer, an der Luft leicht anläuft und durch Glühen das meiste Arsen wieder verliert. Im Grossen erhält man diese Verbindung (*Weisskupfer, Argent haché*) durch Zusammenschmelzen von Kupfergranalien, arseniger Säure und schwarzem Fluss unter einer Glasdecke.

Mit Nickel vereinigt sich das Kupfer zu einer geschmeidigen, weissen Legirung.

Zink und Kupfer verdichten sich bei ihrer Vereinigung; werden sie unmittelbar zusammengeschmolzen, so entsteht oft Explosion; in verschiedenen Verhältnissen zusammengemischt, geben diese Metalle verschiedene Legirungen, die im gewöhnlichen Leben verwendet werden. Das *Messing* wird jetzt gewöhnlich aus 2 bis 3 Th. Kupfer und 1 Th. Zink erhalten; es ist von schön gelber Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur hämmerbar und sehr geschmeidig, wird in der Hitze spröde, spec. Gew. 7,8 bis 8,4; leichter schmelzbar als Kupfer, oxydirt sich an feuchter Luft. Zum Löthen des Messings schmilzt man 2 Th. Messing mit 1 Th. Zink zusammen. Setzt man dem Kupfer weniger Zink zu, so erhält man *Tomback, Pinschbeck, rothes Messing.*

Eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel ist das *Argentan* oder *Packfong, Neusilber;* meistens besteht es aus 3 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 1 Th. Nickel; es ist silberweis, gut polirbar, wohlklingend, härter als Silber, sehr zähe und dehnbar; spec. Gew. ungefähr 8,5.

Salze.

Kohlensaures Kupferoxyd, neutrales, $\dot{Cu}\ddot{C}$, kann nicht künstlich dargestellt werden, findet sich aber mit Kupferoxydhydrat im *Lasurerz* ($2\,\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$), im *Caledonit* mit kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd = $\dot{Cu}\ddot{C} + 2\,\dot{Pb}\ddot{C} + 3\,\dot{Pb}\dddot{S}$; und im *Aurichalcit* mit Zink = $2\left\{\begin{matrix}\dot{Cu}\\\dot{Zn}\end{matrix}\right\}\ddot{C} + 3\left\{\begin{matrix}\dot{Cu}\\\dot{Zn}\end{matrix}\right\}\dot{H}$, und kann mit kohlensauren Alkalien krystallisirbare Doppelsalze bilden.

Basisch kohlensaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}_2\ddot{C}$, findet sich natürlich mit 1 At. Wasser verbunden im *Malachit*, wasserfrei im *Mysorin*, wird künstlich durch Fällen von Kupferoxydsalzen mit kohlens. Alkalien dargestellt; es ist schön hellgrün, wird beim Erwärmen und durch längeres Kochen schwarz, kommt im Handel unter dem Namen *Mineralgrün*, *Bremer-* oder *Braunschweiger Grün* vor.

Salpetersaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\dddot{N}$, bildet sapphirblaue, vierseitige Säulen, die sehr zerfliesslich sind, kann sich noch mit mehr Atomen Kupferoxyd verbinden.

Schwefelsaures Kupferoxyd, *blauer Vitriol*, $\dot{Cu}\dddot{S}$, wittert zuweilen aus Kupferkies aus, wird im Grossen durch Rösten von schwefelkupferhaltigen Erzen und Auslaugen dargestellt; reiner erhält man es dadurch, dass alte Kupferbleche erhitzt, mit Schwefel bestreut, von neuem an der Luft erhitzt, und nachher ausgelaugt werden; am besten aber durch Auflösen von russischem (bleifreiem) Kupfer in mit etwas Wasser verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt mit 5 At. Wasser in lasurblauen, schiefen rhombischen oder ungleich sechsseitigen Säulen, verwittert in warmer Luft, verliert bei + 40° 4 At. Wasser und wird weiss, erst über 200° geht das 5. Wasser fort; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 18,20 Th. wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, bei + 100° aber 75,35 Th. auf; dieses Salz bildet mit schwefels. Alkalien und 6 At. Wasser leicht krystallisirbare Doppelsalze, mit mehr Kupferoxyd auch basische Salze, von denen sich der Brochantit $= \dot{Cu}_3\dddot{S} + 3\dot{H}$ und ein diesem ähnliches Salz $= \dot{Cu}_4\dddot{S} + 4\dot{H}$ in der Natur vorfindet.

Bemerkenswerth ist, dass der Kupfervitriol, mit gewissen Quantitäten von Eisenvitriol gemengt, in der Form des letztern mit 7 At. Wasser krystallisirt, der letztre aber mit 5 At. Wasser, sobald die Menge des Kupfervitriols überwiegend ist.

Basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (*Cuprum ammoniatum*), $H_3N.CuO + H_3N.SO_3.HO$; löst man reinen Kupfervitriol in Aetzammoniak auf und fügt Weingeist hinzu, so scheidet sich diese Verbindung allmählig in lasurblauen Nadeln oder geschobenen vierseitigen Säulen mit zweiflächiger Zuspitzung aus; es reagirt alkalisch, verliert an der Luft Ammoniak und zerfällt zu grünem Pulver.

Mehrere Verbindungen von Phosphorsäure, Arsen-

säure und Kieselsäure mit Kupferoxyd finden sich in der Natur vor; sie sind meist von grüner Farbe, wasserhaltig, können grösstentheils nicht künstlich dargestellt werden.

Natürlich kommt phosphorsaures Kupferoxyd vor im *Ehlit* $= \dot{Cu}_4 \dddot{P} + 2\,\dot{H}$ und *Libethenit* $= \dot{Cu}_4 \dddot{P} + \dot{H}$, *Phosphorochalcit* $= \dot{Cu}_5 \dddot{P} + 5\,\dot{H}$, *Trombolith* $= \dot{Cu}_3 \dddot{P}_2 + 6\,\dot{H}$, und in einem unbenannten Fossil $= \dot{Cu}_6 \dddot{P} + 3\,\dot{H}$.

Arsenigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}_2 \dddot{As}$, ist, durch Fällung von schwefels. Kupferoxyd mit arsenigs. Kali bereitet, ein grünes Pulver, welches sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst *(Scheele'sches Grün)*.

Natürlich vorkommende arsensaure Salze sind: *Euchroit* $= (\dot{Cu}_2 \dddot{As} + 5\,\dot{H}) + 2\,\dot{Cu}\dot{H}$; *Olivenit* $= \dot{Cu}_4 \left\{\begin{matrix}\dddot{P} \\ \dddot{As}\end{matrix}\right. + \dot{H}$; *Erinit* $= \dot{Cu}_5 \dddot{As} + 2\,\dot{H}$; *Kupferschaum* $= (\dot{Cu}_5 \dddot{As} + 10\,\dot{H}) + \dot{Ca}\ddot{C}$; *Condurrit* $= \dot{Cu}_6 \dddot{As} + 4\,\dot{H}$; *Kupferglimmer* $= \dot{Cu}_8 \dddot{As} + 12\,\dot{H}$; *Linsenerz* $= \dot{Cu}_{10} \dddot{As} + 30\,\dot{H}$.

Natürlich vorkommende kieselsaure Salze sind: *Dioptas* $= \dot{Cu}_3 \dddot{Si}_2 + 3\,\dot{H}$, *Kieselmalachit* $= \dot{Cu}_3 \dddot{Si}_2 + 6\,\dot{H}$ und $\dot{Cu}_3 \dddot{Si}_2 + 12\,\dot{H}$.

Quecksilber. Hg.

Man findet dieses Metall oft gediegen, häufiger noch mit Schwefel verbunden, nie im oxydirten Zustande. Das gediegene Quecksilber wird durch Schlemmen von der Gangart und durch Destillation von den es begleitenden Metallen getrennt; aus dem Schwefelquecksilber *(natürlichem Zinnober)* wird es durch Mengen mit Kalk oder metallischem Eisen und Destilliren gewonnen; in Spanien wird der Zinnober zur Ausscheidung des Quecksilbers geröstet. Man reinigt das käufliche Quecksilber durch wiederholte Destillation oder durch längeres Stehenlassen unter concentrirter Schwefelsäure oder Quecksilberchloridlösung.

Das Quecksilber ist tropfbarflüssig, zinnweiss, stark glänzend, erstarrt bei — 40°, krystallisirt dann in Oktaëdern,

ist dehnbar und weich, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, kommt aber erst bei 360° ins Kochen, spec. Gew. 13,5 bis 13,6, spec. Wärme = 0,03332; oxydirt sich an der Luft nicht, durch feine Zertheilung verliert es seinen Metallglanz und wird schwarzgrau; wird von Wasser und Salzsäure nicht angegriffen; wird es längere Zeit bei einer Temperatur von 300° erhalten, so geht es allmählig in Oxyd über.

Oxyde.

Quecksilberoxydul, Hg_2O, bildet sich, wenn Salpetersäure in Berührung mit überschüssigem Quecksilber kommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur; wird aus dem so erhaltenen salpeters. Oxydul durch Fällen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali oder Aetzammoniak oder aus dem Chlorür durch Digestion mit Aetzkali erhalten; es ist grauschwarz, zersetzt sich am Tageslichte sowohl, als bei einer Temperatur von 100° in Oxyd und metallisches Quecksilber.

Die Oxydulsalze sind meist farblos oder weiss, und werden durch Erhitzen sämmtlich zersetzt; durch Behandlung mit Wasser zerfallen sie besonders beim Kochen in Metall und basische Oxydsalze; ihre Lösungen röthen Lackmus.

Schwefelwasserstoff fällt sie schwarz und Kaliumeisencyanür weiss; ätzende Alkalien geben grauschwarze, kohlensaure weisse, permanente Niederschläge; Salzsäure und lösliche Chlormetalle bewirken weisse Fällungen; durch alle unedeln Metalle, so wie durch Zinnchlorür wird das Quecksilber regulinisch als schwarzes Pulver gefällt; ein blankes Kupferstäbchen überzieht sich in einer Quecksilberlösung mit einem grauen Häutchen, welches durch Reiben silberglänzend wird, durch Erhitzen aber verschwindet.

Quecksilberoxyd, HgO, wird am besten durch Erhitzen eines Gemengs von salpeters. Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber erhalten; es ist ein scharlachrothes, krystallglänzendes, körniges Pulver; wird beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth, bei sehr starker Hitze wird es reducirt; mit Schwefel oder Phosphor erhitzt, verpufft es; löst sich in sehr geringer Menge in Wasser, färbt Veilchensaft grün. Das durch Kali aus Quecksilberchlorid gefällte Hydrat ist = $\dot{H}g\dot{H}_3$.

Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind meist farblos, in Wasser schwer löslich, und röthen Lackmus; durch

Wasser werden sie in saure und basische Salze zerlegt; die basischen sind unlöslich, oft schön gelb gefärbt.

Setzt man zur Lösung eines Oxydsalzes eine geringe Menge Schwefelwasserstoff, so entsteht ein weisser Niederschlag, der erst auf Zusatz von mehr Schwefelwasserstoff schwarz wird; Kaliumeisencyanür bewirkt einen weissen, nach längerm Stehen schwarz werdenden Niederschlag; durch sämmtliche Alkalien werden permanente Niederschläge hervorgebracht, durch die flüchtigen Alkalien weisse, durch ätzende fixe gelbe, und durch die kohlensauren fixen ziegelrothe. Von Salzsäure werden die Lösungen der Oxydsalze nicht verändert; gegen die unedeln Metalle und Zinnchlorür verhalten sie sich, wie die Oxydulsalze.

Verbindungen mit andern Elementen.

Stickstoffquecksilber, Hg_3N; über präcipitirtes Quecksilberoxyd wird 12 Stunden lang trocknes Ammoniak geleitet, und erst nachher die Masse bis + 120° erhitzt, während jedoch das Ammoniak noch immer darüber geleitet wird; schwarzbraunes Pulver ohne metallisches Ansehen, hart, wird unter dem Polirstahl nicht metallglänzend, aber licht leberbraun; über + 100° detonirt es heftig mit rothblauem Feuer; mit den meisten Säuren digerirt giebt es Ammoniak und Quecksilberoxydsalze.

Quecksilberchlorür, *Calomel*, *Mercurius dulcis*, *Hydrargyrum muriaticum mite*, Hg_2Cl, wird auf nassem Wege bereitet, wenn man zu einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul eine verdünnte Kochsalzlösung setzt; auf trocknem Wege durch Sublimation eines Gemenges von 3 Th. Quecksilber mit 4 Th. Quecksilberchlorid. In der Natur findet es sich als *Quecksilberhornerz* in kleinen quadratischen Oktaëdern; das sublimirte ist strahlig krystallinisch, durchscheinend, diamantglänzend, das präcipitirte ein weisses Pulver, welches am Sonnenlichte geschwärzt wird; das sublimirte phosphorescirt beim Stossen im Dunkeln, giebt einen schwefelgelben Strich auf harten Körpern. Bemerkenswerth ist noch, dass dieses Chlorür sich in Berührung mit den Chloriden der Alkalimetalle in regulinisches Quecksilber und in Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Alkalichloriden zerlegt ($Hg_2Cl + KCl = HgCl \cdot KCl + Hg$).

Quecksilberchlorid, *Mercurius sublimatus corrosivus*, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*, *ätzender Sublimat*, $HgCl$; gleiche Theile trocknes schwefels. Quecksilberoxyd und zerknistertes Kochsalz werden mit

1/5 Braunstein sublimirt; die Krystallform des sublimirten Chlorids ist ein rechtwinkliges Oktaëder, die des aus der Auflösung ausgeschiedenen eine vierseitige Säule mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist weiss, durchscheinend, zerreiblich, giebt keinen gelben Strich, schmilzt beim Erhitzen; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 5,73 Th. trocknes Quecksilberchlorid, bei + 100° aber 53,96 Th. auf; leichter löst es sich in Alkohol, am besten in Aether; die wässrige Lösung röthet Lackmus, lässt im Sonnenlichte Chlorür fallen; dasselbe geschieht in Berührung mit organischen Substanzen. Es verbindet sich mit dem Oxyd zu einem Oxychlorid, $HgCl + 3\,HgO$; dieses ist krystallinisch, roth oder braun, glänzend Auch mit den Alkalichloriden verbindet es sich, z. B. mit Salmiak als *Alembrothsalz*, $H_4NCl + HgCl$, welches mit 1 At. Wasser in platten, rhombischen, an der Luft verwitternden Säulen krystallisirt, sich leichter als reines Chlorid in Wasser löst. Setzt man zur Lösung dieses Salzes kohlens. Kali, so erhält man den sogenannten *weissen Präcipitat*, *Mercurius praecipitatus albus* $(HgCl + H_4NCl) + (HgCl + HgO)$; derselbe ist ein weisses, unlösliches Pulver von widerlich metallischem Geschmacke.

Den weissen Niederschlag, der aus Quecksilberchloridlösung durch Aetzammoniak entsteht, hat man lange für identisch mit dem weissen Präcipitat gehalten, allein dieser Niederschlag besteht aus Quecksilberchlorid und Quecksilberamid $= HgCl + HgH_2N$.

Quecksilberbromür, Hg_2Br, wird durch Sublimation von 9 Th. Brom mit 5 Th. Quecksilber, oder durch Fällen von saurem salpeters. Quecksilberoxydul mit einer verdünnten Lösung von Bromkalium gewonnen; bildet entweder weisse, fasrige Krystalle oder ein zartes, weisses Pulver, geschmacklos, unlöslich.

Quecksilberbromid, $HgBr$; beide Elemente verbinden sich unter Feuererscheinung; schüttelt und kocht man Quecksilber so lange mit Brom und Wasser, bis sich alles gelöst hat, und filtrirt; so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit Krystalle dieses Bromids aus; man erhält es auch durch Sublimiren von schwefels. Quecksilberoxyd mit Bromkalium; silberweisse, glänzende Blättchen, oder platte vierseitige Säulen, schmelzbar und sublimirbar, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus, geht mit Alkalibromiden Verbindungen ein.

Quecksilberjodür, Hg_2J, wird rein nur auf trocknem Wege durch anhaltendes Zusammenreiben von 5 Th. Jod

mit 8 Th. Metall bereitet, ist ein grünlichgelbes Pulver, welches beim Erwärmen roth wird; bei schnellem Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich unverändert; bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich in Jodid und Metall; unlöslich.

Quecksilberjodid, HgJ, kommt natürlich vor, wird durch Fällen von 8 Th. Chlorid mit 10 Th. Jodkalium erhalten, bildet ein scharlachrothes Pulver, schmelzbar und flüchtig; sublimirt ist es von gelber Farbe, die aber durch Reiben wieder in die rothe übergeht, löslich in Alkohol, in Lösungen von Jodkalium und Quecksilbersalzen; aus der Jodkaliumlösung krystallisirt es in quadratischen Oktaëdern; die Grundform des gelben sublimirten Jodides ist ein gerades rhombisches Prisma.

Quecksilbersulphür, Hg_2S, durch Präcipitation eines Oxydulsalzes mittelst Schwefelwasserstoff darstellbar, zersetzt sich in der Hitze in Quecksilber und das Sulphid, HgS; dieses findet sich in der Natur als *Zinnober* theils in rhomboëdrischen Krystallen, theils erdig vor; vom künstlichen Sulphid hat man eine *schwarze* und eine *rothe* Modification; die erstre, durch Fällen eines Oxydsalzes mit Schwefelwasserstoff bereitet, ist ein lockres, sammtschwarzes Pulver, wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen; das rothe Schwefelquecksilber lässt sich auf verschiedene Weise darstellen; gewöhnlich trägt man in 1 Th. schmelzenden Schwefels allmählig 6 Th. Quecksilber, verjagt unter Umrühren den überschüssigen Schwefel und sublimirt den Rückstand; auf nassem Wege wandelt man das schwarze Sulphid durch Behandeln mit Alkalien, Schütteln und Erwärmen in das rothe um; in kürzester Zeit erhält man Zinnober durch Digestion von weissem Präcipitat mit durch Schwefel gesättigtem Schwefelammonium; die rothe Farbe des Präparats ist je nach der Darstellungsweise verschieden, wird beim Erhitzen dunkler; wird nur von Königswasser angegriffen, zersetzt sich mit Chlor unter Feuererscheinung. Eine Verbindung vom Sulphid mit dem Oxyd des Quecksilbers ist der aus Oxydlösungen durch Schwefelwasserstoff anfangs sich bildende weisse Niederschlag, $HgO + 2\,HgS$; eine ähnliche Verbindung des Chlorids mit dem Sulphid entsteht auf gleiche Weise aus der Lösung des Chlorids, $HgCl + 2\,HgS$.

Der *Aethiops mineralis* wird durch Zusammenreiben gleicher Theile Schwefel und Quecksilber erhalten; er besteht aus Quecksilbersulphid und überschüssigem Schwefel; würde etwas Quecksilber

von Salpetersäure aufgelöst werden, so zeigte diess an, dass die Verbindung durch Reiben nicht vollständig geschehen wäre.

Selenquecksilber kommt mit Schwefelquecksilber, mit Selenblei und Selenzink in der Natur vor.

Quecksilber hat man nicht verbinden können mit Mangan und Uran; mit Eisen, Nickel und Kobalt nur aus Zink- oder Kaliumamalgam und der Chlorverbindung des zu amalgamirenden Metalls; mit Kupfer lässt es sich nur schwierig verbinden. Sehr leicht und zwar meist krystallisirbare Verbindungen geht das Quecksilber ein mit Zink, Kadmium, Blei, Wismuth und Zinn.

Salze.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, neutrales, $\dot{Hg}\,\dddot{N}$; digerirt man metallisches Quecksilber mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure, so erhält man farblose, 2 At. Wasser enthaltende Krystalle, welche in Wasser löslich sind, durch viel Wasser aber ein basisches Salz ausscheiden.

Ein basisches Salz, $\dot{Hg}_3\,\dddot{N}_2$, erhält man, wenn man überschüssiges Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure erwärmt; es krystallisirt mit 3 At. Wasser in grossen, durchsichtigen Prismen oder weissen Oktaëdern, färbt die Haut schwarzbraun, wird durch viel Wasser in ein unlösliches basisches Salz verwandelt. Fügt man zu einer verdünnten Lösung des neutralen salpetersauren Salzes allmählig unter Umrühren eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit, so erhält man einen sammtschwarzen Niederschlag, den *Mercurius solubilis Hahnemanni*, $H_3N\,.\,NO_5 + 3\,Hg_2O$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd; neutrales scheint nicht in fester Gestalt zu bestehen; das lösliche basische Salz, $\dot{Hg}_2\,\dddot{N}$, erhält man durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Kochen; es krystallisirt mit 2 At. Wasser in durchsichtigen vierseitigen Säulen und Nadeln, wird von wenig Wasser gelöst, von viel Wasser in ein saures lösliches und ein unlösliches basisches Salz von schön gelber Farbe, *Turpethum nitricum*, $\dot{Hg}_3\,\dddot{N} + \dot{H}$, verwandelt, das bei längerm Kochen mit Wasser endlich ein braunes stark basisches Salz $= \dot{Hg}_6\,\dddot{N}$ hinterlässt.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\,\ddot{S}$; kocht man 2 Th. Quecksilber mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure,

so scheidet sich ein neutrales, krystallinisches Salz aus, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss wird, und nicht in aufgelöster Form existiren kann, durch Wasser wird es sogleich in ein saures lösliches und ein gelbes unlösliches, basisches Salz verwandelt, *Turpethum minerale* $= \dot{Hg}_3 \dddot{S}$.

Silber. Ag.

Gediegen kommt dieses Metall nur in geringen Quantitäten vor, meist findet sich Schwefelsilber andern Metallen beigemischt, besonders dem Schwefelblei und Schwefelkupfer. Von dem Blei, welches auf eine von den beim Blei angeführten Methoden aus dem Bleiglanz dargestellt worden ist, trennt man das Silber durch ***Abtreiben;*** man setzt nämlich das silberhaltige Blei auf einem aus gelöschtem Kalk oder Thon und ausgelaugter Holzasche construirten Heerde der Flamme eines angebauten Windofens aus; hierdurch wird das Blei allmählig oxydirt, und fliesst als Bleioxyd, *Bleiglätte*, grösstentheils durch eine besondere Rinne (*Glättgasse*) ab; gegen Ende des Processes, wo sich das sich nicht oxydirende Silber in einer kesselförmigen Vertiefung des Heerdes (der *Spur*) ansammelt, wird das Feuer verstärkt, bis die vorher bewegte Metallfläche ruhig wird, und in Regenbogenfarben spielt (*Silberblick*). Das so erhaltene Silber, (*Blicksilber*) muss noch auf dem sogenannten *Testheerde* feingebrannt werden, d. h. auf einem kleinen, aus Knochenerde und ausgelaugter Holzasche bestehenden, Heerde von Neuem mit Blei versetzt und einem Oxydationsfeuer ausgesetzt werden, damit das Kupfer sich zugleich mit dem Blei oxydire und in die Masse des Heerdes eindringe; hier tritt der Silberblick noch deutlicher hervor (*Brandsilber*).

Sollen Kupfererze auf Silber verhüttet werden, so wird dem auf gewöhnliche Weise bereiteten Kupfer die vierfache Menge Blei zugeschmolzen, und die Legirung dann in einzelne Platten abgestochen; diese werden auf einem Heerde, in dessen Boden sich eine Spalte befindet, stark erhitzt; das Blei schmilzt mit dem Silber verbunden, und läuft durch die Spalte (*Saigergasse*), während das Kupfer als poröse Masse mit noch etwas Blei verbunden (*Kienstock*) zurückbleibt. Das so ausgesaigerte silberhaltige Blei wird zur Ausscheidung des Silbers, wie oben, abgetrieben.

Bei sehr silberarmen Erzen muss man zur Ausscheidung des Silbers das sogenannte ***Amalgamationsverfahren*** einschlagen. Zu dem Behufe müssen die zu behandelnden Erze so gemischt werden, dass sie auf den Centner Erz $7\frac{1}{2}$ bis $7\frac{3}{4}$ Loth Silber, höchstens 7 *u.* Blei und 1 *u.* Kupfer enthalten; diese werden nun mit 10% Kochsalz gemengt, und unter fleissigem Umrühren geröstet.

Hierbei entweicht Wasser, Arsen, Salzsäure und schweflige Säure, es bildet sich schwefels. Natron, und das frei gewordene Chlor verbindet sich mit Silber und andern beigemengten Metallen.

Das vollkommen durchgeröstete, gepochte und ganz fein gemahlene Erz wird nun mit Wasser, Eisen und Quecksilber gemengt in eignen Fässern 14 bis 16 Stunden lang in steter Bewegung erhalten.

Hierbei verbindet sich das Chlor des Kupfers, Bleis und Silbers mit dem Eisen, diese Metalle selbst aber mit Quecksilber.

Das darauf gesammelte Amalgam wird in einem zwillichnen Sacke vom überschüssigen Quecksilber abgepresst, und dann in eigne Oefen auf Teller, die einer eisernen Stange aufsitzen, gebracht und ausgeglüht; die Quecksilberdämpfe condensiren sich in dem unterhalb befindlichen Wasser; das Silber bleibt mit den andern Metallen verunreinigt, als poröse, moosartige Masse auf den Tellern zurück (*Tellersilber*); dieses wird nun noch in Graphittiegeln umgeschmolzen, durch Aufstreuen von Kohle und Abziehen der Schlacke gereinigt (*Raffinatschmelzen*).

Chemisch reines Silber wird aus Chlorsilber dargestellt, indem man dasselbe entweder durch Kochen frischgefällten Chlorsilbers mit einer Kalilösung von 1,25 spec. Gew. (wo sich Oxyd bildet, was dann geglüht werden muss), oder durch Eintragen in schmelzendes kohlens. Natron und heftiges Glühen, oder durch Uebergiessen mit salzsäurehaltigem Wasser und Zusetzen von etwas Zink, oder durch Glühen mit Kreide und etwas Kohlenpulver, oder nur mit Colophonium reducirt; das auf letztre Art erhaltene poröse Silber ist noch mit Borax umzuschmelzen.

Reines Silber ist weiss, sehr glänzend, härter als Gold, weicher als Kupfer, äusserst dehnbar, elastisch, klingend, seine Krystallformen gehören dem hexaëdrischen Systeme an, spec. Gew. 10,47 bis 10,51, spec. Wärme = 0,05701, schmilzt in der Gelbrothglühhitze, kann nur im Focus eines Hohlspiegels verflüchtigt werden; beim Erwärmen an der Luft bleibt es unveränderlich, nimmt aber bei der Hitze, wo es völlig

geschmolzen ist, Sauerstoff auf, giebt ihn beim Erstarren wieder ab (*Spratzen*); kann auf glühender Kohle im Sauerstoff- oder Knallgasgebläse oder durch den Deflagrator entzündet werden, und verbrennt mit smaragdgrünem Lichte. Von Salzsäure wird das Silber nicht angegriffen.

Oxyde.

Silberoxydul, Ag_2O, bildet sich, wenn über bis 100° erwärmtes citronensaures Silberoxyd Wasserstoff geleitet wird; aus der Lösung des citronensauren Salzes wird das Oxydul durch Kali gefällt; schwarzes Pulver, wird durch Säuren und Ammoniak in Oxyd und metallisches Silber zerlegt; giebt mit Salzsäure eine braune unschmelzbare Substanz, die durch Ammoniak in Chlorid und Metall zersetzt wird.

Silberoxyd, AgO; durch Fällen von salpeters. Silberoxyd mit Aetzkali erhält man es als dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft, etwas Sauerstoff verlierend, schwarz wird, bräunt feuchtes Curcumäpapier, giebt kein Hydrat; bildet mit Säuren weisse oder gelbe Salze, von widrig metallischem Geschmack; diese werden sämmtlich durch Glühen zersetzt.

Die Lösungen der neutralen Salze röthen Lackmus nicht; von Schwefelwasserstoff werden sie schwarz, von Kaliumeisencyanür weiss gefällt; die ätzenden Alkalien bewirken hellbräunliche, die kohlensauren weisse, die fixen permanente, die flüchtigen im Ueberschuss lösliche Niederschläge. Salzsäure und lösliche Chlormetalle schlagen noch aus sehr verdünnten Lösungen Chlorsilber in klumpigen, weissen Massen nieder, die sich schnell am Lichte schwärzen, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich sind; durch alle unedeln Metalle, so wie durch Oxydulsalze wird das Silber aus seinen Lösungen regulinisch gefällt.

Silberhyperoxyd, AgO_2, setzt sich aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd am positiven Pole der Volta'schen Säule in schwarzen, metallglänzenden Nadeln oder Oktaëdern ab, die bei + 150° Sauerstoff verlieren; es enthält immer noch salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd, ja ist vielleicht eine chemische Verbindung $= 4\ AgO_2 + AgO . NO_5 + 2\ HO$.

Verbindungen mit andern Elementen.

Kohlenstoffsilber wird durch Glühen mancher pflanzensaurer Silberoxydsalze bei Ausschluss der Luft erhalten; durch Glühen

von cuminsaurem Silberoxyd erhielt man *einfach Kohlenstoffsilber*, AgC, als eine matte, gelbe, erdige Masse; durch Glühen von brenztraubensaurem oder maleinsaurem *doppelt Kohlenstoffsilber*, AgC_2, dunkelgraues Pulver, beide werden beim Glühen an der Luft zersetzt.

Chlorsilber, $AgCl$, findet sich in der Natur als *Silberhornerz* in glänzenden, durchscheinenden Würfeln und Oktaëdern oder in derben perlgrauen Massen; frisch gefällt bildet es weisse käsige Flocken, wird beim Schmelzen hornartig durchscheinend, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich in kochender concentrirter Salzsäure und schiesst daraus in Oktaëdern an, wird durch Ammoniak sehr leicht gelöst; in concentrirter siedender Kochsalzlösung ist es etwas auflöslich; beim Erkalten schiessen Würfel einer Verbindung beider Körper an $= NaCl + AgCl$.

Jodsilber, AgJ, findet sich selten natürlich vor, ist dem Chlorsilber sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem nur durch seine Unlöslichkeit in Aetzammoniak und die langsamere Schwärzung am Lichte; mit Jodkalium vereinigt es sich zu löslichen Salzen.

Schwefelsilber, AgS, findet sich in der Natur als *Silberglaserz* in schwärzlich bleigrauen Würfeln, die metallglänzend und geschmeidig sind, sehr häufig kommt es mit andern Schwefelmetallen verbunden vor; das künstlich bereitete ist schwarz, sehr weich, leichter schmelzbar als Silber. Mit andern Schwefelmetallen findet es sich häufig in der Natur vor, z. B. im *lichten Rothgültigerz* $= \dot{A}g_3\dddot{A}s$, im *Silberkupfererz* $= \dot{A}g\dot{C}u$, im *Sternbergit* $= \dot{A}g + 3\dot{F}e + \ddot{F}e$ u. s. w.

Selensilber findet sich natürlich vor, auch mit Selenkupfer verbunden im *Eukaerit* $= Cu_2Se + AgSe$.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, die Legirungen sind weniger weiss als Silber, doch sehr glänzend und dehnbar, dabei härter und klingender; das spec. Gew. ist verhältnissmässig geringer, als das der Bestandtheile (beide Metalle expandiren sich bei ihrer Verbindung).

Um den Silbergehalt einer solchen Legirung zu finden, bediente man sich bisher nur des Abtreibens auf der Kapelle (*Kupelliren*). Zu dem Behufe wird auf einer *Kapelle* (einem aus ausgelaugter Holzasche und etwas Knochenerde be-

reiteten flachen Schälchen) die Legirung je nach ihrem Kupfergehalte mit einer grössern oder geringern Menge Blei geschmolzen und in einer Muffel so lange erhitzt, bis das Metallkorn in glänzenden Regenbogenfarben spielt; es hat sich dann das Kupfer mit dem Blei oxydirt und ist von der Substanz der Kapelle aufgesogen worden; kupferfreies Silber bleibt zurück. Allein da man nach diesem Verfahren den Silbergehalt einer Legirung stets etwas geringer findet, als er in Wirklichkeit ist, so hat Gay Lussac vorgeschlagen, die Legirung in Salpetersäure aufzulösen, und das Silber mit einer Kochsalzlösung, in welcher man das Verhältniss zwischen dem Volumen der Flüssigkeit und ihrem Kochsalzgehalte genau kennt, niederzuschlagen; aus dem zur Ausfällung des Silbers nothwendigen Volumen der Kochsalzlösung lässt sich die Quantität des Chlorsilbers leicht finden, und der Silbergehalt der Legirung berechnen.

Fossil kommen 2 Verbindungen von Silber mit Quecksilber vor, das gewöhnliche Amalgam $= AgHg_2$, und der Arquerit $= Ag_6Hg$, theils in kleinen kuglichen Massen, theils in Oktaëdern und Rhombendodekaëdern; es ist metallglänzend, zinnweiss; künstlich erhält man dieses Amalgam, wenn man 3 Th. einer gesättigten Lösung von salpeters. Silberoxyd mit 2 Th. einer gesättigten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mengt, und ein Amalgam von 2 Th. Quecksilber und 1 Th. Blattsilber einlegt; die Verbindung scheidet sich meist in dendritisch gruppirten Blättchen (*Dianenbaum*) aus.

Salze.

Kohlensaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\ddot{C}$, ist künstlich dargestellt ein weisses unlösliches Pulver, kommt höchst selten in der Natur vor.

Salpetersaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\dddot{N}$; chemisch reines Silber wird in Salpetersäure gelöst und zur Krystallisation abgedampft; rhombische Tafeln, ohne Krystallwasser, luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen (*Höllenstein*); färbt die Haut und andre organische Substanzen, besonders am Lichte, schwarz; in Alkohol löslich.

Schwefelsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\dddot{S}$, wird durch Behandlung von metallischem Silber mit Schwefelsäure oder durch Zersetzung von salpeters. Silberoxyd mit schwefels. Natron erhalten; weisse, glänzende Nadeln oder krystallinisches Pulver, schwärzt sich am Lichte, schmilzt beim Er-

hitzen, löst sich in 88 Th. siedenden Wassers auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Silberoxyd-Ammoniak, *Knallsilber*, $H_3N.AgO$, wird durch Digestion von Silberoxyd mit Ammoniak, oder durch Fällen einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung mit Aetzkali bereitet; ein schwarzes Pulver, welches durch den geringsten Stoss, Druck, Erwärmen, electrischen Funken ausserordentlich heftig explodirt.

Palladium. Pd.

Dieses Metall findet sich in den Platinerzen, auch in kleinen Körnern ziemlich rein, auch mit Gold und Silber legirt, höchst selten als Selenpalladium. Die Lösung des Platinerzes in Königswasser wird mit kohlens. Natron neutralisirt und durch Cyanquecksilber gefällt; das niedergefallene Cyanpalladium wird durch Glühen reducirt.

Das Palladium ist dem Silber rücksichtlich seiner Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnlich, spec. Gew. geschmolzen 11,3, gewalzt 11,8; es ist wie Platin und Iridium dimorph, findet sich natürlich sowohl in Hexaëdern als in sechsseitigen Tafeln, schweissbar, äusserst strengflüssig; läuft beim Erhitzen blau an, wird aber in der Weissglühhitze wieder blank; spec. Wärme = 0,05927; von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von salpetriger Säure (nicht Stickstoffoxyd) aufgelöst. Bringt man auf ein Palladiumplättchen einen Tropfen Jodtinctur, und erhitzt es, so bleibt auf der weissen Fläche ein schwarzer Fleck zurück; der Weingeistflamme ausgesetzt, berust es stark, Kohlenstoffpalladium bildend.

Oxyde.

Palladiumsuboxyd, Pd_2O, bildet ein russschwarzes Pulver, welches durch Säuren in Oxydul und Metall verwandelt wird.

Palladiumoxydul, PdO, durch Fällen von salpeters. Oxydul mit kohlens. Natron; schwarzes, glänzendes Pulver, wird durch Glühen reducirt, bildet mit Wasser ein dunkelbraunes Hydrat, mit Säuren gelbe und braunrothe Salze, die sich mit Alkalisalzen zu farblosen Doppelsalzen vereinigen; sie sind übrigens isomorph den entsprechenden Verbindungen von Platin und Iridium.

Die Lösungen derselben werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt; Kaliumeisencyanür scheidet erst nach längerer Zeit eine

steife Gallert aus; Aetzkali, Aetzammoniak und kohlens. Natron fällen diese Salze bräunlich, durch kohlens. Kali und Ammoniak werden sie nicht präcipitirt; das Palladium wird aus solchen Lösungen durch alle unedeln Metalle regulinisch gefällt; Cyanquecksilber bewirkt einen gelblich weissen, gelatinösen Niederschlag; durch Glühen werden die meisten Palladiumsalze zersetzt.

Palladiumoxyd, PdO_2, dunkelgelbbraunes Hydrat, in der Siedehitze gefällt schwarz; beim Erhitzen des trocknen Hydrats entwickelt sich unter Explosion Wasser und Sauerstoff, entwickelt mit Salzsäure Chlor; in Sauerstoffsäuren löst es sich langsam auf.

Palladiumchlorür, $PdCl$, bildet rosenrothe Nadeln oder eine compacte, granatrothe Masse, die sich in Wasser mit rothbrauner Farbe auflöst, verbindet sich mit andern Chlormetallen.

Das Chlorid, $PdCl_2$, ist in fester Form unbekannt, es wird durch Behandlung des Chlorürs mit concentrirtem Königswasser erhalten, die Lösung entwickelt beim Abdampfen Chlor; das Chlorid bildet mit den Alkalichloriden braune oder rothe, krystallisirbare Doppelsalze.

Platin. Pt.

Dieses Metall findet sich nur gediegen im Schuttlande einiger Länder in rundlichen und eckigen grauschwarzen Körnern, verbunden mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, oft auch mit Gold und Eisen; aus dem platinhaltigen Sande gewinnt man jene Körnchen durch Schlämmen; dieselben enthalten 75 bis 87% reines Platin. Um Eisen und Gold aus jenen Körnern zu entfernen, digerirt man sie mit kaltem Königswasser; darauf werden sie wiederholt mit conc. Königswasser gekocht, so lange als sich noch etwas auflöst; die rothe Lösung wird alsdann mit Königswasser verdünnt und mit Salmiak versetzt, wodurch Platinsalmiak gefällt wird; durch Ausglühen dieses Niederschlags erhält man das Platin in höchst porösem Zustande; dieses wird nun heftig zusammengepresst, wiederholt geglüht und gehämmert, oder mit arseniger Säure und kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, an der Luft geglüht und gehämmert.

Das Eisen scheint im Platin nur chemisch gebunden vorzukommen, die Analysen der bisher untersuchten Platinerze stimmen mit folgenden Formeln überein: $FePt_4$, $FePt_3$, $FePt_2$.

Die Farbe des reinen Platins ist zwischen stahlgrau und silberweiss, kommt im haxëdrischen Systeme krystallisirt vor,

scheint aber wie Palladium und Iridium dimorph zu sein; sehr glänzend, weicher als Silber (iridiumhaltiges härter als Kupfer); spec. Gew. 21,4 bis 21,7, spec. Wärme 0,03243, im Ofenfeuer unschmelzbar, erweicht aber darin und lässt sich schweissen; schmelzbar im Knallgasgebläse, im Deflagrator schmilzt es und geräth ins Kochen; oxydirt sich bei keiner Temperatur an der Luft, ist nur in Königswasser löslich; auf trocknem Wege wird es durch ätzende und salpeters. Alkalien oxydirt.

Jenes poröse Platin (*Platinschwamm*), so wie das durch Fällung aus Auflösungen erhaltene schwarze Pulver (*Platinschwarz*, *Platinmohr*), hat a) die Eigenschaft, Gase zu condensiren, vorzüglich Ammoniakgas, von welchem der Platinschwamm sein 30- bis 40faches Volumen absorbirt, während der Platinmohr gar sein 250faches Volumen Sauerstoff aufnehmen soll; b) ferner hat es die Fähigkeit, mehrere chemische Verbindungen zwischen elastisch flüssigen Körpern zu Stande zu bringen; Wasserstoff und Sauerstoff werden zu Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäure, Alkohol und Sauerstoff zu Wasser und Essigsäure verdichtet; c) auch bringt es Umsetzungen in chemischen Verbindungen hervor; in einer Lösung von Salpeter, Aetzkali und Alkohol erzeugt es Kohlensäure und Ammoniak, Stickstoffoxydgas und Wasserstoff verwandelt es in Ammoniak und Wasser und dergl. m.; d) es bewirkt auch Zersetzungen, z. B. die des Wasserstoffhyperoxyds. In solchem porösen Zustande erhält man das Platin: ausser durch Erhitzen des Platinsalmiaks durch Fällung aus einer salzsauren Platinchloridlösung mittelst Zink, oder aus Platinsalmiak und Zink, oder aus mit Kali gefälltem Platinoxyd und Ameisensäure, oder durch Behandlung einer Legirung von 2 Th. Zink und 1 Th. Platin mit Schwefelsäure, am besten aber durch Erhitzen einer Lösung von Platinchlorür in Aetzkali mit Alkohol.

Oxyde.

Platinoxydul, PtO, aus Platinchlorür und Aetzkali dargestellt, ist ein schwarzes, wasserhaltiges Pulver, wird durch Erhitzen leicht reducirt, mit verbrennlichen Körpern erhitzt, verpufft es schwach; giebt mit Säuren bräunlichgrüne Salze, die durch Ammoniak grün, durch Salmiak nicht gefällt werden; durch Aetzkali wird es in Oxyd und Metall zerlegt.

Platinoxyd, PtO_2, salpetersaures Platinoxyd wird mit

einem halben Aequivalente Aetznatron gefällt; der Niederschlag ist hellrostfarben, schrumpft beim Trocknen zusammen und nimmt dunklere Farbe an, wird durch Erhitzen leicht reducirt, kann sich mit Säuren und mit Basen verbinden; die Verbindungen mit Säuren sind gelb oder roth und gehen mit den entsprechenden Alkalisalzen Verbindungen ein; die Verbindungen des Platinoxyds mit Basen sind unlöslich.

Durch Schwefelwasserstoff werden die Oxydsalze schwarzbraun gefällt; Salmiak und Chlorkalium schlagen gelbe Doppelsalze nieder, Chlornatrium nicht; durch Eisenvitriol entsteht keine Reduction, durch Zinnchlorür eine dunkelrothe Färbung, durch Jodnatrium eine dunkelbraune; alle unedeln Metalle schlagen das Platin aus seinen Lösungen regulinisch nieder.

Platinchlorid, $PtCl_2$, bildet eine rothe Salzmasse, die beim Trocknen schwarzbraun wird, sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, Lackmus röthet, Haut und Nägel purpurroth färbt, verbindet sich leicht mit andern Chloriden, bildet mit Salmiak, den in Wasser nur sehr wenig löslichen, gelb gefärbten, oktaëdrischen *Platinsalmiak* ($H_4NCl + PtCl_2$); erhitzt man das Chlorid bis zur Schmelzhitze des Zinns, so erhält man das Chlorür, PtCl, eine olivengrüne, in Wasser unlösliche Masse, welche nur durch heftiges Glühen völlig reducirt wird.

Knallplatin, *Platinoxyd-Ammoniak*, erhält man durch Fällen von schwefelsaurem Platinoxyd mit Aetzammoniak; der Niederschlag mit Natronhydrat zersetzt, hinterlässt Platinoxyd-Ammoniak, als ein braunes Pulver, welches bei + 214° explodirt, aber nicht durch Stoss oder den electrischen Funken.

Platinchlorüramid-Ammoniumoxyd, *Gros' Basis*, $H_2N.PtCl + H_4NO$, entsteht, wenn Platinchlorür-Ammoniak ($H_3N.PtCl$) mit Salpetersäure digerirt, bis es weiss geworden ist; es hat sich unter Abscheidung von metallischem Platin ein salpetersaures Salz der neuen Basis gebildet ($H_6N_2.Pt_2Cl_2 = Pt + HCl + H_2N.PtCl.H_3N$). Dieses salpetersaure Salz ist in Salpetersäure unlöslich, aber löslich in reinem Wasser; isolirt hat man die Basis noch nicht darzustellen vermocht, wohl aber in Verbindung mit mehreren andern anorganischen und organischen Säuren. Diese Salze sind meist löslich und krystallisirbar, lassen das Platin weder durch Zink noch durch Schwefelwasserstoff fallen; Aetzkali scheidet die Basis daraus unzersetzt ab.

Platinamid-Ammoniumoxyd, *Reiset's Basis*, $H_2N.Pt + H_4NO$; man siedet Platinchlorür-Ammoniak mit Aetzammoniak, bis sich alles aufgelöst hat; aus der Lösung schlägt man durch

Alkohol die Chlorverbindung der Basis = $H_2NPt.H_3NCl$ nieder, löst diese in Wasser und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd; das von Chlorsilber abfiltrirte schwefelsaure Salz zersetzt man mit Barytwasser; die filtrirte, über Schwefelsäure verdunstete Flüssigkeit scheidet die fragliche Basis in Form von kleinen Prismen ab; sie ist geruchlos, schmeckt ätzend alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an, lässt sich in Wasser ohne Zersetzung kochen, selbst mit kaustischen Alkalien; durch Behandlung ihrer Chlorverbindung mit Salpetersäure wird sie in das salpetersaure Salz der Gros'schen Basis verwandelt. Die Salze dieser Basis sind neutral, von rein salzigem Geschmacke, meist krystallisirbar, lassen auf nassem Wege durch Reagentien nicht die Gegenwart von Platin erkennen.

Rhodium. R.

Nachdem aus der Lösung des Platinerzes Palladium und der grösste Theil des Platins entfernt worden ist, fällt man aus der rückständigen Flüssigkeit Quecksilber, Rhodium und das aufgelöst gebliebene Platin metallisch durch einen Eisenstab; das Quecksilber entfernt man durch Salpetersäure, das Platin und Rhodium werden aber in Königswasser aufgelöst, mit Kochsalz versetzt, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen; letztrer lässt das Chlorrhodiumnatrium ungelöst; dieses wird durch Glühen reducirt, das Kochsalz mit Wasser ausgezogen.

Das Rhodium lässt sich in zusammenhängender Gestalt nur durch das Knallgasgebläse erhalten; es ist dann silberweiss, metallglänzend, spröde, spec. Gew. 11,0; löst sich in keiner Säure, wenn es nicht mit Platin legirt ist; durch Schmelzen mit ätzenden, salpetersauren oder doppelt schwefelsauren Alkalien wird es oxydirt; als sehr feines Pulver oxydirt es sich schon beim Erhitzen an der Luft.

Oxyde.

Rhodiumoxydul, RO, ist noch nicht isolirt dargestellt worden.

Rhodiumoxyd, R_2O_3, auf trocknem Wege erhalten, ist ein grünlich graues, in Säuren unlösliches Pulver; aus einer Lösung gefällt, ist es schmutzig grün und enthält immer Alkali gebunden.

Dieses Oxyd geht mit dem Oxydul Verbindungen ein; durch Oxyda-

tion des Rhodiums bildet sich ein schwarzes Pulver, $\dot{R}_3 + \ddot{R}$. Die Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren sind gelb oder bräunlich roth; durch Schwefelwasserstoff wird es braun gefällt, durch Alkalien gelb, durch Eisenvitriol und Kaliumeisencyanür nicht, durch alle unedle Metalle als schwarzes Pulver.

Das Rhodiumchlorid ist trocken braunschwarz, zerfliesslich, bildet mit den Alkalichloriden rosenrothe Salze.

Iridium. Ir.

Im Ural'schen Platinerze finden sich 3 bis 5% Iridium; es kommt auch in einzelnen Körnern nur mit Osmium legirt vor; eine solche Legirung bleibt auch beim Auflösen der Platinkörner in Königswasser zurück. Es kommt übrigens auch ziemlich rein vor und zwar dimorph, theils in Hexaëdern, theils in sechsseitigen Tafeln. Am einfachsten trennt man jene beiden Metalle dadurch, dass man diese Legirung mit Salpeter in einer Retorte zusammenschmilzt, die geglühte Masse mit Salpetersäure kocht, und die gebildete Osmiumsäure im Wasserbade abdestilliren lässt; aus der rückständigen Masse zieht man den Salpeter mit Wasser aus, Iridiumoxyd bleibt zurück; dieses wird in Salzsäure gelöst, mit Salmiak zersetzt, verdunstet und geglüht; der Rückstand ist Iridium.

Das Iridium bildet ein graues Metallpulver, spec. Gew. 15,68, schmilzt nicht im Knallgasgebläse, wohl aber im Deflagrator; im letztern Falle ist es weiss, glänzend, spec. Gew. 18,68, spec. Wärme = 0,03683; in Säuren unlöslich, mit Platin legirt löst es sich etwas in Königswasser auf; digerirt man schwefelsaures Iridiumoxyd mit Alkohol, so erhält man dieses Metall als sehr feines Pulver, welches die Eigenschaften des Platinschwammes in erhöhtem Grade besitzt; es oxydirt sich dann auch leicht an der Luft. In Lösung gebracht werden kann das Iridium durch Glühen mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, oder dadurch, dass über mit Kochsalz gemengtes Iridium Chlorgas geleitet wird.

Oxyde.

Iridiumoxydul, IrO, bildet trocken ein schwarzes, schweres Pulver, in Säuren unlöslich; wird es aus dem Chlorür mit Aetzkali ausgeschieden, so bildet es ein graugrünes Hydrat, welches sich in Säuren und Alkalien leicht löst;

verliert beim Glühen den Sauerstoff nicht; die Salze sind schmutzig grün.

Iridiumsesquioxydul, Ir_2O_3, durch Glühen von Kaliumiridiumchlorid mit kohlensaurem Kali erhalten, bildet sich beim Glühen des Iridiums mit ätzenden Alkalien, ist ein bräunlich schwarzes Pulver, verliert seinen Sauerstoff erst über der Schmelzhitze des Silbers, wird durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt; explodirt beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern, ist in Säuren unlöslich; aus dem Sesquichlorür und Aetzkali erhält man ein kalihaltiges Hydrat, braun, in Säuren löslich; seine Salze sind dunkelbraun. Das Sesquioxydul geht mit dem Oxydul eine blaue Verbindung ein.

Iridiumoxyd, IrO_2, ist noch nicht isolirt dargestellt worden, bildet mit Säuren schwarze Salze, deren rothe Lösungen durch Alkalien nicht gefällt werden; durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen entfärbt.

Iridiumsesquioxyd, IrO_3, wird aus Kaliumiridiumsesquichlorid durch kohlensaures Kali gefällt, nur als braungelbes Hydrat bekannt, enthält immer Alkali, decrepitirt beim Erhitzen heftig, Wasser und Sauerstoff abgebend; löst sich in Salzsäure mit gelber oder rother Farbe.

Chloride.

Iridiumchlorür, JrCl, durch Glühen von pulvrigem Iridium in Chlor; olivengrünes Pulver bildet mit Alkalichloriden schmutzig grüne Salze.

Iridiumsesquichlorür, Ir_2Cl_3, ist bräunlich gelb, in Wasser unlöslich, giebt mit Alkalichloriden Salze.

Iridiumchlorid, $IrCl_2$, durch Kochen von Sesquichlorür mit Königswasser und Abdampfen erhalten; schwarze, nicht krystallinische, zerfliessliche Masse, bildet mit Alkalichloriden Salze.

Iridiumsesquichlorid, $IrCl_3$, im isolirten Zustande unbekannt, das Kaliumiridiumsesquichlorid, ($3\,KCl + IrCl_3$) bildet sich durch Kochen des mit Salpeter geglühten Iridiums in Salzsäure; rhombische Krystalle von bräunlicher Farbe, im Wasser mit rosenrother Farbe löslich.

Eine natürlich vorkommende Legirung von Iridium mit $^1/_5$ Platin hat ein spec. Gew. = 22,80.

Ruthenium. Ru.

Werden Platinrückstände mit Salpeter geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgezogen, darnach aber mit Königswasser gekocht, die letztre Lösung abgedampft, mit Wasser ausgezogen und mit kohlensaurem Kali gefällt, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der in Salzsäure gelöst eine tiefpurpurrothe Lösung giebt, aus welcher durch Zink das Ruthenium gefällt wird. Zu der wässrigen Lösung des mit Salpeter geschmolzenen Rückstandes setzt man etwas Salpetersäure, welche unreines Ruthenoxydkali niederschlägt; dieses wird in Salzsäure gelöst, gekocht, durch Verdünnung mit Wasser die Kieselsäure gefällt, und aus der wieder filtrirten und eingedampften Flüssigkeit durch Chlorkalium Chlorruthenkalium präcipitirt.

Das Ruthenium ist schwarzgrau oder weissgrau metallglänzend, leichter als Iridium; an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in ein blaues Oxyd; das Ruthen scheint dem Rhodium isomorph zu sein. Mit Salpeter oder Kali geschmolzen, löst es sich in Wasser vollständig mit orangegelber Farbe auf.

Dieses Metall bildet mehrere Oxydationsstufen; das blaue Oxyd wird durch Erhitzen nicht reducirt. Das Oxyd, Ru_2O_3, ist schwarz als Hydrat. Das Chlorid (Ru_2Cl_3 ?) ist pomeranzengelb, wird durch Schwefelwasserstoff zum Theil in lasurblaues Chlorür verwandelt, ebenso durch metallisches Zink.

Chlorruthenkalium, $2\,KCl + Ru_2Cl_3$, bildet pomeranzengelbe Cuben.

Osmium. Os.

Dieses Metall kommt immer mit dem Iridium legirt vor; um es darzustellen schmilzt man diese Legirung mit Salpeter und fängt die entwickelte Osmiumsäure in der Vorlage auf; aus dem Rückstand in der Retorte wird durch Digestion mit Salpetersäure oder Salzsäure die Osmiumsäure vollends ausgetrieben und gesammelt; die Säure reducirt man entweder durch Kochen mit Ammoniak, Auflösen des hierdurch gefällten Osmiumsesquioxyduls in Salzsäure und Verdampfen desselben mit Salmiak und Glühen, oder dadurch, dass die Osmiumsäure mit Salzsäure und Quecksilber digerirt, und das ausgeschiedene Osmiumamalgam durch Erhitzen zersetzt wird.

Osmium ist compact bläulich weiss, weniger glänzend

als Platin, oder bildet ein poröses Pulver, spec. Gew. 10,0; im Ofenfeuer unschmelzbar; nicht flüchtig, lässt sich durch Erhitzen an der Luft entzünden, macht die Alkoholflamme sehr leuchtend; in Salpetersäure ist es löslich, wenn es nicht stark geglüht worden war, ausserdem in allen Säuren unlöslich.

Oxyde.

Osmiumoxydul, OsO, aus Kaliumosmiumchlorür und Aetzkali; tief dunkelgrünes, alkalihaltiges Hydrat, verliert erst im Glühen das Wasser, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft zu Osmiumsäure, explodirt mit verbrennlichen Körpern erhitzt, bildet mit Säuren dunkelgrüne Lösungen.

Osmiumsesquioxydul, Os_2O_3; Osmiumsäure wird mit Ammoniak versetzt und bei 40° digerirt, fällt als dunkelbraunes Pulver nieder, hält etwas Ammoniak zurück, verpufft beim Erhitzen; bildet mit Säuren braune Lösungen.

Osmiumoxyd, OsO_2, aus Kaliumosmiumchlorid und kohlensaurem Kali; schwarzes Pulver, feuerbeständig, an der Luft geht es beim Erhitzen in Osmiumsäure über; vom Wasserstoff wird es ohne Anwendung von Wärme reducirt, explodirt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, in Säuren unlöslich, verbindet sich nur mit Schwefelsäure.

Osmiumsäure, Osmiumbioxyd, OsO_4, erzeugt sich beim Verbrennen oder Oxydiren des Osmiums mit Salpetersäure; lange, farblose Prismen, von höchst unangenehmen, stechendem Geruche und brennendem Geschmacke, unter 100° schmelzbar und sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, ohne Reaction auf Lackmus, explodirt auf glühenden Kohlen; eine Spiritusflamme wird dadurch so leuchtend, wie brennendes Leuchtgas; durch oxydirbare Körper wird sie leicht zu Sesquioxydul reducirt; schweflige Säure bewirkt aus den Lösungen einen blauen, Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag.

Chloride.

Osmiumchlorür, $OsCl$, bildet sich, wenn man Chlor über Osmium leitet, zunächst dem Osmium: dunkelgrüne, zerfliessliche Nadeln.

Osmiumsesquichlorür, Os_2Cl_3, im isolirten Zustande unbekannt; nur mit Salmiak verbunden.

Osmiumchlorid, $OsCl_2$, bildet sich durch Leiten von

Chlor über Osmium, entfernter dem letztern; dunkelrothes Pulver, feucht werdend, in Wasser mit gelber Farbe löslich, bildet mit Chlorkalium dunkelbraune Oktaëder.

Osmiumsesquichlorid, isolirt unbekannt; bildet sich, wenn Osmiumsäure mit Ammoniak gesättigt und dann wieder mit Salzsäure neutralisirt wird, $H_4NCl + OsCl_3$, braun, löslich.

Gold. Au.

Das Gold kommt in der Natur nur gediegen vor, enthält immer zugleich etwas Silber; es findet sich in kleinen Körnern im Sande der Flüsse, im Schuttlande und eingesprengt in ältern und neuern Gebirgsformationen; man gewinnt das Gold meist nicht blos durch alleiniges *Schlämmen* des Sandes, sondern man pflegt das hierdurch erhaltene unreine Gold unmittelbar mit Quecksilber zu *amalgamiren*, presst das Amalgam aus, und destillirt das Quecksilber ab. Die goldhaltigen Kiese werden zuerst gepocht und geröstet, und dann wie der Goldsand behandelt. Von *Silber* trennt man das Gold auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen mit Schwefel und Bleiglätte oder mit Schwefelantimon; das gebildete Antimongold wird durch Rösten vom Antimon befreit. Auf nassem Wege wendet man die Scheidung *in die Quart* an, wenn mehr Gold als Silber in der Verbindung enthalten ist; man schmilzt dem Golde so viel Silber zu, dass der Silbergehalt $^3/_4$ der Masse ausmacht, und löst das Silber in Salpetersäure auf, Gold bleibt als schwarzbraune, wenig glänzende Masse zurück; ist dagegen aus goldhaltigem Silber das Gold auszuscheiden, so löst man entweder das Silber in Schwefelsäure auf, oder das Gold in Königswasser (Chlorsilber bleibt dann ungelöst), durch Eisenvitriol wird das Gold dann als braunes Pulver gefällt; fein vertheiltes Gold ist mit Borax und etwas Salpeter umzuschmelzen.

Gold ist hochgelb, sehr glänzend, dehnbar im höchsten Grade, weicher als Silber, nicht sehr klingend; Krystallform dem hexaëdrischen Systeme angehörend, spec. Gew. 19,4 bis 19,6, spec. Wärme = 0,03244, schmilzt in der Weissglühhitze bei 1097° und wird dabei meergrün; verflüchtigt sich nur wenig im Knallgasgebläse, bleibt an der Luft unverändert, wird von Salpetersäure nicht oxydirt, von Königswasser schon in der Kälte als Chlorid aufgelöst.

Oxyde.

Goldoxydul, Au_2O, aus Goldchlorür und Kali; grünes, leicht zersetzbares Pulver; Salze unbekannt, durch Salzsäure wird es in Chlorid und metallisches Gold zerlegt.

Goldoxyd, Au_2O_3; das durch Talkerde aus Goldchlorid gefällte Oxyd wird durch Salpetersäure von der Talkerde befreit; dunkelbraunes Pulver, als Hydrat hell röthlichgelb; am Lichte reducirbar, leichter noch durch Erhitzen; löst sich in Salzsäure, wird jedoch aus letztern Lösungen durch Verdünnung gefällt, besitzt fast gar keine basischen Eigenschaften, vertritt aber oft die Stelle einer Säure, und bildet namentlich mit Alkalien fast farblose Salze.

Chloride.

Goldchlorür, Au_2Cl, durch Erhitzen des Chlorids bis 230°; ist gelblich weiss, in Wasser unlöslich, sich darin in metallisches Gold und Chlorid zersetzend.

Goldchlorid, Au_2Cl_3, durch Auflösen des Goldes in Königswasser und Abdampfen; krystallisirt mit Salzsäure verbunden in hellgelben, vierseitigen Säulen oder abgestumpften Oktaëdern, färbt Haut, Haare und dergl. dunkelroth, zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Wasser und Salzsäure und hinterlässt reines Chlorid als dunkelrubinrothe, krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich mit rothbrauner Farbe auflöst und Lackmus röthet; bei stärkerm Erhitzen wird es zu Chlorür und endlich zu metallischem Golde reducirt; die Lösung des Goldchlorids zersetzt sich am Tageslichte.

Von Schwefelwasserstoff wird sie schwarz gefällt, der Niederschlag ist in Schwefelwasserstoff-Ammoniak löslich; die flüchtigen Alkalien geben gelbe, ammoniakhaltige Niederschläge; Oxalsäure erzeugt eine dunkelschwarzgrüne Färbung und Fällung von metallischem Gold; Eisenvitriol fällt metallisches Gold mit dunkelbrauner Farbe; Zinnchlorür bewirkt selbst in den verdünntesten Lösungen eine purpurrothe Färbung, in concentrirten einen dunkelpurpurnen Niederschlag; durch Silber und alle unedeln Metalle wird das Gold regulinisch gefällt.

Das Goldchlorid vereinigt sich mit den Alkalichloriden; das Natriumgoldchlorid, *Aurum muriaticum natronatum*, $NaCl + Au_2Cl_3$, krystallisirt mit 4 At. Wasser in gelben, vierseitigen Prismen, luftbeständig.

Verbindungen mit andern Elementen.

Verbindungen des Goldes mit Silber finden sich nicht nur in der Natur, sondern werden auch künstlich dargestellt; diese Legirungen sind meist blasser als Gold, aber gleich dehnbar; diese beiden Metalle dehnen sich bei ihrer Verbindung etwas aus.

Goldamalgam, krystallisirt in weissen Prismen oder in dendritischer Form.

Mit Kupfer wird das Gold am häufigsten legirt; diese Verbindungen sind härter und fester als Gold.

Knallgold; wird Goldchlorid mit überschüssigem Ammoniak digerirt, so entsteht ein *chlorhaltiges Knallgold*, welches erst bei + 200 explodirt; wird aber dieses mit einem Gemeng von Aetzkali und Aetzammoniak dargestellt, so bildet sich *chlorfreies Knallgold:* ein gelbbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich; explodirt äusserst heftig beim Reiben, Stossen oder Erhitzen über 100°; es ist aus $2\,H_3N + Au_2O_3HO$ constituirt, enthält aber, wenigstens kurz vor der Explosion, wahrscheinlich Stickstoffgold, wobei folgende Formeln möglich sind: $Au_2N + H_3N + 3\,HO$ oder $Au_2N + [Au_2O_3 \,.\, 3\,H_3N] + 3\,HO$.

Goldpurpur, $Au\,Sn_2\,O_4$, wird erhalten, wenn zu einer stark verdünnten Lösung salpetersäurefreien Goldchlorids eine Lösung von Zinnsesquichlorür in einzelnen, kleinen Portionen allmählig unter Umrühren gesetzt wird; der Niederschlag, der anfangs sich beim Umrühren immer wieder auflöst, hat sich nach 24 Stunden meist vollständig abgesetzt; purpurrothes oder schmutzigbraunes Pulver, beim Trocknen heller werdend, in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, ausser in Aetzammoniak mit Purpurfarbe; beim Abdampfen entsteht ein gleichgefärbter Körper, der in Ammoniak nicht wieder löslich ist; beim Glühen giebt er nur Wasser ab, und behält seine Farbe. Salzsäure löst daraus Zinnchlorid auf und hinterlässt metallisches Gold; durch Schmelzen mit kohlensaurem oder doppeltschwefelsaurem Kali verändert er sich nicht.

Dieser Körper besteht entweder aus fein vertheiltem Gold mit Zinnoxyd (was aber, da Quecksilber aus dem Goldpurpur kein Gold auszieht und Ammoniak den Goldpurpur ohne Hinterlassung von Gold vollständig auflöst, ziemlich unwahrscheinlich ist), oder aus Zinnsesquioxydul und einer Verbindung von gleichen Atomen Gold und Sauerstoff $=$ $Au\,O + Sn_2\,O_3$.

Zinn. Sn.

Das gewöhnlichste Zinnerz ist der *Zinnstein;* seltner ist der *Zinnkies* $\left.\begin{matrix}\dot{F}e_2\\ \dot{Z}n_2\end{matrix}\right\}\ddot{S}n + \dot{C}u_2\ddot{S}n$; gediegen kommt es nie vor; aus dem Zinnstein bereitet man das Zinn, indem man das Erz pocht, röstet, durch Schlämmen vom Muttergestein trennt, und alsdann durch Kohle in Schacht- oder Flammöfen reducirt; durch Umschmelzen mit verschiedenen Zuschlägen wird das Zinn von den dasselbe oft begleitenden Metallen möglichst gereinigt. Chemisch rein erhält man es durch Reduction des künstlich bereiteten, reinen Zinnoxyds.

Das Zinn ist weiss, sehr glänzend, lässt sich in dünne Plättchen *(Stanniol)* ausdehnen, nicht in Drähte ziehen, ist weich, knirscht beim Biegen *(schreit)*, hat hakigen Bruch, krystallisirt galvanisch ausgeschieden im pyramidalen System, durch Reduction bei niedrigern Temperaturen erhalten, im tesseralen; spec. Gew. 7,285 bis 7,299, spec. Wärme = 0,05623, schmilzt bei 228°, nur in strengster Weissglühhitze flüchtig, entzündet sich erst bei sehr hohen Temperaturen und brennt mit sehr weisser Flamme, oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig; von Salpetersäure wird es oxydirt, nicht aufgelöst, von Salzsäure wird es als Chlorür aufgelöst, nur langsam von Schwefelsäure angegriffen; doppelt schwefelsaures Kali, Alaun und Salmiak, und doppelt weinsaures Kali lösen es auf; von ätzenden Alkalien wird es ebenfalls oxydirt.

Oxyde.

Zinnoxydul, SnO, durch Fällen von Zinnchlorür mit kohlensaurem Kali; der bei 80° bis 90° getrocknete Niederschlag ist ein weisses Hydrat, welches nur durch Erhitzen in Wasserstoff oder Kohlensäure vom Wasser ohne gleichzeitige Oxydation befreit werden kann; besser erhält man es durch Zusammenreiben von 4 Th. krystallisirten Zinnchlorürs mit 7 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons; die von selbst schmelzende Masse wird erhitzt, bis die Masse schwarzblau geworden, und dann mit Wasser ausgesüsst und bei 20° getrocknet; es ist dann schwarzgrau oder olivenfarbig, luftbeständig, verglimmt beim Erhitzen wie Feuerschwamm zu

Oxyd; das Hydrat, $\dot{H}\dot{S}n$ (oder $\dot{H}_2\dot{S}n$), verliert beim Kochen sein Hydratwasser; wird es mit weniger kaustischem Kali gekocht, als worin es sich auflösen kann, so scheiden sich kleine glänzende, schwarze und harte Krystalle des wasserfreien Oxyduls aus, die bei + 200° decrepitiren und sich in die olivenfarbene Masse des gewöhnlichen Oxyduls verwandeln.

Die Salze des Oxyduls sind meist farblos, von höchst widerlich metallischem Geschmack, zersetzen sich durch Erhitzen an der Luft, röthen stets Lackmus; mehrere neutrale Salze werden durch Wasser in saure lösliche und basische unlösliche zerlegt.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich in sehr viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak nur langsam zu Sulphid auflöst; Kaliumeisencyanür giebt einen weissen, Aetzkali einen weissen, im Ueberschuss löslichen, Aetzammoniak und die kohlensauren Alkalien weisse permanente Niederschläge; durch Zink wird das Zinn metallisch in weissgrauen Blättchen gefällt; mit Goldsolution geben sie einen purpurfarbnen oder violetten Niederschlag; von Eisen-, Kupfer- und Quecksilber oxydsalzen werden sie in Zinnoxydsalze verwandelt; vor dem Löthrohre geben sie mit Soda im Reductionsfeuer ein weisses, geschmeidiges Metallkorn.

Zinnsesquioxydul, Sn_2O_3, durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Zinnchlorür erhalten, ist ein weisses, schleimiges Hydrat, welches durch Entwässern im sauerstofffreien Raume sich in ein schwarzbraunes Pulver verwandelt; vom Oxydul unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in Aetzammoniak, vom Oxyd durch die Fällbarkeit seiner salzsauren Lösung mittelst Goldsolution.

Zinnoxyd, Zinnsäure, SnO_2, findet sich natürlich als *Zinnstein* in durchscheinenden Oktaëdern, meist von bräunlicher Farbe, wird künstlich in 2 Modificationen erhalten; das *b* Zinnoxyd entsteht durch Oxydation des Zinns mittelst Salpetersäure; es ist ein weisses, pulvriges Hydrat, $\dot{H}\dot{S}n$, welches bei starkem Erhitzen Wasser verliert und vorübergehend gelb wird, unschmelzbar und feuerbeständig, röthet Lackmus nicht, löst sich nicht in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, nimmt aber von beiden letztern Säuren etwas auf; durch Glühen mit Alkalien wird es in *a* Zinnoxyd verwandelt; letztres bereitet man auch durch Fällung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Kali; dieses ist als

Hydrat $\dot{H}_2\ddot{S}n$ weiss, gallertartig, röthet Lackmus, wird beim Trocknen seidenglänzend, zerreiblich, löst sich schon in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure; auch in kalter Salpetersäure, fällt aber durch Kochen dieser Lösung in gallertartiger Form wieder nieder. Durch Auflösen dieser Oxyde in Alkalien und Fällen durch Säuren lässt sich nicht eine Modification in die andere verwandeln.

Das Zinnoxyd verbindet sich mit Säuren und mit Basen; die zinnsauren Salze werden durch Glühen so zersetzt, dass das Zinnoxyd indifferent und die Basis frei wird. Die Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren sind farblos, werden durch Glühen zersetzt, die Lösungen röthen Lackmus; die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in Salzsäure dann auf, wenn sie vorher nicht geglüht worden waren. Die Salze von *a* Zinnoxyd sind im Allgemeinen löslicher, die von *b* Zinnoxyd werden durch Wasser in freie Säure und basische Salze zerlegt.

Aus ihren Lösungen geben sie mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in Schwefellebern löslichen, Niederschlag, mit Kaliumeisencyanur eine weisse steife Gallert; die ätzenden Alkalien bewirken weisse, im Ueberschuss lösliche, die kohlensauren permanente Niederschläge; aus seinen sauren Lösungen wird das Zinnoxyd durch Zink als weisses, gelatinöses Hydrat unter Wasserstoffentwicklung gefällt; Goldsolution zeigt keine Reaction auf die Oxydsalze.

Verbindungen mit andern Elementen.

Zinnchlorür, $\dot{S}nCl$: leitet man trocknes Salzsäuregas über Zinnspähne, so erhält man das wasserfreie Chlorür als eine feste, grüne, glänzende, durchscheinende Masse, welche vor der Rothglühhitze schmilzt und sich bei derselben verflüchtigt. Durch Auflösen überschüssigen Zinns in Salzsäure erhält man das Chlorür mit 1 At. Wasser verbunden in weissen, rhombischen Säulen oder Nadeln; löst sich in wenig Wasser und röthet Lackmus, durch viel Wasser wird die Lösung getrübt, und Oxychlorür, $\dot{S}nCl + \dot{S}n + \dot{H}$, scheidet sich aus; durch Salmiak, doppelt weins. Kali oder ein wenig Salzsäure kann jene Zersetzbarkeit in Wasser verhindert werden. Zinnchlorür wirkt auf viele Körper reducirend; namentlich wird Arsensäure und arsenige Säure zu Metall reducirt; die Lösung zieht aus der Luft schnell Sauerstoff an, Oxyd und Chlorid bildend. Mit schwefliger Säure und Salzsäure

giebt Zinnchlorür beim Erwärmen einen gelblichen Niederschlag von Zinnsulphid ($6\,SnCl + 2\,SO_2 + 4\,HCl = SnS_2 + 4\,HO + 5\,SnCl_2$.

Zinnchlorid, $SnCl_2$, entsteht durch Verbrennen von Zinn in Chlorgas oder durch Erhitzen von 1 Th. Zinnfeilspähnen mit 4 Th. Quecksilberchlorid; es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (*Spiritus fumans Libavii*), siedet bei 120°; mit $\frac{1}{3}$ Wasser übergossen wird sie fast butterartig (*Butyrum stanni*); an der Luft zieht sie Wasser an und wird krystallinisch; die wässrige Lösung löst Zinn auf und bildet Chlorür; sie absorbirt Ammoniak und bildet damit ein weisses Pulver. Mit Alkalichloriden bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Verbindungen.

Das *a* Zinnoxyd giebt mit Salzsäure eine in dieser Säure unlösliche, wohl aber in Wasser auflösliche Verbindung.

Einfach-Schwefelzinn, SnS, wird durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel und Glühen dargestellt; es ist krystallinisch, blaugrau, metallglänzend, schwerer schmelzbar als Zinn, löst sich in Salzsäure vollkommen auf.

Anderthalb-Schwefelzinn, Sn_2S_3, stellt man dar durch Erhitzen des einfachen Schwefelzinns mit $\frac{1}{3}$ Schwefel; es ist schmutzig gelb; durch Salzsäure wird es in Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Zinnsulphid zerlegt.

Doppelt-Schwefelzinn, SnS_2, wird erhalten durch Fällen von Zinnoxydsalzen mittelst Schwefelwasserstoff, oder durch Erhitzen von 12 Th. Zinn, 6 Th. Quecksilber, 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak, und nach vielen andern Methoden; es bildet eine gelbe, voluminöse, glasige Masse oder goldglänzende Blättchen (*Aurum musivum, mosaïcum*), ist in Säuren unlöslich ausser in Königswasser; wird von ätzenden Alkalien und Schwefellebern leicht aufgelöst, und verliert beim Glühen die Hälfte seines Schwefels. Mit Schwefelnatrium bildet es eine schön krystallisirbare Verbindung $= 2\,NaS + SnS_2 + 12\,\dot{H}$.

Zinn und Blei verbinden sich in jedem Verhältnisse; 1 Th. Zinn und 2 Th. Blei ist das *Schnellloth* der Klempner; diese Verbindung, einmal entzündet, brennt von selbst fort. Eine Legirung von 3 Th. Zinn und 1 Th. Blei dient zur Fertigung von Orgelpfeifen; ein Gemisch von 19 Th. Blei und 29 Th. Zinn wird zur Fertigung der *Fahluner Diamanten* benutzt; eine Legirung von 1 At. Blei und 3 At.

Zinn schmilzt bei 187°, von 1 At. Blei und 2 At. Zinn bei 200°, von gleichen Atomen Zinn und Blei bei 240°, von 1 At. Zinn und 2 At. Blei bei 270° und von 1 At. Zinn und 3 At. Blei bei 280°.

Ueber Legirung von Zinn mit Wismuth, und mit Blei und Wismuth sehe man das Allgemeine über Legirungen.

Mit Kupfer lässt sich das Zinn in vielen Verhältnissen zusammenschmelzen; beim Erkalten scheidet sich das Zinn jedoch grösstentheils wieder aus; die Bronze der Alten enthält neben Kupfer 3 bis 15% Zinn; das Kupfer wird dadurch mehr gelblich und hart; das *Kanonenmetall* ist eine Legirung von 100 Th. Kupfer und 10 oder 11 Th. Zinn; es ist ziemlich hart, nach dem Ablöschen mit kaltem Wasser hämmerbar. Die *Glockenspeise* enthält durchschnittlich 22% Zinn; sie ist gelblich grauweiss, feinkörnig, hart, spröde, leicht schmelzbar, dünnflüssig; erhitzt und schnell erkaltet, lässt sie sich hämmern; bei nochmaligen Erhitzen und langsamen Erkalten wird sie hart und spröde. *Spiegelmetall* besteht aus 2 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn, ist weiss, dicht, hart, feinkörnig, schöne Politur annehmend, wird zu Metallspiegeln verwendet.

Spiessglanz. *Antimon.* Sb.

Dieses Metall kommt höchst selten gediegen vor, meistens an Schwefel gebunden im *Grauspiessglanzerz:* aus letzterem bereitet man es im Grossen so, dass in besondern Saigeröfen oder Saigertöpfen das Erz vom Muttergestein abgeschmolzen wird. Aus dem so erhaltenen Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) erhält man das Metall auf verschiedene Weise; gewöhnlich schmilzt man 100 Th. davon mit 42 Th. Eisengranalien, 10 Th. wasserfreiem Glaubersalz und 2½ Th. Kohle zusammen; das Metall enthält alsdann noch Schwefel, Arsen, Eisen und Kupfer; um es von diesen Beimengungen zu befreien, schmilzt man 16 Th. desselben mit 1 Th. *Antimonium crudum*, und erst mit 2 Th., dann 1½ Th. und endlich mit 1 Th. kohlens. Natrons, jedesmal eine halbe Stunde, zusammen. Vom Blei trennt man das Antimon, wenn man ⅓ des Regulus mit Salpetersäure oxydirt, und das gebildete Oxyd mit den übrigen ⅔ des Metalls zusammenschmilzt.

Reines Antimon ist ziemlich silberweiss, glänzend, von kleinblättrigem Gefüge, langsam abgekühlt aber oder unrein ist es grossblättrig, spröd, leicht pulverisirbar, Grundform

rhomboëdrisch, spec. Gew. 6,715, spec. Wärme = 0,05077, schmilzt bei 425°, verflüchtigt sich in bedeckten Gefässen in der Weissglühhitze nicht, in offnen Gefässen verdampft es bei der Rothglühhitze und siedet bei der Weissglühhitze; luftbeständig, verbrennt durch Erhitzen an der Luft zu Oxyd, wird von Salpetersäure oxydirt, aber nicht aufgelöst; von Salzsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst; von Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure oxydirt.

Oxyde.

Antimonsuboxyd, Sb_3O_2, entsteht nur, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd durch Galvanismus zersetzt wird und Antimon dabei als positiver Leiter dient, oder wenn man eine Lösung von Brechweinstein durch eine Grove'sche oder Bunsen'sche Batterie zerlegt; es bildet ein dunkelgraues oder sammtschwarzes Pulver, wird unter dem Polirstahl metallglänzend; mit Säuren erhitzt zerfällt es in Metall und Oxyd.

Antimonoxyd, Sb_2O_3, findet sich in der Natur als *Weissspiessglanzerz* in Säulen und Nadeln, wird ziemlich rein durch Digestion des Algarothpulvers mit kohlensaurem Kali, oder durch sorgfältiges Aussüssen des mit Schwefelsäure oxydirten Antimons bereitet; besser jedoch, wenn man metallischem Antimon so lange kochende Salpetersäure zusetzt, als noch etwas oxydirt wird, oder wenn man 3 Th. Antimon, 1½ Th. Salpeter und 1 Th. doppeltschwefels. Kali allmählig in einen glühenden Tiegel schüttet; nach dem Auskochen mit Wasser und etwas Schwefelsäure ist das Oxyd ganz rein; es bildet sublimirt kleine, weisse, gerade, rhombische Prismen, denen nicht selten regelmässige Oktaëder aufsitzen; auf nassem Wege gewonnen ist es ein weisses pulvriges Hydrat, wird beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen gelb und schmilzt, geschmolzen ist es perlmutterglänzend, bei höherer Temperatur sublimirt es sich; an der Luft erhitzt, geht es in antimonsaures Antimonoxyd über, wird von Kohle leicht zu Metall reducirt, löst sich etwas weniges in Wasser, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Salzsäure; verhält sich zu stärkern Basen wie eine Säure, verbindet sich mit Säuren zu farblosen Salzen.

Tröpfelt man eine salzsaure Lösung von Antimonchlorid in eine kochendheisse Lösung von kohlensaurem Natron, so dass das letztere dadurch nicht vollkommen gesättigt wird, so fällt das Anti-

monoxyd in mikroskopischen *Prismen* nieder. Versetzt man dagegen eine siedendheisse salzsaure Antimonchloridlösung so lange mit siedendem Wasser, als der Niederschlag sich wieder auflöst, so schiesst das Antimonoxyd bei langsamem Erkalten in kleinen *Oktaëdern* an.

Die Antimonoxydsalze werden durch Erhitzen an der Luft zersetzt; ihre Lösungen röthen Lackmus; durch Wasser werden die neutralen Salze in saure und basische zerlegt.

Schwefelwasserstoff erzeugt aus ihren Lösungen einen orangefarbnen, in Schwefellebern löslichen Niederschlag, Kaliumeisencyanür und sämmtliche Alkalien geben weisse, permanente Niederschläge; durch Zink, Kadmium, Eisen wird regulinisches Antimon gefällt. Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda erhitzt, werden sie zu einer spröden Metallkugel reducirt, von welcher sich dichte weisse Nebel entwickeln; nach dem Erkalten erscheint das Metallkorn von einem Netz kleiner Oxydkrystalle wie umstrickt; auf der Kohle zeigt sich zugleich ein weisser Anflug.

Antimonsäure, Sb_2O_5, wird dargestellt durch Auflösen des Antimons in Königswasser, Abdampfen und Digeriren mit Salpetersäure, oder durch Verpuffen von 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpeter, Auslaugen der Masse erst mit Wasser, dann mit Salpetersäure; sie stellt ein strohgelbes Pulver dar, wird beim Erhitzen dunkler gelb, ist unschmelzbar, röthet Lackmus nicht, verwandelt sich bei stärkerm Glühen in antimonsaures Antimonoxyd; das Hydrat, $H\dot{S}b$, ist weiss, röthet Lackmus, löst sich in Salzsäure, wird daraus durch Wasser wieder gefällt, auf Zusatz von viel Wasser bleibt jedoch die Lösung klar; in Salpetersäure völlig unlöslich; in der Hitze auf trocknem Wege werden die kohlensauren Salze durch Antimonsäure zersetzt; die antimonsauren Salze können die Säure in zweierlei Zuständen enthalten; die antimonsauren Alkalien werden durch Glühen in Wasser unlöslich, durch langes Kochen mit Wasser gehen sie jedoch wieder in den löslichen Zustand über; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich; enthält ein Erd- oder Metallsalz die lösliche Modification, so tritt beim Glühen eine Feuererscheinung ein, nach welcher sie, wenn sie farblos sind, weiss werden und selbst in den stärksten Säuren sich weder auflösen noch zersetzen lassen. Sauerstoffverlust hat bei dieser Erscheinung nicht stattgefunden.

Von Salpetersäure wird in der Regel die Basis aufgelöst, die Säure bleibt zurück. Schwefelwasserstoff bewirkt aus der salzsauren Lösung einen orangengelben, in Schwefellebern löslichen Niederschlag.

Antimonsaures Antimonoxyd, früher antimonige Säure genannt, $\dddot{S}b\,\dddot{S}b$, findet sich fossil als *Spiessglanzocker*, wird erhalten durch Erhitzen des Oxyds an der Luft, durch Glühen von Antimonsäure, oder durch Rösten von *Antimonium crudum* (*Spiessglanzasche*); es ist schneeweiss, beim Erhitzen gelb werdend, unschmelzbar, feuerbeständig, in Wasser und Säuren unlöslich; durch Erhitzen mit metallischem Antimon verwandelt es sich in Oxyd; auf Kohle für sich oder mit Soda erhitzt, kann es nicht zu einem Metallkorn reducirt werden, es entsteht nur ein weisser Beschlag. In Salzsäure löst es sich schwierig auf, wird aber durch wenig Wasser sogleich wieder gefällt, während Zusatz von viel Wasser nur Antimonoxyd daraus abscheidet. Durch Kochen mit doppeltweinsaurem Kali scheidet sich zuerst weinsaures Antimonoxyd-Kali in Krystallen aus, bei weiterm Verdunsten bleibt eine Verbindung von Weinsäure, Antimonsäure und Kali als gummiähnliche Masse zurück. Mit Soda zusammengeschmolzen und mit Wasser ausgekocht und filtrirt, scheidet es beim Erkalten der alkalischen Lösung Antimonoxyd in mikroskopischen Oktaëdern ab.

Verbindungen mit andern Elementen.

Antimonwasserstoff (H_3Sb_2 ?) bildet sich, wenn eine Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali mit Zink und Schwefelsäure zersetzt wird, oder wenn 2 Th. Zink mit 1 Th. Antimon zusammengeschmolzen und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden; es ist ein farbloses, geruchloses Gas, von einer wässrigen Kalilösung wird es nicht absorbirt, wohl aber von einer alkoholischen (was beim Arsenwasserstoff nicht der Fall ist); durch Glühen in metallisches Antimon und Wasserstoff zerlegt; durch Metallsalze wird es ähnlich, wie Arsenwasserstoff, zersetzt.

Ein *selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas* erhält man, wenn eine Salmiaklösung durch eine starke galvanische Batterie so zerlegt wird, dass der negative Pol durch ein Stückchen Antimon gebildet, diesem aber der aus Platindraht bestehende positive Pol genähert wird. Die zersetzenden Gasblasen entzünden sich, verbrennen mit glänzender, weisser Flamme und hinterlassen einen dichten, weissen Rauch.

Antimonchlorür, Sb_2Cl_3, wird erhalten, wenn 1 Th. *Antimon. crudum* mit 3 Th. Quecksilberchlorid erhitzt, oder wenn 1 Th. trocknes schwefelsaures Antimonoxyd mit 2 Th. Kochsalz geglüht wird; es ist bei gewöhnlicher Temperatur

weich, butterartig (*Butyrum Antimonii*), kann nur schwierig in vierseitigen Säulen krystallisirt erhalten werden, schmilzt bei 72°, siedet bei 230°, reducirt Chlorgold, raucht etwas an feuchter Luft, zerfliesst an der Atmosphäre, wird aber dabei milchig, giebt bei Verdünnung mit Wasser einen weissen Niederschlag von

Antimonoxychlorür, *Pulvis Algarothi*, $Sb_2Cl_3 + 3\dddot{S}b\dot{H}_3$, derselbe erscheint in kleinen Schuppen oder als weisses Pulver.

Wasserhaltig erhält man das Antimonchlorür als *Liquor stibii muriatici*, wenn 1 Th. reines Antimonoxyd mit 3 Th. reiner Salzsäure bis auf 1 Th. eingekocht wird.

Das Antimon geht mit Chlor eine der Antimonsäure analoge Verbindung ein, die durch Auflösen der entsprechenden Säure in Salzsäure erhalten wird, und sich von dem Chlorür nur dadurch unterscheidet, dass sie durch Wasser in Salzsäure und Antimonsäure zersetzt wird, und Chlorgold nicht reducirt.

Antimonsulphuret, Sb_2S_3, findet sich natürlich als *Grauspiessglanzerz* in rhombischen Prismen oder in Nadeln krystallisirt, häufig auch mit andern Schwefelmetallen verbunden vor; chemisch rein erhält man es durch Zusammenschmelzen von 10 Th. reinen antimonsauren Antimonoxyds mit 8 Th. Schwefel; es ist strahlig krystallinisch, bleigrau, metallglänzend, giebt beim Reiben ein rothbraunes Pulver, ist luftbeständig, schwerer schmelzbar als reines Metall, destillirbar, wird durch Wasserstoffgas reducirt, löst sich in Salzsäure, so wie auch in einer kochenden concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, und setzt sich beim Erkalten daraus als rothbraunes Pulver ab. Mit Schwefelmetallen geht es meist krystallisirbare Verbindungen ein.

Oxydfreies Kermes erhält man entweder durch vollkommnes Sättigen einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali mit Schwefelwasserstoff, oder, indem gleiche Theile pulverisirtes schwarzes Schwefelantimon und Aetzkali mit 15 Th. Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann filtrirt, mit 50 Th. Wasser verdünnt, und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden; im erstern Falle ist es ein lichtrothes, im andern ein rothbraunes Pulver, enthält Wasser, verliert dieses bei 100°, und wird bei höherer Temperatur schwarzgrau, durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Schwefelalkali wird das hellrothe Antimonsulphuret in rothbraunes um-

gewandelt; es löst sich in kalter Kalilauge, oxydirt sich leicht an der Luft.

Alkalihaltiges, aber oxydfreies Kermes wird erhalten, wenn Schwefelantimon mit einer *verdünnten* Lösung von kohlensaurem Natron oder am besten von kohlensaurem Kali gekocht wird, die aber mehr Alkali enthält, als von dem Schwefelmetall gesättigt werden kann, beim Erkalten scheidet sich oxydfreies Kermes mit etwas schwefelantimonsaurem Kali ($= \overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$) ab.

Das *officinelle Kermes* ist nicht eine chemische Verbindung, sondern ein Gemeng von Antimonoxysulphuret, Antimonoxydnatron und Schwefelantimon; man stellte es bisher gewöhnlich auf folgende Weise dar: 4 Th. pulverisirten schwarzen Schwefelantimons wurden mit 1 Th. trocknen kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen; (aus $4\,Sb_2S_3 + 4\,NaO$ bilden sich $NaO.Sb_2O_3 + 3\,NaS.Sb_2S_3$) die ausgegossene, erstarrte und pulverisirte Masse in eine kochende Lösung von 2 Th. kohlensaurem Natron in 16 Th. Wasser eingetragen, in einem offnen Gefässe gekocht und dann heiss filtrirt; aus der erkalteten Flüssigkeit setzte sich dann das Präparat ab, welches aber je nach der Dauer des Schmelzens und des Kochens obenerwähnte Bestandtheile in veränderlichen Verhältnissen enthält. Es ist ein rothbräunliches Pulver, in dem man unter dem Mikroskop farblose Krystalle von Antimonoxyd und rothbraune Flocken von Antimonsulphuret erkennt, es löst sich in concentrirter Salzsäure vollkommen auf, Aetzkali hinterlässt gelbe Flocken; Weinsäure löst beim Kochen Oxyd auf.

Viele halten den Oxydgehalt im Kermes für wesentlich; einige halten das Kermes für identisch mit dem in der Natur vorkommenden Oxysulphuret, dem *Rothspiessglanzerz*, $Sb_2O_3 + 2\,Sb_2S_3$, welches letztre in deutlichen Nadeln oder schiefen rhombischen Prismen krystallisirt. Dieser Verbindung dürfte mehr entsprechen der *Spiessglanzsafran*, *Crocus Antimonii*, welcher durch Verpuffen von gleichen Theilen schwarzen Schwefelantimons und Salpeters und Auslaugen der erkalteten Masse dargestellt wird; es ist dieselbe gelbe Verbindung, welche bei Behandlung des officinellen Kermes mit Aetzkali ungelöst bleibt. Der Spiessglanzsafran ist meist dunkelbraungelb, und schmilzt beim Erkalten zu einem dunkeln Glase.

Spiessglanzglas, ein obsoletes Präparat, wurde durch Zusammenschmelzen der Spiessglanzasche mit etwas schwarzem Schwe-

felantimon erhalten; es stellt ein dunkelrothbraunes Glas dar, welches meist aus 98 Th. Oxyd und 3 Th. Sulphuret besteht.

Spiessglanzleber wird durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron oder Kali mit dem Sulphuret erhalten; sie bildet eine dunkelbraune Masse, die an der Luft feucht wird, nach faulen Eiern riecht, alkalisch reagirt, und sich in kochendem Wasser zum grossen Theil auflöst. Durch Fällung von antimoniger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht eine der antimonigen Säure analoge Verbindung von Schwefel und Antimon, welche beim Erhitzen Schwefel abgebend, sich in das Sulphuret verwandelt, und beim Auflösen in Salzsäure ausser Schwefelwasserstoff Schwefel abscheidet.

In der Natur finden wir sehr viel Verbindungen des Antimonsulphurets mit andern Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelblei im *Zinkenit* $\dot{P}b\dddot{S}b$, *Plagionit* $3\,\dot{P}b\dddot{S}b + \dot{P}b$, *Jamesonit* $2\,\dot{P}b\dddot{S}b + \dot{P}b$, *Federerz* $\dot{P}b\dddot{S}b + \dot{P}b$, *Boulangerit* $\dot{P}b\dddot{S}b + 2\,\dot{P}b$, *Geokrokonit* $= \dot{P}b\dddot{S}b + 4\,\dot{P}b$; mit Blei- und Kupfersulphuret im *Bournonit* $= \dot{C}u_3\dddot{S}b + 2\,\dot{P}b_3\dddot{S}b$; mit Kupfersulphuret im *Kupferantimonglanz* $\dot{C}u\dddot{S}b$; mit Eisensulphuret im *Berthierit* $= \dot{F}e\dddot{S}b$; mit Eisen-, Blei- und Wismuthsulphuret im *Kobellit* $\dot{F}e_3\dddot{S}b_2 + 12\,\dot{P}b\dot{B}i$; mit Schwefelsilber im *Miargyrit* $= \dot{A}g\dddot{S}b$, im *dunkeln Rothgültigerz* $= \dot{A}g_3\dddot{S}b$ und im *Sprödglaserz* $= \dot{A}g_6\dddot{S}b$; mit Silber- und Bleisulphuret im *Schilfglaserz* $= (\dot{A}g_3\dddot{S}b + 2\,\dot{P}b_3\dddot{S}b) + (\dot{A}g_2\dddot{S}b + \dot{P}b\dddot{S}b)$ und im *Weissgültigerz*. Hierher gehören auch der *Polybasit* $= \left.\begin{matrix}\dddot{S}b\\ \dddot{A}s\end{matrix}\right\} + 9\left\{\begin{matrix}\dot{A}g\\ \dot{C}u\end{matrix}\right.$, und die *Fahlerze* $\left.\begin{matrix}\dot{F}e_4\\ \dot{Z}n_4\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\dddot{S}b\\ \dddot{A}s\end{matrix}\right. + 2\,\dot{C}u_4\left\{\begin{matrix}\dddot{S}b.\\ \dddot{A}s.\end{matrix}\right.$

Antimonpersulphid, *Sulphur Antimonii auratum*, *Antimonium sulphuratum aurantiacum*, Sb_2S_5, wird erhalten durch Präcipitation einer Lösung des Schlippe-

schen Salzes (d. i. Natriumsulphantimoniat = $Na\,\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$) mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Kochen einer Spiessglanzleberlösung mit überschüssigem Schwefel und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, oder endlich durch Fällen einer Lösung von Antimonsäure in doppeltweinsaurem Kali mittelst Schwefelwasserstoff; es ist ein lebhaft orangefarbnes Pulver, verbrennt an der Luft erhitzt mit blauer Flamme; für sich erhitzt, wird es in Schwefel und Antimonsulphuret zersetzt, ist in Wasser unlöslich, löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel, wird von ätzenden Alkalien vollständig aufgelöst; Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl ziehen beim Kochen Schwefel daraus aus; es verbindet sich mit Schwefelbasen zu Salzen, bildet z. B. mit einfach Schwefelnatrium eine krystallisirbare Verbindung, das sogenannte *Schlippe'sche Salz*, $3\,NaS + S_2S_5$; dieses erhält man durch Auflösen von 6 Th. *Antimonium crudum* und 3 Th. Schwefel in Aetznatron oder Schwefelnatrium; beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im sauerstofffreien Raume scheidet sich dieses Salz, mit 12 At. Wasser verbunden, in farblosen Tetraëdern aus; es ist ohne Reaction, beschlägt in kohlensäurehaltiger Luft mit einem kermesbraunen Ueberzug.

Eine ähnliche Verbindung ist die *Calcaria sulphurato-stibiata*, welche durch Glühen von 3 Th. schwarzem Schwefelantimon, 4 Th. Schwefel und 16 Th. Kalk erhalten wird; sie ist ein weissgelbliches Pulver, welches nach faulen Eiern riecht, und sich in Wasser unter Zurücklassung von Spiessglanzsafran auflöst.

Arsenantimon, Sb_2As_3, findet sich in der Natur, ist, künstlich dargestellt, hart, spröd, leicht schmelzbar.

Antimonsilber, Ag_3Sb, findet sich in der Natur in geraden rhombischen Säulen krystallisirt, ist zinnweis, feinkörnig, spröde; in ähnlicher Weise findet sich Antimonnickel, NiSb.

Mit Eisen, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber lässt sich das Antimon in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen.

Salze.

Doppelt antimonsaures Kali, $K\,\dot{\dot{S}}b_2$, wird durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Antimon mit 6 Th. Salpeter, Auslaugen und Auskochen mit reinem Wasser erhalten; der Rückstand ist ein unreines Salz; aus den erhaltenen wässri-

gen Lösungen, welche neutrales antimonsaures Kali enthalten, schlägt man durch einen Strom von Kohlensäure das reinste zweifach antimonsaure Kali nieder, welches 6 At. Wasser enthält; es ist ein weisses Pulver, löst sich schwer in Säuren, schmilzt in der Weissglühhitze.

Schmilzt man anstatt des metallischen Antimons Antimonsulphuret mit 6 Th. Salpeter zusammen, und verfährt wie oben, so erhält man ein Gemeng von antimonsaurem und antimonigsaurem Kali, dem ehedem officinellen *Antimonium diaphoreticum ablutum.*

Antimonsaures Natron, $\dot{N}a\dddot{S}b$, schlägt sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von antimonsaurem Kali und eines Natronsalzes in Flocken nieder, die sehr bald mikroskopische Krystalle, quadratische Prismen, bilden; selbst aus verdünnten Lösungen jener Salze setzt sich das antimonsaure Natron nach 12 bis 24 Stunden in mikroskopischen Krystallen ab.

Antimonsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{S}b$, bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, der durch Glühen gelb wird; auf trocknem Wege aus 1 Th. Brechweinstein, 2 Th. reinem salpetersaurem Bleioxyd und 4 Th. Kochsalz bildet es das sogenannte *Neapelgelb.*

Tellur. Te.

Dieses Metall findet sich in der Natur theils gediegen, theils an Blei, Wismuth, Silber und Gold gebunden vor, z. B. im *Tellurwismuth* = $2\,Bi_2\,Te_3 + Bi_2\,S_3$, im *Tellurbleierz* = $PbTe$, im *Tellursilbererz* = $AgTe$, im *Schrifterz* = $AgTe + 3\,AuTe_3$, im *Weisstellurerz* = $AgTe + 3\,PbTe + 2\,Au_2\,Te$ und im *Blättererz* = $\dot{P}b_9\,\dddot{S}b + PbS\,.\,AuTe_6$. Man bereitet es aus dem *Tellurwismuth* durch Glühen mit kohlensaurem Kali und Oel; digerirt man die erkaltete Masse mit luftfreiem Wasser, so löst sich Tellurkalium auf; aus dieser Lösung scheidet sich, wenn Luft hineingeleitet wird, das Tellur aus. Ist Tellur aus irgend einem andern Erze in salzsaurer Lösung erhalten worden, so schlägt man es am besten durch schweflige Säure oder ein schwefligsaures Alkali nieder; durch Destillation im sauerstofffreien Raume wird es gereinigt.

Das Tellur ist silberweiss, metallglänzend, leicht in Nadeln und Rhomboëdern krystallisirbar, von blättrigem Gefüge, spröd, pulverisirbar, spec. Gew. 6,24, leitet Electri-

cität schlecht, spec. Wärme = 0,05155, schmilzt fast so leicht wie Antimon; verflüchtigt sich bei höhern Temperaturen in gelben Dämpfen; in der Luft entzündet es sich beim Erhitzen, und verbrennt mit blauer, an den Kanten grüner Flamme, meist wegen Selengehalts Rettiggeruch verbreitend; löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Oxydation mit Purpurfarbe auf; von Salpetersäure wird es leicht oxydirt.

Oxyde.

Tellurige Säure, *Telluroxyd*, TeO_2, kann in 2 Modificationen erhalten werden; löst man Tellur in Salpetersäure auf, lässt die Flüssigkeit stehen, oder kocht sie, so scheidet sich *a* tellurige Säure in kleinen Oktaëdern aus; diese wird beim Erhitzen vorübergehend citronengelb, schmilzt in der Glühhitze und verdampft schwierig, löst sich wenig in Wasser, röthet Lackmus kaum; in Säuren, in Aetzammoniak und kohlensauren Alkalien ist sie wenig löslich, leicht in Aetzkali. Die *b* tellurige Säure scheidet sich in Flocken aus, wenn eine frisch bereitete Lösung von Tellur in Salpetersäure in viel Wasser geschüttet wird, diese röthet Lackmus, löst sich etwas in Wasser und in Säuren; bis 40° erhitzt, geht sie in *a* tellurige Säure über; sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen zu Salzen.

Der Löthrohrflamme ertheilen die Salze eine schön grüne Farbe, und geben zugleich einen weissen Beschlag auf der Kohle; in Salzsäure lösen sie sich mit gelber Farbe; durch schweflige Säure wird aus dieser Lösung das Tellur als schwarzes Metallpulver gefällt, so auch durch Eisen und Zink.

Durch Schwefelwasserstoff entsteht ein brauner, in Schwefellebern löslicher, Niederschlag; sämmtliche Alkalien geben weisse, im Ueberschuss lösliche, Niederschläge.

Tellursäure, TeO_3, bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder wenn in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlor geleitet wird; sie krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit 3 At. Wasser; hiervon verliert sie bei 100° 2 Atome, bei stärkerer Hitze auch das dritte, und bleibt als citronengelbes Pulver zurück, schmeckt nicht sauer, mehr metallisch, röthet Lackmus, löst sich langsam in Wasser auf. Die gelbe Masse, *a* Tellursäure, ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, beim Glühen verliert sie 1 At. Sauerstoff.

Beide Modificationen bilden mit Basen eigne Salze; beim Glühen entwickeln sie Sauerstoff, mit Barytsalzen geben sie weisse, in Säuren lösliche, Niederschläge; mit Salzsäure gekocht, entwickeln sie Chlor; die *b* tellursauren Salze sind farblos, die *a* tellursauren gelb.

Tellurwasserstoff, $H Te$, wird aus Tellurkalium durch Salzsäure entwickelt, ist ein farbloses, übelriechendes Gas, äusserst giftig, wird von Wasser absorbirt, zersetzt sich an der Luft und im Wasser, röthet Lackmus, verbrennt mit bläulicher Flamme.

Mit Chlor und mit Schwefel geht das Tellur seinen Oxyden analog zusammengesetzte Verbindungen ein; nur Tellurchlorid, $Te Cl_3$, existirt nicht.

Titan. Ti.

Das Titan findet sich nur oxydirt im *Rutil* = $Ti O_2$, *Titaneisen* = $\dot{F}e\ddot{T}i + ?\dddot{F}e$ und *Titanit* oder *Sphen* = $\dot{C}a\ddot{T}i_3 + Ca\dddot{S}i_2$; zuweilen findet es sich gediegen als Kunstproduct in Hohöfen, wo titanhaltige Eisenerze ausgeschmolzen werden, in rothen Würfeln krystallisirt; man stellt es am besten dadurch dar, dass Chlortitanammoniak in einer Atmosphäre von Ammoniak geglüht wird.

Das Titan ist kupferroth, stark glänzend; in dünnen Blättchen grün durchscheinend, ritzt Stahl und Achat, spec. Gew. 5,3, leitet Electricität gut, äusserst strengflüssig; nur das pulverförmige, frisch bereitete wird von Königswasser angegriffen.

Titanoxydul, $Ti O$, bildet sich, wenn Titansäure für sich in einem Kohlentiegel erhitzt wird; schwarzes Pulver, das einen eisengrauen Strich giebt, in allen Säuren, selbst in Flusssäure und Salpetersäure, unlöslich.

Titanoxyd, $Ti_2 O_3$, entsteht, wenn gleiche Theile Titansäure, kohlensaures Natron und Schwefel mit $^1/_5$ Kohlenpulver geschmolzen und dann mit Wasser ausgelaugt werden, oder wenn man eine salzsaure Lösung von Titansäure mit metallischem Eisen, Zink oder Zinn fällt; im erstern Falle schwarz, im letztern purpurfarben, dieses oxydirt sich an der Luft schnell zu Titansäure, in Säuren mit weinrother Farbe löslich.

Titansäure, $Ti O_2$, findet sich im *Rutil* in rechtwinkligen vierseitigen Prismen von rother Farbe, durchsichtig, spec. Gew. = 4,255, im *Brookit* in geraden rhombischen Prismen, durchsichtig, pomeranzengelb bis braun, spec. Gew.

= 4,167; im *Anatas* in Quadratoktaëdern, grau metallglänzend, an den Kanten braungelb oder indigblau durchscheinend; spec. Gew. = 3,82 bis 3,912. Rein bereitet man sie, wenn Rutil mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, in Salzsäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird; den Niederschlag behandelt man mit Wasser und schwefliger Säure, welche Schwefeleisen auflöst, Titansäure zurücklässt. Sie bildet dann ein weisses Pulver, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, ist unschmelzbar, feuerbeständig; das Hydrat, *a Titansäure*, röthet Lackmus und löst sich in Säuren auf, die geglühte *b Titansäure* nicht; durch Glühen mit kohlensauren Alkalien kann letztre wieder löslich gemacht werden. Beim Glühen der *a* Titansäure zeigt sich eine Feuererscheinung, wobei sie in *b* Titansäure übergeht.

Durch gelindes Erhitzen erhält die Titansäure das spec. Gewicht des Anatas = 3,959, in der Weissglühhitze das des Brookits = 4,158. Im Porzellanofen geglüht, wird die Titansäure braun, wie Rutil und erhält ein spec. Gew. = 4,229.

Alle titansauren Salze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure auf.

Aus dieser Lösung wird die Titansäure durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Oxalsäure, so wie auch durch Kochen gefällt; Zink, Zinn, Eisen bewirken in denselben Lösungen eine blaue Färbung und einen blauen Niederschlag, Ti_2O_3. Vor dem Löthrohre giebt die Titansäure mit Borax ein weisses, sich bei längerm Erhitzen gelb färbendes Glas, mit Phosphorsalz in der innern Flamme eine violette, mit Soda eine gelbe, beim Erkalten weissgrau werdende Perle.

Titanchlorid, $TiCl_2$, aus Titansäure, Kohlenpulver und Chlorgas durch Glühen bereitet, ist eine farblose, sehr rauchende, mit Wasser sich erhitzende und darin lösliche Flüssigkeit.

Tantal. Ta. Niobium. Nb.

Diese Metalle finden sich in seltnern Fossilien als Säuren an Basen gebunden vor, die Tantalsäure in den finnländischen, die Niobsäure in den bairischen Tantaliten; man erhält das Tantal durch Glühen von Fluortantalkalium mit Kalium.

Das Tantal ist ein schwarzes Pulver, wird durch den Polirstahl glänzend stahlgrau; nur im compacten Zustande leitet es die Electricität, ist unschmelzbar; als Pulver an der Luft erhitzt, verglimmt es. Das Niobium ist schwarz pulverförmig, verbrennt an der Luft unter starker Erglühung; beide Metalle werden nur in einer Mengung von Salpetersäure und Flusssäure aufgelöst und durch Schmelzen mit Aetzkali oxydirt.

Tantaloxyd, TaO, ist eine dunkelgraue, poröse Masse, die Stahl ritzt und unlöslich ist.

Tantalsäure, Ta_2O_3, und Niobsäure, Nb_2O_3 (?), werden meist aus den betreffenden Fossilien durch Schmelzen derselben mit doppeltschwefelsaurem Kali und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten; sie bilden weisse Pulver, welche Lackmus röthen, beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, und dabei das Hydratwasser (= 3 At. H) und die saure Reaction verlieren; beim Glühen wird die Tantalsäure unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb, beim Erkalten werden beide wieder weiss; sie sind unschmelzbar, feuerbeständig; nach dem Glühen ist die Tantalsäure ein weisses, glanzloses Pulver, die Niobsäure bildet dagegen weisse stark glänzende Stückchen; sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, werden aber durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen; in ätzenden Alkalien sind sie auflöslich, so wie auch in saurem oxalsauren Kali.

Das tantalsaure Natron bildet mit Wasser nur eine Milch und löst sich wenig darin auf, während das niobsaure Natron in Wasser leicht löslich ist. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des tantalsauren Natrons entsteht durch Gerbsäure ein lichtgelber Niederschlag, aus der des niobsauren Salzes ein orangefarbner. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des tantalsauren Natrons bewirkt Kaliumeisencyanür einen gelben, flockigen Niederschlag; aus der ähnlichen Lösung des niobsauren Natrons dagegen einen stark rothen, Kaliumeisencyanid mit dem tantalsauren Salze einen weissen Niederschlag, mit dem niobsauren einen gelben. Aus einer sauren Lösung des tantalsauren Natrons scheidet metallisches Zink erst nach längerer Zeit einen weissen Niederschlag ab, aus der des niobsauren dagegen sehr bald einen schön blauen.

Mit Borax oder Phosphorsalz vor dem Löthrohre zusammengeschmolzen, giebt Tantalsäure klare Gläser, welche nach dem Erkalten emailweiss

werden. Die tantalsauren Salze sind in Wasser unlöslich, ausser den tantalsauren Alkalien. Von tantalsauren Salzen finden sich in der Natur vor: der *Fergusonit* $= \left.\begin{matrix}\dot{Y}_6 \\ \dot{Ce}_6\end{matrix}\right\} \dddot{\overline{Ta}}$; der *Yttrotantalit*, dunkelbraun, $= \left.\begin{matrix}Y_3 \\ \dot{Ca}_3\end{matrix}\right\} \dddot{\overline{Ta}}$, schwarz $= \left.\begin{matrix}\dot{Y}_3 \\ \dot{Ca}_3 \\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\} \begin{cases}\dddot{\overline{Ta}} \\ \dddot{W}\end{cases}$, gelb $= \dot{Y}_3 \begin{cases}\dddot{\overline{Ta}} \\ \dddot{U}\end{cases}$, im *Tantalit* von *Finbo* $= \left.\begin{matrix}\dot{Fe} \\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\} \begin{cases}\dddot{\overline{Ta}} \\ \ddot{Sn}\end{cases}$, von *Broddbo* $=$ $\left.\begin{matrix}\dot{Mn} \\ \dot{Fe} \\ \dot{Ca}\end{matrix}\right\} \begin{cases}\dddot{\overline{Ta}} \\ \dddot{W} \\ \ddot{Sn}\end{cases}$, *Columbit* oder *Tantalit* von *Bodenmais* $= 2\,\dot{Fe}_3\,\dddot{\overline{Ta}}_2 + \dot{Mn}_3\,\dddot{\overline{Ta}}_2$; von *Kimito* $= \left.\begin{matrix}\dot{Fe} \\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\} \dddot{Ta}_2$.

Tantalchlorid, Ta_2Cl_3, ist gelb, leicht schmelzbar und flüchtig, Niobchlorid dagegen weiss, unschmelzbar und schwer zu verflüchtigen.

Wolfram. Scheel. W.

Dieses Metall findet sich vorzüglich an Eisen und Manganoxydul gebunden im *Wolfram*, an Kalk im *Tungstein* oder *Scheelit* $= \dot{Ca}\,\dddot{W}$, und an Bleioxyd im *Scheelbleispath* $= \dot{Pb}\,\dddot{W}$; durch Reduction der Säure mit Kohle oder Wasserstoff erhalten, bildet es ein stahlgraues Pulver, zusammenhängend ist es von Eisenglanz, spec. Gew. 17,4, sehr hart und spröde, spec. Wärme $= 0{,}03636$, äusserst strengflüssig, von krystallinischem Bruch, verglimmt beim Glühen an der Luft.

Wolframoxyd, WO_2, wird durch Glühen von wolframsaurem Kali mit Salmiak erhalten, stellt ein braunes Pulver dar; durch Reduction krystallisirter Wolframsäure mit Wasserstoff bereitet, bildet es kupferrothe, metallglänzende Krystalle. Durch Reduction der Wolframsäure mit Zink und Salzsäure dargestellt, bildet es ein sich leicht wieder höher oxydirendes Hydrat: es vereinigt sich nicht mit Säuren zu Sal-

zen, giebt aber mit Natron eine krystallinische, goldgelbe Verbindung.

Wolframsäure, WO_3, kommt höchst selten natürlich vor, wird durch Rösten von Schwefelwolfram oder durch Zersetzung des Tungsteins ($\dot{Ca}\dddot{W}$) mit verdünnter Salpetersäure erhalten, ist ein blass orangegelbes Pulver, spec. Gew. = 6,12, wird beim Erhitzen und an der Sonne vorübergehend grün, ist unschmelzbar, feuerbeständig, unlöslich in Wasser, löslich in ätzenden Alkalien, daraus durch Säuren fällbar: die wolframsauren Erden und Metalloxyde sind unlöslich.

Setzt man zur Lösung eines wolframsauren Alkalis Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Salzsäure, so bildet sich ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram (WS_3). Uebersättigt man die Lösung eines wolframsauren Alkalis mit Salzsäure, und stellt eine Zinkstange in die Flüssigkeit, so entsteht eine schön blaue Färbung ($\ddot{W}\dddot{W}$). Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen giebt sie in der äussern Flamme ein gelbes, in der innern ein blaues Glas, Borax giebt dagegen nur gelbes Glas, das bei Gegenwart von Eisen blutroth wird.

Das Wolframchlorür, WCl_2, bildet dunkelrothe, sublimirbare Nadeln.

Das Wolframoxychlorid, Wolframsuperchlorid, $\dddot{W}_2 + WCl_3$, durch Erhitzen des Oxyds in Chlorgas erhalten, bildet weisse, sublimirbare Schuppen.

Molybdaen. Mo.

Dieses Metall findet sich an Schwefel gebunden im *Wasserblei* oder als molybdänsaures Bleioxyd im *Gelbbleierz*; es wird aus seinen Oxyden durch Wasserstoff und Kohle leicht reducirt; man erhält es entweder als aschgraues Pulver oder als silberglänzendes Metall, das hart, spröde und strengflüssig ist, spec. Gew. 8,6, spec. Wärme = 0,07218; es oxydirt sich beim Glühen an der Luft, löst sich in concentrirten Säuren, nicht aber in Salzsäure und Flusssäure.

Molybdänoxydul, MoO, bildet sich durch Reduction eines molybdänsauren Salzes mit Zink und Salzsäure oder mit Kaliumamalgam; es ist schwarz, geräth beim Erhitzen im sauerstoffleeren Raume in lebhaftes Glühen und wird zu einer pechschwarzen Masse; an der Luft verwandelt es sich schnell in Oxyd, erhitzt in Molybdänsäure; in Säuren löst es

sich schwer und giebt damit schwarze, undurchsichtige Lösungen.

Letztere geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Schwefellebern löslichen Niederschlag, mit Kaliumeisencyanür einen rothbraunen, mit den Alkalien braunschwarze, permanente Niederschläge. Vor dem Löthrohre liefern diese Salze mit Borax in der innern Flamme eine braunrothe, mit Phosphorsalz eine grüne Perle.

Molybdänoxyd, MoO_2, wird durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak bereitet; es ist ein dunkelbraunes Pulver, in Säuren unlöslich; das Hydrat erhält man durch Fällen einer Auflösung von Molybdänsäure in Salzsäure durch Kupfer; dieses ist rostfarben, löst sich in Wasser etwas auf, röthet Lackmus, färbt sich an der Luft grün und blau, verbindet sich nicht mit Basen, giebt mit Säuren Salze, die trocken schwarz, feucht roth sind und rostfarbne Lösungen geben.

Durch Alkalien werden die Salze rostfarben gefällt, übrigens verhalten sie sich gleich den Oxydulsalzen.

Molybdänsäure, MoO_3, kommt in der Natur als *Molybdänocker* vor, wird gebildet durch Rösten des Schwefelmolybdäns, Glühen des molybdänsauren Ammoniaks, oder durch Behandlung des Oxyds mit Salpetersäure; sie besteht aus kleinen glänzenden Schuppen, schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, und sublimirt sich in weissen, glänzenden Blättchen und Nadeln; färbt die Löthrohrflamme gelbgrün, röthet Lackmus, löst sich etwas in Wasser, bildet aber kein Hydrat, ist im ungeglühten Zustande in Säuren löslich, und bildet damit Doppelsäuren von gelber Farbe.

Mit Alkalien giebt die Molybdänsäure lösliche Salze, aus welchen sie durch stärkere Säuren gefällt, im Ueberschuss derselben aber wieder aufgelöst wird.

Die sauren Lösungen der Molybdänsäure werden durch Zink blau, grün und endlich braunschwarz gefärbt; setzt man den letztern Niederschlag zu einem molybdänsauren Salze, so erhält man eine schön blaue Flüssigkeit, welche molybdänsaures Molybdänoxyd, $\dot{Mo}\,\dddot{M}_4$, enthält.

Molybdänchlorür, $MoCl_2$, bildet schwarzgraue, metallglänzende Krystalle, die beim Erhitzen ein dunkelrothes Gas bilden, zerfliesslich.

Molybdänoxychlorid, Molybdänhyperchlorid, $MoCl_3$

+ 2 MoO_3, bildet weisse, unschmelzbare, aber sublimirbare Krystallschuppen, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Molybdänsulphuret = MoS_2 findet sich in der Natur als Molybdänglanz.

Vanadin. V.

Dieses Metall findet sich in geringer Menge in einigen Eisenerzen und im *Rothbleierz von Ximapan*, und im *Vanadinit* = $\dot{Pb}_2\dddot{V} + PbCl + 2\,\dot{Pb}$; es wird durch Erhitzen von Chlorvanadinammoniak in Ammoniakgas erhalten.

Das Vanadin ist ein glänzendes, fast silberweisses Pulver, spröd, leitet Electricität gut, ist unschmelzbar, entzündet sich bei gelindem Glühen, löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf, ist in Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure unlöslich und oxydirt sich eben so wenig auf Kosten der Alkalihydrate.

Vanadinhypoxyd, VO, wird durch Reduction der Säure mit Wasserstoff in der Glühhitze bereitet; es ist schwarz, pulverförmig, unschmelzbar, verglimmt beim Erhitzen an der Luft; wird bei Ausschluss der Luft weder von Säuren noch von Alkalien aufgelöst.

Vanadinoxyd, VO_2; glüht man 9½ Th. Hypoxyd und 11½ Th. Säure, so erhält man es als schwarzes Pulver; durch Präcipitation bildet es ein grauweisses Hydrat, welches an der Luft braun und grün wird, löst sich in Säuren mit blauer Farbe auf.

Die wasserfreien Salze sind braun; durch Schwefelwasserstoff werden sie aus ihren Lösungen nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak braun, im Ueberschuss mit dunkelpurpurrother Farbe löslich; mit Alkalien geben sie weissgraue Niederschläge, durch Zink werden sie nicht reducirt. Dieses Oxyd verbindet sich auch mit stärkern Basen.

Vanadinsäure, VO_3, wird durch Glühen von vanadinsaurem Ammoniak erhalten; sie ist ein ziegelrothes Pulver, schmelzbar, feuerbeständig, röthet Lackmus, löst sich nur wenig in Wasser, wird durch salpetrige Säure, Alkohol, Zucker und andre organische Substanzen zu Oxyd reducirt, löst sich in Säuren und bildet damit salzähnliche Verbindungen; mit Basen bildet sie rothe und gelbe Salze, deren Lösungen sich beim Kochen unter Abscheidung eines braunrothen basischen Salzes trüben.

Vor dem Löthrohre giebt die Vanadinsäure mit Phosphorsalz so wie mit Borax ein braunes Glas, das beim Erkalten grün wird.

Mit dem Oxyd verbindet sich diese Säure in mehrern Verhältnissen zu Körpern verschiedener Farbe.

Mit Chlor bildet das Vanadin ein Chlorür, VCl_2, und ein Chlorid, VCl_3.

Chrom. Cr.

Das Chrom findet sich vorzüglich im *Chromeisenstein* und *Rothbleierz;* es wird theils durch Reduction des Oxyds mit Kohle, theils aus Chromchlorid und Kalium erhalten; je nach der Darstellung bildet es entweder eine grauweisse, glänzende, spröde Masse, spec. Gew. 5,9, oder ein dunkelbraunes an der Luft leicht zu Oxyd verglimmendes Pulver; jenes ist nur in Flusssäure löslich, wird auf trocknem Wege durch Salpeter oxydirt, während dieses sich unter Wasserstoffentwicklung schon in Salzsäure auflöst.

Oxyde.

Chromoxydul, CrO, wird aus dem Chromchlorür durch Fällung mittelst Aetzammoniak erhalten; grünlich weiss, bildet mit Essigsäure ein in rothen glänzenden Krystallen sich ausscheidendes Salz, mit schwefelsaurem Kali ein in schönen blauen rhombischen Prismen krystallisirendes Salz, welches an der Luft grün wird $= \dot{K}\dddot{S} + \dot{C}r\dddot{S} + 6\,\dot{H}$.

Chromoxyd, Cr_2O_3, findet sich natürlich als *Chromocker*, wird durch Glühen von doppelt chromsaurem Ammoniak oder von doppelt chromsaurem Kali mit Salmiak und kohlensaurem Kali erhalten; es ist ein grünes Pulver, unschmelzbar, feuerbeständig; man erhält es in spitzen Rhomboëdern krystallisirt, wenn man Chromoxychlorid durch ein glühendes Rohr leitet; die Krystalle sind intensiv grün, fast schwarz, so hart wie Corund; das Hydrat, $\dddot{C}r\dot{H}_5$, entsteht durch Fällung eines Chromoxydsalzes mit Kali, oder durch Vermischung einer kochenden Lösung von chromsaurem Kali mit Fünffachschwefelkalium; es ist graugrün, verliert bei gelindem Erwärmen das Wasser, und wird dunkelgrün, ist in Säuren leicht löslich, bei stärkerm Erhitzen zeigt es eine Feuerscheinung, und ist darnach in Säuren unlöslich. Das aus dem Chromalaun durch Kali gefällte Hydrat ist veilchenblau und

bildet mit Säuren rothe oder violette Lösungen; dieses wird schon bei + 80° in die graugrüne Modification verwandelt.

Die Chromoxydsalze sind meist von grüner, zuweilen auch von violetter und selbst von rother Farbe, zersetzen sich beim Glühen; die in Wasser löslichen röthen Lackmus; Schwefelwasserstoff bewirkt keinen Niederschlag, Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen grünlichen, Chromoxydhydrat; mit Alkalien geben sie grüne Niederschläge, die sich im Ueberschuss auflösen, aber durch Kochen wieder zum Vorschein kommen. Vor dem Löthrohre ertheilen sie den Flüssen eine smaragdgrüne Farbe.

Das Chromoxyd kann auch die Stelle einer Säure vertreten, z. B. im *Chromeisenstein*, welcher gewöhnlich ist $= \left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix}\dddot{C}r\\ \dddot{A}l.\end{matrix}\right.$

Chromoxyd-Oxydul, $CrO + Cr_2O_3$, entsteht durch Fällung des Chromchlorürs mittelst Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung; rothbraunes Pulver, beim Erhitzen an der Luft verglimmend.

Chrombioxyd, *basisch chromsaures Chromoxyd*, wird erhalten, wenn eine Lösung neutralen chromsauren Kalis in die Lösung eines Chromoxydsalzes getröpfelt wird; es ist dann gelb; braun ist es aber, wenn es, durch Erhitzen von salpetersaurem Chromoxyd erhalten worden ist ($\ddot{C}r$ oder $\dddot{C}r\,\dddot{C}r$?).

Chromsäure, CrO_3, erhält man aus chromsaurem Kali durch Fällung mit Kieselflusssäure, oder auch wenn 100 Raumth. einer gesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit 135 Raumth. concentrirter Schwefelsäure gefällt und durch Glaspulver filtrirt werden; durch Umkrystallisiren wird die Chromsäure gereinigt; sie bildet zinnoberrothe Krystalle oder ein kermesrothes Mehl; dieses ist zerfliesslich, färbt die Haut und andre organische Substanzen gelb, löst sich leicht in Wasser und Alkohol; giebt beim Erhitzen unter Feuererscheinung Sauerstoff aus, wird durch Wasserstoffsäuren, schwefelige Säure, Alkohol, Zucker und andre organische Substanzen leicht zu Oxyd reducirt.

Die Chromsäure giebt mit Basen rothe und gelbe Salze; nur die chromsauren Alkalien sind in Wasser löslich; mit Salzsäure gekocht, entwickeln sie Chlor und geben grüne Lösungen; mit Kochsalz gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie rothe, stechende Dämpfe. Die Chromsäure giebt auch mit Chlorkalium eine krystallisirbare Verbindung.

Uebercchromsäure (Cr_2O_7 ?) entsteht, wenn eine Lösung von Chromsäure mit einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von

Baryumhyperoxyd versetzt wird. Sie ist in Aether mit blauer Farbe löslich; nur ihre Verbindung mit Chinin ist bekannt.

Chloride.

Chromchlorür, CrCl, entsteht, wenn man über violettes Chromsesquichlorür einen Strom trocknen und reinen Wasserstoffs leitet; weisse filzige Masse, in Wasser mit blauer Farbe löslich, an der Luft grün werdend; durch Digestion desselben mit dem violetten Sesquichlorür wird dieses in die grüne Modification verwandelt.

Chromsesquichlorür, Cr_2Cl_3, wird durch Erhitzen von Schwefelchrom in Chlorgas gewonnen, ist ein pfirsichblüthrothes krystallinisches Sublimat, wird durch Erhitzen an der Luft zersetzt, löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Das aus dem Chromalaun gefällte Chromoxyd bildet mit Salzsäure ein violettes Sesquichlorür.

Chromoxychlorid, Chromhyperchlorid, $CrCl_3 + 2\,CrO_3$; schmilzt man 10 Th. Kochsalz mit 17 Th. einfach chromsaurem Kali zusammen, und übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure, so destillirt es über, bildet eine blutrothe Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, entwickelt braungelbe Dämpfe, löst sich in Wasser unter Erhitzung, entzündet absoluten Alkohol; durch eine glühende Röhre geleitet, entwickelt es Chlor und Sauerstoff, und setzt krystallisirtes Chromoxyd ab.

Salze.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali, *Chromalaun*, $\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Cr}\dddot{S}_3 + 24\,\dot{H}$, setzt sich aus einer mit Schwefelsäure und Alkohol vermischten Lösung von chromsaurem Kali in dunkelpurpurrothen Oktaëdern ab, röthet Lackmus; die wässrige Lösung ist schmutzig violett, wird beim Erhitzen bis 80° grün, und kann dann nicht wieder krystallisirten Alaun absetzen.

In einigen Fossilien findet sich Chromoxyd an Kieselsäure gebunden, wo es die Stelle der Alaunerde zum Theil vertritt, nämlich im *Miloschin* $= (\dddot{Al}, \dddot{Cr})_3\,\dddot{Si}_2 + 9\,\dot{H}$, *Pyrosklerit* $= 2\,[2\,(\dot{Mg}\,\dot{Fe}_3)\,\dddot{Si}] + (\dddot{Al}, \dddot{Cr})\,\dddot{Si} + 3\,\dot{H}$, *Wolchonskoit* $= (\dddot{Cr}, \dddot{Fe}, \dddot{Al})_2\,\dddot{Si}_3 + 9\,\dot{H}$.

Einfach chromsaures Kali, $\dot{K}\dddot{C}r$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von gemahlnem Chromeisenstein ($\dot{F}e\dddot{C}r$) mit Salpeter; das Salz wird durch Wasser ausgezogen, und setzt sich beim Verdampfen in gelben, sechsseitigen Säulen ab, die kein Wasser enthalten, beim Erhitzen roth werden, Curcumäpigment bräunen, in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Doppelt chromsaures Kali, $\dot{K}\dddot{C}r_2$; versetzt man die Lösung des neutralen Salzes mit einer Säure, so setzt sich dieses Salz in schiefen, rechtwinkligen Säulen oder vierseitigen Tafeln ab; es enthält kein Wasser, ist von feuerrother Farbe, schmilzt leicht, verpufft mit Kohle erhitzt schwach, löst sich in Wasser, nicht in Alkohol.

Dreifach chromsaures Kali, $\dot{K}\dddot{C}r_3$, wird durch Digestion von doppeltchromsaurem Kali mit Salpetersäure erhalten; bildet tiefrothe, wasserfreie Krystalle.

Chromsaures Chlorkalium, $KCl \cdot 2\,CrO_3$, durch Auflösen von doppeltchromsaurem Kali in concentrirter Salzsäure erhalten; krystallisirt in rothen, vierseitigen Prismen, luftbeständig, durch Wasser in Salzsäure und doppeltchromsaures Kali zersetzbar.

Neutrales chromsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{C}r$, findet sich in der Natur als *Rothbleierz* in schiefen rhombischen Säulen von rother Farbe und sehr starkem Lichtbrechungsvermögen; künstlich aus chromsaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd dargestellt, bildet es ein Pulver (*Chromgelb*), welches durch starkes Glühen zu einem schwarzen, bräunlichen Pulver zusammensintert; von Kalilauge wird es ohne Farbe aufgelöst.

Basisch chromsaures Bleioxyd, $\dot{P}b_2\dddot{C}r$, wird durch Digestion des neutralen Salzes mit Bleioxyd oder mit Kali oder mit einfach chromsaurem Kali oder durch Eintragen von neutralem chromsauren Bleioxyd in schmelzenden Salpeter erhalten; es ist ein schön zinnoberrothes Pulver (*Chromroth*). Ein anderes basisches Salz findet sich in der Natur als *Melanochroit* $= \dot{P}b_3\dddot{C}r_2$ und im *Vauquelinit* $= \dot{P}b_3\dddot{C}r_2 + \dot{C}u_3\dddot{C}r_2$.

Durch langes Glühen von neutralem chromsaurem Bleioxyd bildet sich ein basisch chromsaures Bleioxyd mit Chromoxyd-Bleioxyd; ein dunkelgelbes Pulver ($4\,\dot{P}b\dddot{C}r - 3\,O = \dot{P}b\dddot{C}r + \dot{P}b_3\dddot{C}r_2$).

Chromsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\dddot{C}r$, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und chromsaurem Kali dargestellt, ist ein dunkel pommeranzengelbes Pulver (*Chromroth*).

Chromsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\dddot{C}r$, scheidet sich aus heissen sauren Lösungen in rothen Krystallen aus; in Aetzammoniak lösen diese sich beim Erwärmen auf, und scheiden beim Erkalten

chromsaures Silberoxyd-Ammoniak, $\dot{A}g\dddot{C}r + 2\,H_3N$, in grossen Krystallen aus.

Organische Chemie.

Eigenschaften organischer Körper.

Aus einer höchst beschränkten Anzahl von Elementen ist jene unübersehbare Reihe einander höchst unähnlicher Stoffe hervorgegangen, die wir mit dem Namen organischer Körper belegen. Durch die Functionen des thierischen oder pflanzlichen Organismus erzeugt oder durch die Kunst nur wenig verändert, bestehen sie meistens aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; viele, vorzüglich die thierischen, enthalten auch Stickstoff; nur wenige sind es, in deren Zusammensetzung auch Schwefel und Phosphor eingehen. Während im Mineralreiche die Verschiedenheit der Producte leicht ihren Grund in der Mannigfaltigkeit der Elemente findet, lässt sich für die Unähnlichkeit organischer Körper nicht eine gleiche Ursache angeben.

Es ergiebt sich aber von selbst, dass Körper, die nur aus so wenigen Elementen bestehen, unter sich manche Aehnlichkeit, von den anorganischen Körpern aber manche Verschiedenheit darbieten müssen. Für den ersten Blick erschien es daher nicht schwer, eine Menge Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Substanzen aufzufinden; allein auch hier machen wir die Erfahrung, dass die Natur sich nicht in die engen Schranken einschliessen lässt, die der menschliche Geist so gern ihr setzte.

Alle *Eigenschaften*, die man bisher den organischen Körpern als eigenthümlich zuschrieb, sind nach den neuern Fortschritten der Chemie für *unwesentlich*, für *zufällig*

erkannt worden; wir kennen die Grenze nicht, wo das Gebiet der anorganischen Chemie aufhört, und das der organischen seinen Anfang nimmt. Stellt man die Repräsentanten beider Classen von Körpern neben einander, so findet man allerdings, dass sie sich meist in folgenden Stücken von einander unterscheiden.

Organische Körper werden durch höhere oder niedere Hitzegrade zersetzt, und scheiden dabei Kohle aus, ***verkohlen.***

Unter den gewöhnlichen Einflüssen der Atmosphäre zerlegen sie sich allmählig in neue Verbindungen ihrer Elemente, ***gehen in Fäulniss über.***

In unsern Laboratorien können sie nicht aus ihren Elementen zusammengesetzt, ***künstlich dargestellt,*** werden.

Nur aus jenen Elementen bestehend, enthalten sie dieselben in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, haben meist ***hohe Atomgewichte.***

Endlich scheinen sie nicht nach dem Gesetze der Polarität, ***nicht binär,*** zusammengesetzt zu sein

Alle diese Eigenschaften können indessen nach dem jetzigen Standpunkte der organischen Chemie nicht mehr als characterisirende Momente angesehen werden. Was zunächst die ***Zersetzbarkeit organischer Körper in der Hitze*** betrifft, so ist dieselbe durchaus nicht so allgemein, als man gewöhnlich annimmt; wie viele organische Körper verflüchtigen sich in der Hitze? ja es giebt deren, die, selbst durch glühende Röhren geführt, keinerlei Zersetzung erleiden.

Eben so wenig sind alle organischen Substanzen der ***Fäulniss*** fähig; die Mehrzahl der stickstofffreien organischen Körper geht für sich nicht in Fäulniss über; und ist es ein so grosser Unterschied, wenn Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak, und wenn Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff, Silberchlorid in Chlorür und Salzsäure, Mangansäure in Uebermangansäure und Hyperoxydhydrat sich zersetzen? Es ist ein Schluss im Kreise, wenn man Fäulniss die spontane Zersetzung organischer Körper nennt, und dann wiederum behauptet, dass nur organische Körper der Fäulniss fähig seien. Organische Körper zersetzen sich nur deswegen leichter als anorganische, weil ihre Elemente meist nur durch eine geringere Verwandtschaft zusammengehalten werden, weil ebendieselben meist grosse Geneigt-

heit haben, in Gasform überzugehen, und weil sie alle sich leicht mit dem Sauerstoff der Luft verbinden.

Künstlich lassen sich allerdings nur sehr wenige organische Substanzen ***darstellen*** (Harnstoff, Oxalsäure), allein wie viel mineralische Körper, wie viel fossil vorkommende chemische Verbindungen sind auch noch nicht in unsern Laboratorien aus ihren Bestandtheilen erzeugt worden? Um Erze und Steine darzustellen, fehlt es uns an jenen Kräften, die der Natur zu Gebote standen, als sie Felsen und Berge aufthürmte; um das geheimnissvolle Wirken der sogenannten Lebenskraft nachzuahmen, gehen uns ebensowohl die Mittel ab, die Atome jener Elemente zusammenzuhäufen, als es uns an Kräften fehlt, ihre Vereinigung vor der Einwirkung rein physischer Kräfte zu schützen und zu vertheidigen.

Die ***Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse*** in der organischen Natur springt auf den ersten Blick in die Augen; allein gehen wir der Sache mehr auf den Grund, so finden wir diese Erscheinung den aus der anorganischen Chemie entlehnten Gesetzen der Stöchiometrie durchaus angemessen; je mehr Verwandtschaft zwei Körper zu einander haben, in desto einfacherem Verhältnisse verbinden sie sich, je schwächer dagegen die Verwandtschaft, desto mannigfacher werden die Verbindungsverhältnisse. Schwefelsäure verbindet sich mit Baryt fast nur in einem Verhältnisse; wie mannigfaltig sind dagegen die Verhältnisse, in denen wir in der Natur Kieselsäure mit den Erden verbunden vorfinden? Ist es darum zu verwundern, wenn die Atome von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sich in so grosser Anzahl, in so vielfachen Proportionen zusammenlagern?

Aus der anorganischen Chemie ist es bekannt, wie das Abtreten oder Hinzukommen eines einzigen Atoms so ganz verschiedene Eigenschaften in einem einfach zusammengesetzten Körper bedingen kann; darf es uns darum noch so sehr auffallen, wenn in der organischen Zusammensetzung, wo überhaupt die Atome sich so leicht anders zu gruppiren pflegen (Isomerie), ein Plus oder ein Minus eines Atoms solche Veränderungen hervorbringt?

Geistreichen Forschern ist es indess auch gelungen, Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff darzustellen, die ein sehr hohes Atomgewicht haben, und, ohne selbst in der organischen Natur sich vorzufinden, fast alle Eigenschaften organischer Körper in sich vereinigen (Melamverbindungen). Es gab lange Zeit in den ganzen Natur-

wissenschaften keine so unfruchtbare, jede weitere Forschung abschneidende, so geisttödtende Hypothese, als die, dass die organischen Körper aus ihrer grossen Anzahl von Elementaratomen unmittelbar zusammengesetzt seien, dass es ternäre, quaternäre, ja quinäre Verbindungen gebe, dass organische Körper keine nähern Bestandtheile als jene wenigen Elemente enthielten. Das hemmende Blei dieser nichtigen Hypothese konnte nur kurze Zeit den Geist der Forschung von seiner Höhe herabdrücken, und die Forscher selbst im Dunkeln erhalten über Isomerie, über die Ursachen der Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit organischer Körper, über ihre Zersetzungsproducte und über alles, was neuerdings in der organischen Chemie Grossartiges entdeckt worden ist.

Die neuere Chemie hat es sich zum besondern Zweck gemacht, auch in organischen Körpern nähere Bestandtheile aufzusuchen, und die bisher als organische Elemente angenommenen Körper als zusammengesetzt, wenn nicht aus binären, doch aus sehr einfachen Verbindungen jener Elemente darzustellen. Den Beweis hierfür zu führen, ist ihr schon durch eine grosse Menge Untersuchungen gelungen; man hat bereits manche in organischen Körpern verborgene nähere Bestandtheile mit dem Namen *organischer Radicale* belegt. Das Studium der Radicale steht noch in voller Blüthe, allein schon hat es reichliche Früchte getragen.

Man versteht bis jetzt unter einem ***organischen Radicale*** einen zusammengesetzten Körper, welcher, den anorganischen Radicalen oder Elementen ähnlich, einen integrirenden Bestandtheil einer Reihe von Verbindungen ausmacht, und sich meist durch anorganische Elemente ersetzen lässt, oder dieselben ersetzen kann. Da viele Radicale selbst sehr leicht zersetzbar sind, oder sich gar nicht isolirt darstellen lassen, so kann man sie entweder nur schwierig durch Zersetzung organischer Körper ausscheiden, oder aus ihren Zersetzungsproducten errathen.

Hierin ist auch der Grund zu suchen, warum bei dieser Uebersicht der organischen Chemie die Beschreibung der Radicale (auch des Cyans) erst der Betrachtung der organischen Körper folgt; erst aus ihrer Kenntniss wird eine genauere Würdigung organischer Verbindungsverhältnisse hervorgehen.

Analyse organischer Körper.

Rücksichtlich der qualitativen Analyse organischer Substanzen muss man einen ganz andern Weg einschlagen als

den, welchen man gewöhnlich zur Untersuchung anorganischer Körper betritt. Man hat hier nicht eine so bestimmte Reihe von Reagentien, nach deren Anwendung man auf die Natur des Körpers mit so viel Gewissheit schliessen kann. Jene Reagentien können hier nicht mit Vortheil angewendet werden, da man es in der organischen Chemie seltner mit Säuren und Basen, als mit indifferenten Körpern zu thun hat, ja ihre Anwendung muss sogar vermieden werden, da sie die Umwandlung der leicht zersetzbaren, organischen Substanzen nur beschleunigen und sie somit unkenntlich machen würden. Daher müssen bei organischen Analysen alle stärker wirkenden Agentien, Säuren und Alkalien, und insbesondere eine höhere Temperatur möglichst entfernt gehalten werden.

Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen der Untersuchung organischer Gemenge (wie sie häufig bei gerichtlichen Untersuchungen vorkommen) und mineralischer Körper dürfte darin bestehen, dass man bei den ersteren die einzeln zu entdeckenden Substanzen erst ausscheiden und darstellen muss, ehe man sie einer genaueren Analyse unterwerfen kann. So paradox diess scheinen mag, so kann man doch kaum auf einem andern, kürzeren Wege zum Ziele gelangen, als dem, dass man durch Anwendung mehrerer höchst indifferenter Lösungsmittel das organische Gemeng in einzelne Theile zerlegt. Man bedient sich zu dem Zwecke besonders des Wassers, des Alkohols von verschiedener Stärke, des Aethers und ähnlicher Mittel in verschiedenen Quantitäten, und erhält auf diese Weise verschiedene wässrige, alkoholische und ätherische Auszüge, aus welchen man meist die einzelnen organischen Substanzen durch Krystallisiren, Destilliren, Sublimiren zu erhalten vermag.

Erst nachdem der organische Körper isolirt ausgeschieden worden ist, kann man ihn an seinen physischen Eigenschaften, an seinem Verhalten zu Säuren, Alkalien, Erd- und Metallsalzen und bei verschiedenen Temperaturen erkennen.

Da aber die organischen Stoffe bei ihrer höchst ähnlichen Zusammensetzung sich oft rücksichtlich ihrer physischen, so wie chemischen Eigenschaften und im Bezug auf ihre Zersetzungsproducte nur wenig unterscheiden, so bleibt das beste und sicherste Mittel, die Natur eines organischen Körpers zu erforschen, stets die ***Elementaranalyse.***

Diese lehrt zunächst, in welchem Gewichtsverhältnisse die Elemente in einem organischen Körper enthalten sind; ihrem Wesen nach besteht sie in der Verbrennung der orga-

nischen Substanz und der Berechnung der Gewichtsmengen der Elemente aus ihren Verbrennungsproducten. Die Verbrennung selbst nimmt man meist nicht in gasigem Sauerstoff vor, sondern durch Erhitzen der fraglichen Substanz mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd. Zu dem Behufe mengt man die sorgfältig entwässerte, organische Substanz mit Kupferoxyd oder dem chromsauren Salze, bringt sie in eine an einem Ende geschlossene Glasröhre und erhitzt (meist durch allmähliges Hinzulegen von Kohlen); es entwickeln sich Wasserdämpfe und Kohlensäure; die erstern werden von Chlorcalcium, die letztern von concentrirter Kalilauge absorbirt, und ihre Quantität aus der Gewichtszunahme des Absorbens bestimmt; der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz wird stets durch Rechnung gefunden.

Hat man es mit einem sehr kohlenstoffreichen oder noch dazu stickstoffhaltigem Körper zu thun, so wird in Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd der Kohlenstoff nie vollkommen verbrannt; die vollkommne Verbrennung gelingt nur dann, wenn man während der Erhitzung des Gemisches von Kupferoxyd mit der organischen Substanz noch reines Sauerstoffgas aus einem Gasometer darüber hinwegleitet.

Ist der Körper stickstoffhaltig, so treibt man die im Apparate befindliche Luft zuerst durch (aus erhitztem, kohlensaurem Bleioxyd entwickelte) Kohlensäure aus, erhitzt dann erst das die organische Substanz enthaltende Kupferoxyd, und fängt das vom Chlorcalcium nicht absorbirte Gas in einer graduirten Glasglocke über Quecksilber auf; man treibt dann nochmals durch Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate; die in der Glasglocke befindliche Kohlensäure lässt man durch Aetzkali absorbiren, und berechnet den Stickstoffgehalt aus dem in der Glasglocke noch rückständigen Volumen Luft. Der Stickstoffgehalt wird auch nach einem neuern Verfahren dadurch bestimmt, dass man die organische Substanz mit einem Gemeng von Aetznatron und Aetzkalk zusammenreibt, glüht, das entwickelte Ammoniak in Salzsäure auffängt, durch Platinchlorid fällt und aus dem Platinsalmiak den Stickstoff berechnet.

Den Schwefel- und Phosphorgehalt einer organischen Substanz bestimmt man meist auf nassem Wege durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Königswasser und nachherige Ausfällung der gebildeten Säure, oder auf trocknem Wege durch Erhitzen mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Kali oder Baryt.

Organische Säuren.

Da die meisten organischen Körper mit den stärkern Basen verbunden werden können, ohne deshalb den Mineralsäuren analog zu sein, so begreift man unter organischen Säuren nur diejenigen Körper organischen Ursprungs, welche mit den meisten Basen schwächerer und stärkerer Verwandtschaft Reihen von Salzen bilden, die denen der Mineralsäuren analog sind. Ausserdem haben die organischen Säuren wenig characteristisches; die meisten derselben sind fest, krystallisirbar, nur wenige sind bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, wie Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure; die meisten verkohlen in der Hitze; ohne Zersetzung lassen sich nur wenige verflüchtigen, wie Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure; viele liefern bei der trocknen Destillation neue Säuren, sogenannte *Brenzsäuren*. Rücksichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol sind sie sehr von einander verschieden, jedoch sind die meisten in Wasser und Alkohol auflöslich; unlöslich in beiden sind von den organischen Säuren nur Harnsäure und Schleimsäure, unlöslich in Wasser sind die nicht flüchtigen Fettsäuren. Die Salze der organischen Säuren werden sämmtlich beim Erhitzen zersetzt; ihre Alkalisalze sind meist in Wasser löslich, beim Verbrennen an der Luft hinterlassen sie sämmtlich kohlensaure Salze; die Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Erden und Metalloxyden ist bei verschiedenen Säuren sehr verschieden. Fast nur lösliche Salze geben: Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure und die organischen Säuren, in deren Zusammensetzung Schwefelsäure eingegangen ist.

In den neutralen Salzen organischer Säuren verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 zu der Atomzahl des in der Säure enthaltenen Sauerstoffs.

Da dieses aus der anorganischen Chemie entlehnte Gesetz bei seiner Anwendung auf die Verbindungen organischer Säuren mancherlei Schwierigkeiten fand, ja einige Beobachtungen und Erscheinungen ganz unerklärt liess, so stellte Liebig, um diese Inconcinnitäten zu beseitigen, eine ganz andere Ansicht über die Verbindungsverhältnisse organischer Säuren auf. Er fasst nämlich jene von Humphry Davy gehegte Meinung über die Constitution der wasserhaltigen Säuren wieder auf, dass jede Säure bei ihrer Vereinigung mit Basen ihr

Wasser nicht veriiere, sondern ihren Wasserstoff zur Reduction des Oxyds hergebe, das reducirte Metall sich aber unmittelbar mit der Säure verbinde, die jenen Sauerstoff des Wassers als integrirenden Bestandtheil enthalte. Hiernach sind alle wasserhaltigen Säuren Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit Wasserstoff, und ihre Salze Verbindungen der jenes Wasserstoffs ledigen Säure mit dem Metalle.

Salpetersäure ist $= NO_6 + H$ und salpetersaures Kali $= NO_6 + K$; Schwefelsäure ist $= SO_4 + H$ und schwefelsaures Silberoxyd $= SO_4 + Ag$.

Es findet also bei der Vereinigung einer Säure mit einer Base nicht sowohl eine reine Ausscheidung von Wasser, als eine Wasserbildung statt. ($BaO + H.ClO_6 = HO + Ba.ClO_6$).

Die Ansicht Davy's festhaltend, nimmt Liebig an, dass die wasserhaltigen organischen Säuren Verbindungen sauerstoffhaltiger Radicale mit 1, 2 oder 3 Aequivalenten Wasserstoffs seien, und dass dieser nicht zum Radical gehörige Wasserstoff bei dem Zusammentreffen der Säuren mit Sauerstoffbasen Wasser bilde, und nun durch das reducirte Metall vertreten werde. Die Sättigungscapacität einer Säure hängt demnach ***nicht*** *von ihrem Sauerstoffgehalte* und ebenso wenig von dem Radicale selbst ab, sondern nur von dem durch ein andres Element, namentlich ein Metall, *ersetzbaren Wasserstoff.* Daher nimmt die Sättigungscapacität einer Säure zu oder ab, je nachdem sich jener ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff vermehrt oder vermindert. Wenn dagegen die Bestandtheile des Radicals sich vermehren, jener Gehalt an zersetzbarem Wasserstoff sich aber gleich bleibt, so wird zwar das Atomgewicht der Säure sich verändern, ihre Sättigungscapacität aber stets dieselbe bleiben.

Dieser Ansicht zufolge theilt Liebig die organischen Säuren je nachdem sie 1, 2 oder 3 Atome ersetzbaren Wasserstoffs enthalten in *einbasische, zweibasische und dreibasische* Säuren.

Die Weinsäure ist nach Liebig eine zweibasische Säure $= C_8H_4O_{10} + 2\,HO$ oder $= C_8H_4O_{12} + 2\,H$; die Citronensäure eine dreibasische $= C_{12}H_5O_{14} + 3\,H$; Cyansäure ist eine einbasische Säure $= CyO + HO$ oder $CyO_2 + H$, cyansaures Kali $= CyO_2 + K$ (analog der Schwefelblausäure und dem Schwefelcyankalium $= CyS_2 + H$ und $CyS_2 + K$); Knallsäure ist eine zweibasische Säure $= Cy_2O_2 + 2\,HO$ oder $Cy_2O_4 + 2\,H$; knallsaures Silberoxydkali $= Cy_2O_4 + (Ag + K)$; Cyanursäure eine dreibasische $Cy_3O_3 + 3\,HO$ oder

$Cy_3 O_6 + H_3$; cyanursaures Kali $=$ $Cy_3 O_6 + (2 H + K)$; cyanursaures Silberoxyd mit 1 und 2 Atomen fixer Basis $=$ $Cy_3 O_6 + (H + 2 Ag)$ und $Cy_3 O_6 + 3 Ag$.

Aus den letztern Beispielen geht zugleich hervor, dass in einer mehrbasischen Säure nicht immer aller säurebildende Wasserstoff durch Metall oder alles Wasser durch eine fixe Basis vertreten werden muss; meist können nur durch ein leicht reducirbares Metall alle 3 At. Wasserstoff ersetzt werden.

Wir haben in dem Voranstehenden diese Theorie der Salze auch in dieser Auflage nicht aufgenommen, da nach der ältern Ansicht alle Erscheinungen leichter gedeutet werden können. Ueber die Lagerung der Atome selbst werden wir nie etwas Positives erfahren; man kann die Salze kaum anders betrachten, als Körper, in denen die Atome von Säure und Basis gleichmässig an einander gelagert sind und weder Säure noch Basis als gesondert bestehen. Finden wir nun darin einen Unterschied organischer und anorganischer Körper, dass jene nach verschiedenen Richtungen hin spaltbar sind, diese aber meist nur nach einer Richtung: so wird die Theorie sich wohl am meisten der Erfahrung anschliessen, welche die gewöhnlichsten Zersetzungsproducte, zumal wenn aus diesen der zusammengesetzte Körper wieder hergestellt werden kann, als die nähern Bestandtheile ansieht, und demnach ist es wohl richtiger, das schwefelsaure Kali aus Schwefelsäure und Kali, da jenes aus diesen Bestandtheilen gebildet und in sie wieder zerlegt werden kann, zusammengesetzt anzunehmen, als aus Kalium und dem Sulphan (SO_4), welches isolirt gar nicht besteht, während doch die wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) sehr viel Verwandtschaft zum Sauerstoff haben müsste, wenn sie dem Kalium den Sauerstoff noch zu entziehen im Stande sein sollte. Auf Schwefelsalze, Verbindungen von amphoteren Oxyden, z. B. Zinnoxyd u. s. w., möchte sich diese Theorie schwerlich anwenden lassen.

Die organischen Säuren sind theils die Producte organischer Processe in Pflanzen und Thieren, theils erzeugen sie sich erst nach dem Absterben der Organismen durch Einwirkung der Atmosphäre; man zählt zu den organischen Säuren auch diejenigen, die sich erst durch chemische Operationen aus organischen Stoffen erzeugen; von den erstern kommen einige allgemeiner verbreitet in den Organismen vor, andre nur in einzelnen Theilen oder Familien derselben; viele findet man frei, andre an Mineral- oder Pflanzenbasen gebunden.

Essigsäure. *Ac. aceticum.* $\bar{A}$. $C_4H_3O_3$.

Diese Säure bildet sich hauptsächlich bei der sauren Gährung aus spirituösen Flüssigkeiten, bei der trocknen Destillation von Vegetabilien, bei der Behandlung ebenderselben mit concentrirter Schwefelsäure, durch Oxydation des Alkohols an der Luft mittels fein zertheilten Platins.

Um reine Essigsäure zu erhalten, sättigt man die durch trockne Destillation des Holzes oder durch Gährung weingeisthaltiger Flüssigkeiten entstandenen Producte mit Basen, lässt die Salze krystallisiren, reinigt sie durch mässiges Erhitzen oder Behandlung mit Thierkohle, und destillirt von dem mit Schwefelsäure übergossenem Salze die Essigsäure ab.

Man kennt diese Säure nur in Verbindung mit Wasser; die concentrirte Essigsäure, *Alcohol aceti*, ist eine farblose Flüssigkeit, von scharf saurem Geschmack und stechendem Geruch; mit 1 At. Wasser = 14,9% verbunden, bildet sie unter + 16° eine blättrige Krystallmasse, hat ein spec. Gew. = 1,063, und siedet bei 114°; mit 2 At. Wasser verbunden, ist ihr spec. Gew. = 1,078, ihr Kochpunkt 104°; die concentrirte Säure raucht an der Luft, zieht Wasser an, lässt sich unzersetzt destilliren, und verbrennt, entzündet, mit blauer Flamme.

Die Essigsäure verbindet sich mit Basen zu auflöslichen, grösstentheils leicht krystallisirbaren Salzen; durch Glühen verlieren dieselben zum Theil Essigsäure; meist aber entwickeln sie eine ätherartige Flüssigkeit, *Essiggeist;* ein kohlensaures Salz bleibt zurück.

Man erkennt die Essigsäure in ihren Salzen an dem Geruche, den diese, mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln, und an der Reaction gegen Quecksilberoxydul und Eisenoxydsalze; erstre scheiden aus den Lösungen essigsaurer Salze allmählig silberglänzende Schuppen aus, letztre färben die Flüssigkeit gelbroth.

Salze.

Essigsaures Kali, $K\bar{A}$, *Terra foliata tartari*, wird durch Sättigen von destillirtem Essig mit kohlensaurem Kali, oder Zersetzen von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali erhalten; es krystallisirt nur schwierig in farblosen Säulen oder Schuppen, zerfliesst sehr leicht an der Luft, schimmelt und zersetzt sich in kohlensaures Kali.

Essigsaures Natron, $\dot{N}a\bar{A}$, *Terra foliata tartari crystallisabilis*, durch Sättigen von Essig mit kohlensaurem Natron und öfteres Umkrystallisiren erhalten, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, bei freiwilligem Verdunsten mit 9 At., beim Erkalten heisser Lösungen mit 6 At. Wasser, verwittert in warmer Luft, löst sich in Wasser und Alkohol.

Essigsaures Ammoniak, $H_3N.\bar{A}.\dot{H}$; durch Sublimiren von essigsaurem Kali mit Salmiak erhält man es in fester Gestalt; flüssig *(Liquor Mindereri)* durch Neutralisiren von kohlensaurem Ammoniak mit concentrirtem Essig; es kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden, ist von stechend salzigem Geschmack und obstähnlichem Geruch, verliert beim Abdampfen etwas Ammoniak.

Essigsaurer Baryt krystallisirt mit 1 At. Wasser in Prismen, verwittert bald.

Essigsaurer Kalk bildet seidenglänzende, leicht verwitternde Nadeln.

Essigsaure Talkerde ist zerfliesslich, nicht krystallisirbar, ebenso essigsaure Alaunerde, $\dddot{Al}\bar{A}_3$.

Essigsaures Eisenoxydul bildet blassgrüne, an der Luft verwitternde Säulen.

Essigsaures Eisenoxyd, ist eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, nicht krystallisirbar, röthet Lackmus.

Essigsaures Bleioxyd, neutrales, $\dot{P}b\bar{A}$, *Bleizucker, Saccharum Saturni*, wird aus kupferfreier Bleiglätte und destillirtem Essig, oder Bleiplatten und Essig dargestellt; es krystallisirt mit 3 At. Wasser in vier- und sechsseitigen Säulen, verwittert in trockner Luft, giebt Essigsäure aus und zieht Kohlensäure an; schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, löst sich in Wasser und Alkohol.

Erhitzt man Bleizucker bei gelindem Feuer, bis er zu einer porösen Masse erstarrt, so erhält man aus der wässrigen Lösung dieses Rückstands perlmutterglänzende Blättchen, die luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, alkalisch reagiren und Kohlensäure anziehen; es ist $\frac{2}{3}$ essigsaures Bleioxyd $= \dot{P}b_3\bar{A}_2$.

Basisch essigsaures Bleioxyd, $\dot{P}b_3\bar{A}$ (Berz. $\dot{P}b_2\bar{A}$ Kühn), *Extractum Saturni*, wird durch Digestion

einer Lösung des neutralen Salzes mit Bleiglätte erhalten; es ist eine weisse Salzmasse, in Wasser, nicht in Alkohol, löslich; die Auflösung, *Acetum Saturni*, bräunt Curcumäpigment, zieht aus der Luft Kohlensäure an und trübt sich.

Starkbasisches essigs. Bleioxyd, $\dot{Pb}_6\overline{A}$ (B. $\dot{Pb}_4\overline{A}$ K.), wird durch Digestion des vorigen Salzes mit noch mehr Bleioxyd bereitet; es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, schiesst aus kochenden Lösungen beim Erkalten in weissen Nadeln an.

Essigsaures Kupferoxyd, neutrales, $\dot{Cu}\overline{A}$, *Aerugo destillata;* Kupferoxyd wird in Essigsäure gelöst, beim Abdampfen schiesst es in dunkelgrünen rhombischen Säulen an, mit 1 At. Krystallwasser; es verwittert an der Luft, löst sich etwas in Alkohol; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensiv grüner Flamme.

Basisch essigsaures Kupferoxyd, *Grünspahn*, ist meist ein Gemeng mehrerer basischen Salze, $\dot{Cu}_3\overline{A}_2$, $\dot{Cu}_3\overline{A}$ und $Cu_2\overline{A}$; wird gewöhnlich durch Zusammenschichten von Weintrebern mit Kupferplatten, oder aus Essig und metallischem Kupfer erhalten; es kommt in blaugrünen, harten Stücken vor, ist wasserhaltig, und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich neutrales essigsaures Kupferoxyd und halb basisches ($\dot{Cu}_3\overline{A}_2$) auflösen, während drittelessigsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}_3\overline{A}$, zurückbleibt.

Ameisensäure. *Ac. formicicum.* $\overline{Fo}$. C_2HO_3.

Diese Säure, auch *Formylsäure* genannt, findet sich bereits gebildet in den Ameisen, so wie in den Wachholderbeeren und in den Blättern mehrerer Arten von Pinus; man erhält sie durch Destillation derselben mit Wasser, oder durch Erhitzen eines Gemengs von 10 Th. Weinsäure, 14 Th. Braunstein, 15 Th. concentrirter Schwefelsäure und 30 Th. Wasser, oder durch Digestion von kohlenstoffreichen Vegetabilien mit Schwefelsäure. Ihr erstes Hydrat, welches 19% Wasser = 1 At. enthält, bereitet man durch Zersetzen von ameisensaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff.

Die Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruche, gefriert bei − 1°, kocht bei + 99°, spec. Gew. 1,2353, lässt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse verdünnen, röthet Lackmus, lässt sich, bis

zum Kochen erhitzt, entzünden, wird durch concentrirte Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxyd zerlegt; Silber- und Quecksilberoxyd werden von ihr beim Erwärmen reducirt.

Ihr zweites Hydrat, welches 48,35% = 2 At. Wasser enthält, erstarrt noch nicht bei — 15°, siedet bei 106°; spec. Gew. = 1,1104; hat übrigens die nämlichen Eigenschaften, wie das erste Hydrat.

Mit Basen bildet die Ameisensäure meist lösliche Salze, in denen sie durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, so wie gegen die Oxyde edler Metalle unterschieden werden kann.

Milchsäure. *Ac. lacticum.* $\bar{L}a.$ $C_6 H_5 O_5$.

In der sauren Milch so wie in allen Flüssigkeiten des thierischen Körpers findet sich die Milchsäure theils frei, theils an Basen gebunden vor (mit Kalk vereinigt in der *Nux vomica*); häufig bildet sie sich durch Gährung zucker- und stärkmehlhaltiger Flüssigkeiten. S. unten Milchgährung.

Am leichtesten wird die Milchsäure aus dem Sauerkraute bereitet; eine Infusion desselben wird mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt und kochend filtrirt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich allmählig prismatische Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd ab; aus der Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes schlägt man das Zinkoxyd durch Baryt und letztern darauf mit Schwefelsäure nieder; die verdünnte Milchsäure wird im luftleeren Raume concentrirt und endlich durch Behandlung mit Aether vollkommen gereinigt.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, ohne Geruch, von saurem Geschmack, spec. Gew. 1,215, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lackmus; sie hat ein grosses Lösungsvermögen für Knochenerde; enthält 1 At. Wasser, welches sie bei ihrer Verbindung mit Basen verliert.

Ihre Salze können ziemlich stark erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; im Wasser sind alle löslich, die meisten auch in Alkohol.

Besonders leicht krystallisirbar sind die Verbindungen der Milchsäure mit Kalk, Talkerde, Kobalt- und Zinkoxyd; zerfliesslich sind milchsaures Kali, Natron und Eisenoxyd; das Baryt- und Bleisalz ist weder zerfliesslich noch krystallisirbar.

Milchsaures Eisenoxydul erhält man am besten, wenn gegohrne Molken mit Kuhmilch gesättigt, filtrirt, mit

Oxalsäure gefällt, wieder filtrirt, abgedampft und mit Alkohol extrahirt werden; die Flüssigkeit kocht man dann 8 Stunden mit Eisenfeile, dampft sie ab und lässt krystallisiren. Das Salz bildet weisse Blättchen, schmeckt sehr zusammenziehend, verwittert wenig, röthet Lackmus.

Erhitzt man tropfbarflüssige Milchsäure bis 250°, so entwickeln sich Wasser, Essigsäure, entzündliche Gase und ein krystallinisches Sublimat; etwas Kohle bleibt zurück. Jenes Sublimat, $C_6H_4O_4$, schmilzt bei 107°, verflüchtigt sich bei 150°, löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus, von Wasser wird es nur langsam gelöst, und verwandelt sich dann in wasserhaltige Milchsäure.

Sauerkleesäure. *Ac. oxalicum.* $\overline{O}$. C_2O_3.

Die Oxalsäure kommt selten frei in Pflanzensäften vor, meist an Kali, wie in den Oxalis- und Rumexarten, zum Theil auch an Kalk, wie in den crustenartigen Flechten, gebunden vor; man kann sie durch Fällung des aus dem Safte des Sauerklees dargestellten oxalsauren Kalis mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelsäure erhalten. Am häufigsten gewinnt man die Oxalsäure durch Digestion vegetabilischer Substanzen, insbesondere des Zuckers, mit nicht zu concentrirter Salpetersäure; die erhaltenen Flüssigkeiten werden zur Krystallisation abgedampft. Diese Säure erzeugt sich auch beim Erhitzen vieler organischer Substanzen mit Aetzkali bis 225°; die bei der Darstellung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle mit übergehende, schwarze Masse verwandelt sich in Berührung mit Wasser an der Luft in oxalsaures Kali. Ganz rein erhält man die Oxalsäure nur durch Sublimation der bei + 100° getrockneten Säure.

Diese Säure krystallisirt mit 3 At. Wasser in schiefen rhombischen Prismen; sie ist ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack, verwittert in warmer Luft und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches nur noch 1 At. Wasser enthält; bei vorsichtigem Erhitzen (am besten zwischen + 150 und 160°) sublimirt sich dieses Hydrat unzersetzt in spiessigen Krystallen; bei höherer Temperatur (+ 170°) zerfällt es, die krystallisirte Säure aber schon bei + 155° unter Aufbrausen in Kohlenoxyd und Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure; sie löst sich in 8 Th. kaltem und 1 Th. kochendem Wasser und 4 Th. Weingeist; Lackmus wird stark von ihr geröthet.

Mit Alkalien vereinigt sich die Sauerkleesäure in drei Verhältnissen, in welchen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 3, 1 : 6 und 1 : 12 verhält; diese Salze sind in Wasser löslich; alle übrigen sauerkleesauren Salze sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, vorzüglich das Kalksalz.

Die sauerkleesauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen nicht verkohlen; die Verbindungen dieser Säure mit den leicht reducirbaren Oxyden liefern beim Erhitzen Kohlensäure und regulinisches Metall ($NiO . C_2O_3 = 2\,CO_2 + Ni$); die Verbindungen mit den schwer reducirbaren Oxyden werden dagegen unter Entwicklung von Kohlenoxyd in kohlensaure Salze verwandelt. Man erkennt sie ausserdem noch daran, dass sie selbst aus schwach sauren Lösungen mit Kalksalzen Niederschläge geben, so wie an der Eigenschaft, Gold beim Kochen aus seinen Lösungen regulinisch zu fällen.

Erhitzt man freie Sauerkleesäure oder ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ohne Schwärzung der Flüssigkeit Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Salze.

Zweifach sauerkleesaures Kali, *Sauerkleesalz*, *Sal acetosellae*, $\dot{K}\overline{O}_2 + 3\,\dot{H}$, wird durch Klären und Einkochen des Saftes vom Sauerklee (*Oxalis acetosella*) oder durch unmittelbare Vereinigung von Sauerkleesäure mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, ist luftbeständig, unlöslich in Weingeist, schmeckt sauer, röthet Lackmus.

Vierfach sauerkleesaures Kali, $\dot{K}\overline{O}_4 + 7\,\dot{H}$, wird durch Auflösen des vorigen Salzes in warmer Salzsäure erhalten; es krystallisirt in kleinen, weissen Säulen oder schiefen Oktaëdern mit 2 abgestumpften Flächen, löst sich schwer in Wasser, verliert bei 128° 4 At. Wasser, röthet Lackmus.

Einfach sauerkleesaures Kali, $\dot{K}\,\overline{O} + \dot{H}$, wird durch Neutralisation eines der sauren Salze mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt in sechsseitigen Säulen, schmeckt salzig, löst sich in Wasser, nicht in Alkohol.

Einfach sauerkleesaures Ammoniak, $H_3N . \overline{O} + 3\,\dot{H}$, wird durch Neutralisation der Sauerkleesäure mit kohlensaurem Ammoniak erhalten; es krystallisirt in Nadeln, von

salzigem Geschmack, verwittert an der Luft, löst sich schwerer in Wasser, als freie Sauerkleesäure, nicht in Alkohol.

Unterwirft man dieses Salz der trocknen Destillation oder erhitzt es vorsichtig im Metallbade, so sublimirt Oxamid, $C_2H_2NO_2$ ($H_3N + C_2O_3 - HO = C_2H_2NO_2$); dasselbe wird auch erhalten, wenn in Alkohol gelöster Oxaläther mit Aetzammoniak vermischt wird, worauf es sich niederschlägt; eine weisse, geruch- und geschmacklose Masse, die in Wasser sich nur wenig löst, ohne Zersetzung sublimirt werden kann, und durch wässrige Säuren oder Alkalien unter Aufnahme von Wasser wieder in Sauerkleesäure und Ammoniak zersetzt wird.

Oxaminsäure, $C_2H_2NO_2 + C_2O_3 + HO$, wird durch Erhitzen des doppeltoxalsauren Ammoniaks auf + 230° erhalten; weisses Pulver, zersetzt sich bei + 230°, schwer löslich in Wasser, beim Kochen in demselben verwandelt es sich in saures oxalsaures Ammoniak; in Alkohol unverändert löslich.

Sauerkleesaures Chromoxyd-Kali, $3\,\dot{K}\bar{O} + \ddot{\bar{C}}r\bar{O}_3 + 6\,\dot{H}$, wird durch Digestion einer Lösung von doppelt chromsaurem Kali mit Sauerkleesäure erhalten; aus der Lösung scheidet es sich beim Abdampfen in schwarzen Krystallen aus, die kornblumenblau durchscheinend sind; die Auflösung ist im reflectirten Lichte grün, im durchfallenden roth.

Weinsäure. $C_4H_2O_5$. $\bar{T}r$.

Die Weinsäure, *Tartrylsäure*, *Acidum tartaricum*, findet sich vorzüglich in säuerlichen Fruchtsäften vor; man bereitet dieselbe, indem man den aus dem Weine in den Fässern sich absetzenden Weinstein (doppeltweinsaures Kali) durch Kochen mit Wasser und Thon vom Extractivstoff und Farbstoff reinigt, alsdann das eine Atom Weinsäure mit kohlensaurem Kalk sättigt und das andre mittels Chlorcalcium niederschlägt; den gefällten weinsauren Kalk zerlegt man durch Schwefelsäure, und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ab.

Die Weinsäure krystallisirt, mit 1 At. Wasser verbunden, in schiefen rhomboïdischen Prismen, ohne Farbe und Geruch, von scharf saurem Geschmack; sie ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, röthet Lackmus.

Durch vorsichtiges Schmelzen bei 180° bis 200° liefert die Weinsäure verschiedene Säuren: *Tartralsäure* = $4\,C_4H_2O_5 + 3\,HO$, *Tartrelsäure* = $2\,C_4H_2O_5 + HO$, und

wasserfreie Weinsäure; alle drei Säuren sind amorph, syrupartig, ziehen an der Luft Wasser an, gehen mit Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure über, ihre Verbindungen mit Baryt und Kalk sind im Wasser löslich, und scheinen sich ganz wie die 3 Phosphorsäuren zu einander zu verhalten.

Erhitzt man die Weinsäure längere Zeit bis über 190°, so destillirt *Brenzweinsäure*, $C_6 H_3 O_5$, über [$C_8 H_4 O_{10} - (HO + 2 CO_2) = C_6 H_3 O_5$]; lässt man dagegen die Temperatur über 220° steigen, so destillirt *Brenztraubensäure*, $C_5 H_3 O_3$ [$C_8 H_4 O_{10} - (HO + 3 CO_2) = C_5 H_3 O_3$]. Mit verdünnten, kaustischen Alkalien gekocht, bildet die Weinsäure essigsaures und sauerkleesaures Alkali; denn $C_8 H_4 O_{10} = C_4 O_6 + C_4 H_3 O_3 + HO$.

Die Weinsäure, welche von Liebig als eine zweibasische Säure $= C_8 H_4 O_{10} + 2 HO$ angesehen wird, hat grosse Geneigtheit, mit Basen saure Salze und Doppelsalze zu bilden; die meisten weinsauren Salze sind in Wasser auflöslich und krystallisirbar. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie von Kalilauge oder Aetzammoniak vollkommen gelöst werden. Beim Erhitzen zersetzen sich alle Salze dieser Säure unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen Geruchs.

Die Weinsäure verbindet sich auch mit Borsäure, arseniger Säure und Antimonoxyd.

Den Lösungen mehrerer Metallsalze zugesetzt, raubt die Weinsäure die Fähigkeit, durch Alkalien gefällt zu werden.

Salze.

Doppelt weinsaures Kali, $\dot{K} . \dot{H} . \overline{Tr}_2$, setzt sich bei der Gährung des Mostes allmählig ab, als *roher Weinstein, Tartarus crudus*; das durch Behandlung mit Thon, Kohle oder Eiweiss und öfteres Umkrystallisiren entfärbte Salz, *Weinsteinrahm, Cremor tartari*, krystallisirt in kleinen, vierseitigen Säulen, die zwischen den Zähnen knirschen und schwach säuerlich schmecken, luftbeständig sind, Lackmus röthen, in Alkohol unlöslich, wenig löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser sind.

Einfach weinsaures Kali, $\dot{K}\,\overline{Tr}$, *Tartarus tartarisatus, Tartarus solubilis*, wird durch Neutralisation des vorigen Salzes mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt ohne Wasser in farblosen, vierseitigen Säulen,

schmeckt salzig bitterlich, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; aus seinen Lösungen wird durch Säuren doppelt weinsaures Kali ausgefällt.

Weinsaures Natron-Kali, $\dot{K} . \dot{N}a . \overline{T}_2 + 8\,\dot{H}$, *Seignettesalz*, *Tartarus natronatus*, *Sal polychrestus Seignette*, wird durch Neutralisation des gereinigten Weinsteins mit kohlensaurem Natron bereitet; es krystallisirt in grossen, vier- und sechsseitigen Säulen, schmeckt salzig, ist luftbeständig, löst sich in Wasser, scheidet mit Säuren zusammengebracht Weinstein aus.

Weinsaures Natron-Kali mit weinsaurem Borsäure-Kali, $\dot{K}\,\dot{N}a\,\overline{T}_2 + 2\,(\dot{K}\,\ddot{\dot{B}}\,T_3)$, *Tartarus boraxatus*, *Cremor tartari solubilis*, wird durch Auflösen von 1 Th. Borax und 4 Th. Weinstein in 20 Th. Wasser, Filtriren und Abdampfen bereitet; es bildet eine gummiartige, durchscheinende Masse, ist nicht krystallisirbar, zerfliesslich, schmeckt säuerlich salzig, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, röthet Lackmus.

Weinsaures Ammoniak-Kali, $\dot{K} . H_3N . \overline{T}_2 + 2\,\dot{H}$, *Tartarus ammoniatus*, wird durch Sättigen gereinigten Weinsteins mit Ammoniak und Abdampfen bereitet; es krystallisirt in rhombischen Prismen, schmeckt salzig, ist in Wasser leicht löslich, scheidet mit Säuren zusammengebracht Weinstein aus.

Weinsaures Eisenoxydul-Kali, $\dot{K}\dot{F}e\,\overline{T}r_2$, *Tartarus martialis*, wird durch Digestion von Eisenfeilspähnen mit Weinstein und Wasser erhalten; es ist ein weisses Pulver, löst sich schwer in Wasser; seine Lösung wird durch kein Alkali gefällt; an der Luft oxydirt es sich höher und wird schwarz.

Dieses Salz wird in den Officinen zu Kugeln geformt, daher der Name *Globuli martiales*.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, $\dot{K}\,\ddot{\dot{S}}b\,\overline{T}r_2 + \dot{H}$, *Brechweinstein*, *Tartarus emeticus s. stibiatus*, wird durch Kochen von Antimonoxyd mit Weinstein und Wasser bereitet. Es krystallisirt in farblosen Tetraëdern, die an der Luft weiss und undurchsichtig werden, ohne Wasser zu verlieren, schmeckt zusammenziehend metallisch, löst sich in 15 Th. kaltem und $2^3/_4$ Th. heissem Wasser, röthet Lackmus.

Eine Eigenthümlichkeit dieses Salzes ist, dass es bei + 190° nicht nur die 2 At. Krystallwasser, sondern ausserdem noch 2 At. Wasser verliert, so dass es dann aus $KO . C_4HO_4 + Sb_2O_3 . C_4HO_4$ besteht; in Wasser verwandelt es sich aber wieder in das gewöhnliche Salz.

Man hat auch Verbindungen von arseniger Säure, so wie selbst von Arsensäure mit doppeltweinsaurem Kali dargestellt ($\dot{K}\overline{Tr} + \dddot{As}\overline{Tr} + 5\dot{H}$).

Traubensäure. $C_4H_2O_5$. $\overline{U}$.

Die Traubensäure, *Acidum paratartaricum s. uvicum*, ist nur im Weinstein saurer Weine gefunden worden; um sie aus demselben zu bereiten, sättigt man diesen mit kohlensaurem Natron, und lässt aus der erhaltenen Flüssigkeit das weinsaure Natron-Kali herauskrystallisiren; das in Lösung gebliebene traubensaure Doppelsalz zerlegt man mittels eines Kalk- oder Bleisalzes, und scheidet daraus die Säure durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Die Traubensäure krystallisirt mit 2 At. Wasser verbunden in schiefen, rhomboïdischen Prismen, die in der Wärme 1 At. Wasser verlieren; übrigens ist diese Säure der ihr isomeren Weinsäure sehr ähnlich, selbst rücksichtlich ihrer Salze, die meist mit einer gleichen Anzahl von Wasseratomen krystallisiren; die Krystallform und die Löslichkeit der Salze pflegt jedoch von der der weinsauren Salze verschieden zu sein. Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure vorzüglich durch die leichte Löslichkeit und Krystallisationsunfähigkeit des Natron-Kalisalzes und durch die völlige Unlöslichkeit des Kalksalzes.

Setzt man nämlich zur Lösung traubensauren Kalks in verdünnter Salzsäure Aetzammoniak bis zur Neutralisation, so fällt das Salz sogleich als weisses Pulver nieder; verfährt man dagegen ebenso mit dem gleichen weinsauren Salze, so scheidet sich dieses erst nach einiger Zeit krystallinisch aus.

Die Traubensäure giebt wie die Weinsäure mit verschiedenen Basen Doppelsalze, und wird von Liebig zu den zweibasischen Säuren gezählt $= C_8H_4O_{10} + 2\,HO$.

Citronensäure. $C_4H_2O_4$. $\overline{Ci}$.

Die Citronensäure, *Acidum citricum*, findet sich in den Säften vieler sauren Früchte, grösstentheils frei vor;

man bereitet sie durch Klären des ausgepressten Saftes mit Eiweiss, Sättigen mit Kreide und Zerlegen des citronensauren Kalks mit Schwefelsäure.

Diese Säure krystallisirt in farblosen, geraden rhombischen Prismen, welche, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur sich ausgeschieden haben, $1\frac{1}{3}$ At. Wasser enthalten (nach Liebig $C_{12}H_5O_{11} + 5\,HO$); aus einer bei 100° gesättigten Lösung ausgeschiedene Krystalle enthalten nur 1 At. Wasser (nach Liebig $C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$); in einer bei 100° getrockneten Citronensäure sind noch $\frac{2}{3}$ At. Wasser enthalten (nach Liebig $C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$). Die Citronensäure ist geruchlos, schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, röthet Lackmus.

Schmilzt man Citronensäure so lange, bis sie sich zu zersetzen anfängt, oder kocht man ein trocknes citronensaures Salz mit einer Lösung von Salzsäure in Alkohol, so bildet sich *Aconitsäure*, *Equisetsäure*, C_4HO_3, ($C_4H_2O_4 - HO = C_4HO_3$), eine in Warzen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure. Unterwirft man Citronensäure der trocknen Destillation, so erhält man in der Vorlage eine ölartige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche, in Wasser gelöst und abgedunstet, in rhombischen Blättchen oder Oktaëdern krystallisirt, die *Brenzcitronensäure*, $C_5H_2O_3$; dieselben schmelzen bei 160°, und verflüchtigen sich bei dieser Temperatur unzersetzt, sie sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Mit Basen bildet die Citronensäure neutrale und basische Salze; dieselben sind, ausser den Alkalisalzen, in Wasser unlöslich; alle verkohlen beim Erhitzen.

Nach Liebig ist die Citronensäure eine dreibasische Säure = $C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$.

Characteristisch für diese Säure ist das Verhalten ihres Kalksalzes; vermischt man nämlich die Lösung eines neutralen citronensauren Salzes mit Chlorcalcium, so trübt sich die Flüssigkeit nicht eher, als bis sie auf 100° erhitzt worden ist.

Aepfelsäure. $C_4H_2O_4$. $\overline{M}$.

Die Aepfelsäure, *Acidum malicum*, findet sich in mehrern Vegetabilien an Basen gebunden vor, und frei in vielen sauren Pflanzensäften. Man bereitet sie am besten aus dem geklärten Safte der Vogelbeeren (Früchte von *Prunus aucuparia*) durch Fällen desselben mit essigsaurem oder koh-

lensaurem Bleioxyd; das Präcipitat wird *allmählig* in siedendes Wasser eingetragen und kochend filtrirt; aus der erkalteten Flüssigkeit setzen sich mattweise, fettglänzende Schuppen von äpfelsaurem Bleioxyd ab; dieses zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, stellt saures äpfelsaures Ammoniak dar, und reinigt dasselbe durch wiederholte Krystallisation; man bindet darauf die Aepfelsäure wieder an Bleioxyd, zersetzt das Salz mit Schwefelwasserstoff, und dampft die filtrirte Flüssigkeit vorsichtig ab.

Die Aepfelsäure krystallisirt in Körnchen oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen, verbunden mit 1 At. Wasser, schmeckt stark sauer, ist geruchlos, zerfliesst in feuchter Luft, löst sich in Wasser und Alkohol, röthet Lackmus.

Bei raschem Erhitzen verkohlt die Aepfelsäure und giebt brenzliche Producte; wird sie vorsichtig bis 150° erwärmt, so bildet sich *Fumarsäure* oder *Paramaleinsäure;* erhitzt man sie dagegen schnell auf 200°, so erzeugt sich *Maleinsäure.*

Beide Säuren sind einander isomer $= C_4HO_3$ ($C_4HO_3 + HO = C_4H_2O_4$), im krystallisirten Zustande der Aepfelsäure isomer. Die *Fumarsäure* ist nach Liebig einbasisch $= C_4HO_3 + HO$, die *Maleinsäure* zweibasisch $= C_8H_2O_6 + 2\,HO$, und die *Aconitsäure* dreibasisch $= C_{12}H_3O_9 + 3\,HO$. Die Fumarsäure findet sich auch in *Fumaria officinalis* und *Cetraria islandica* bereits gebildet vor.

Die *Fumarsäure* bildet breite, rhombische oder sechsseitige Blättchen, löst sich in 200 Th. Wasser, von rein saurem Geschmacke, schmilzt schwer, sublimirt bei + 200° und geht dabei in Maleinsäure über; sie fällt Barytwasser nicht; mit Bleisalzen entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, mit Silbersalzen geben die fumarsauren Salze weisse, amorphe Niederschläge, in Weingeist und Aether löslich, wird selbst durch Kochen nicht von Salpetersäure, doppeltchromsaurem Kali, Platinchlorid oder feuchtem Bleihyperoxyd zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure nicht in der Kälte, giebt keine sauren Salze.

Maleinsäure krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, sauer, hintennach unangenehm schmeckend, schmilzt bei + 130° und verwandelt sich bei + 160° in Fumarsäure, Barytwasser fällt sie weiss, der Niederschlag verwandelt sich bald in glänzende Blättchen, mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein weisser Niederschlag, der sich bald in glimmerartige Blättchen verwandelt; maleinsaures Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag,

der sich allmählig in farblose Krystalle verwandelt, sie giebt saure Salze.

Die Aepfelsäure bildet mit Alkalien neutrale und saure Salze, so wie mit 2 Basen auch leicht Doppelsalze, daher sie auch von Liebig zu den zweibasischen Säuren ($= C_8 H_4 O_8 + 2 HO$) gerechnet wird. Die äpfelsauren Salze sind meist im Wasser löslich, verkohlen beim Erhitzen.

Von andern ähnlichen organischen Säuren unterscheidet sich die Aepfelsäure durch die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kaltem und heissem Wasser, ferner durch die leichte Schmelzbarkeit ihres Bleisalzes in warmem Wasser und dessen Löslichkeit in kochendem, und endlich durch ihr Verhalten gegen kohlensaure Salze, von welchen sie nie so gesättigt werden kann, dass sie nicht mehr sauer reagirt. Die Lösungen edler Metalle werden durch Kochen mit Aepfelsäure reducirt.

Mekonsäure. $C_7 H_2 O_7$. $\overline{Me}$.

Die Mekonsäure, Mohnsäure, findet sich nur im Opium; man erhält sie daraus, wenn man das wässrige Extract desselben mit kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium versetzt, den Niederschlag, welcher aus schwefelsaurem und mekonsaurem Kalk besteht, mit warmem Wasser übergiesst, und so lange Salzsäure zusetzt, bis sich der mekonsaure Kalk aufgelöst hat; der aus dieser Lösung beim Erkalten krystallisirende saure mekonsaure Kalk wird wieder in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, worauf sich beim Erkalten die reine Säure krystallinisch ausscheidet.

Die Mekonsäure bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen oder Nadeln, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist, und die 3 At. Wasser enthalten; sie ist luftbeständig, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol, röthet Lackmus, und färbt Eisenoxydsalze ohne Fällung blutroth.

Kocht man eine Mekonsäurelösung mit etwas Salzsäure oder erhitzt man getrocknete Mekonsäure bis 170°, so bildet sich Kohlensäure, Wasser und *Komensäure* ($C_{14} H_4 O_{14} - 2 CO_2 =$) $C_{12} H_2 O_8 + 2 HO$; sie ist krystallisirbar, in Wasser löslich, röthet Lackmus und färbt Eisenoxydsalze blutroth.

Bei der trocknen Destillation der Mekonsäure sowohl als der Komensäure erzeugt sich die *Pyromekonsäure* ($C_{14} H_4 O_{14} - 4 CO_2 =$) $C_{10} H_3 O_5 + HO$; sie krystallisirt meist in

rhombischen Blättchen, schmilzt bei 120°, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, ist in Wasser und Alkohol löslich, reducirt Goldlösung, färbt Eisenoxydsalze roth.

Die Mekonsäure bildet mit Basen saure und neutrale, so wie auch basische Salze; nach Liebig ist sie eine dreibasische Säure = $C_{14}HO_{11} + 3HO$. Diese Salze sind grösstentheils löslich; zersetzen sich beim Erhitzen für sich und mit Säuren.

Usninsäure. $C_{38}H_{17}O_{14}$.

Diese Säure findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Usnea*, *Evernia*, *Cladonia* und *Lecanora;* wird das ätherische Extract dieser Flechten mit warmem Alkohol versetzt, so scheiden sich die Säuren in schwefelgelben Prismen ab, die beim Reiben stark electrisch werden, bei + 200° schmelzen, etwas darüber sich aber zersetzen unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe; in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich, von Chlor und Schwefelsäure wird sie nicht zerstört. Mit Basen bildet sie farblose Salze. In Verbindung mit Basen zersetzt sie sich durch Luftzutritt.

Lecanorsäure. $C_{18}H_8O_8$.

Die Säure kommt in den Flechtengattungen *Lecanora*, *Variolaria*, *Parmelia* und ähnlichen vor; zieht man diese Flechten mit ammoniakhaltigem Spiritus aus, verdünnt das Filtrat mit ⅓ Wasser, so fällt auf Zusatz von Essigsäure die *Lecanorsäure* nieder; der mit Wasser abgewaschene Niederschlag wird aus siedendem, wasserfreiem Alkohol krystallisirt; weisse sternförmig gruppirte Nadeln, giebt ebensowohl bei der trocknen Destillation als beim Kochen mit Alkalien Orcin ($C_{18}H_8O_8 + 3HO = 2CO_2 + C_{16}H_{11}O_7$).

Lecanorsaures Aethyloxyd, *Pseudoerythrin*, $C_4H_5O + C_{18}H_8O_8$, entsteht, wenn die siedende Lösung der Lecanorsäure in Alkohol mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt wird; glänzende, irisirende Blättchen, in heissem Wasser löslich, in kaltem wenig; durch Kochen mit Barytwasser geht Alkohol und Kohlensäure fort, zurück bleibt Orcin.

Chrysophansäure. $C_{10}H_4O_3$.

Die Säure wird aus Parmelia parietina mit kalihaltigem Alkohol ausgezogen, durch Essigsäure gefällt, und in Alkohol

umkrystallisirt; sie findet sich wahrscheinlich auch im Rhabarber; goldglänzende Krystalle, zum Theil sublimirbar, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether gelbe Lösungen gebend; ihre Alkalisalze sind roth, in Alkohol löslicher als in Wasser. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie in einen rothen Körper verwandelt, der sich in Ammoniak mit violetter Farbe auflöst.

Chinasäure. $C_{14} H_{11} O_{11}$. $\overline{Ki}$.

Die Chinasäure, *Acidum Kinicum*, ist vorzüglich in der Chinarinde gefunden worden; man bereitet sie durch Ausziehen der Chinarinde mit Wasser, Fällen mit Alkohol und Umkrystallisiren des chinasauren Kalks; letztrer wird dann durch Schwefelsäure zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft.

Diese Säure krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, mit 1 At. Wasser verbunden, welches sie erst durch Schmelzen bei 155° verliert; sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, röthet Lackmus; beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt sich erst über 240°, entwickelt dann einen verbrennender Weinsäure ähnlichen Geruch und liefert Benzoësäure, Spiräasäure, Karbolsäure und einen neutralen farblosen krystallisirenden Körper; mit concentrirter Schwefelsäure gekocht färbt sie sich grasgrün; erhitzt man sie mit Braunstein gemengt, so liefert sie Wasser, Ameisensäure und ein gelbes krystallinisches Sublimat, *Chinoyl* oder *Chinon*, $C_{15} H_5 O_5$.

Die chinasauren Salze sind meist in Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar; verbreiten bei der trocknen Destillation einen den verkohlenden weinsauren Salzen ähnlichen Geruch.

Nach Woskresenski ist die Chinasäure vierbasisch; im krystallisirten Zustande $= C_{14} H_8 O_8 + 4\ HO$.

Chinovasäure. $C_{38} H_{29} O_9$.

Diese Säure wird aus der sogenannten *China nova*, d. i. aus der Rinde von China Piton und Esenbeckia febrifuga durch Auskochen mit Kalkmilch, Fällen mit Salzsäure, Reinigen durch Thierkohle u. s. w. erhalten. Gummiähnliche Stücke, zu weisslichem Pulver zerreiblich, von intensiv bitterm Geschmack, vollkommen amorph, unlöslich in Wasser, löslich in

Alkohol; enthält im freien Zustande stets 1 At. Wasser; ihre Alkali- und Erdsalze sind löslich, aber nicht krystallisirbar.

Gerbsäuren. *Ac. tannica.*

Diese Classe von Säuren findet sich im Pflanzenreiche ziemlich weit verbreitet, vorzüglich in Rinden, Holz und Blättern; folgende Eigenschaften sind ihnen gemein: sie sind in Wasser leicht löslich, schmecken nicht sauer, sondern stark zusammenziehend, fällen Leim und Eiweiss aus ihren Lösungen, geben mit der Haut Leder, nehmen an der Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich in andre Körper.

Eisenbläuender Gerbstoff.

Eichengerbsäure, *Ac. quercitannicum*, $\overline{Qt}$, $C_{18}H_8O_{12}$, findet sich in den Galläpfeln und im Sumach; das Pulver der letztern wird in einen Stechheber gebracht und mit wasserhaltigem Aether übergossen; die langsam abtröpfelnde Flüssigkeit sondert sich in zwei Schichten, von denen die untere grünliche eine concentrirte Lösung der Säure in Wasser ist; nachdem man diese einigemal mit Aether abgespült hat, dampft man sie im Vacuum ein.

Sie ist weiss, nicht krystallisirbar, löst sich wenig in Alkohol, röthet Lackmus; ihre concentrirte Lösung wird durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Salpetersäure gefällt; kohlensaure Salze zersetzt sie, sie schlägt die meisten Metallsalze und Pflanzenalkaloide nieder; Eisenoxydulsalze werden von ihr nicht, Eisenoxydsalze schwarzblau gefällt, Oxyde edler Metalle reducirt.

Wird eine Gerbsäurelösung der Luft ausgesetzt, so zieht sie 8 At. Sauerstoff an, giebt 4 At. Kohlensäure aus und verwandelt sich in Gallussäure.

Diese Gerbsäure unterscheidet sich von den andern Gerbsäuren dadurch, dass sie mit mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, in Gallussäure und zwei schwarze gummiähnliche Säuren zerlegt wird. Keine andere Gerbsäure giebt bei der trocknen Destillation Pyrogallussäure.

Kocht man eine Gerbsäurelösung mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich 2 At. Gallussäure und 1 At. Essigsäure ($C_{18}H_8O_{12} + HO = 2\,C_7H_3O_5 + C_4H_3O_3$); die Producte der trocknen Destillation sind ähnlich denen der Gallussäure.

Nach Liebig ist die Gerbsäure dreibasisch $= C_{18}H_5O_9$

+ 3 HO; alle Salze sind schwerlöslich oder unlöslich, nur das Natronsalz ist krystallisirbar; an der Luft zersetzen sich die Salze sehr schnell.

Gallussäure, *Ac. gallicum*, Ga, $C_7H_3O_5$, findet sich zum Theil schon fertig gebildet vor in gerbstoffhaltigen Pflanzentheilen, die dem Luftzutritt ausgesetzt werden; ein wässriger Galläpfelauszug wird mehrere Monate der Luft ausgesetzt, der sich bildende Schimmel von Zeit zu Zeit entfernt, die Gallussäure, welche sich unrein als graue Masse ausgeschieden hat, wird durch Thierkohle gereinigt.

Sie krystallisirt in seidenglänzenden geraden rhombischen Prismen mit 1 At. Wasser, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lackmus stark, giebt mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag, der sich in vielem Wasser wieder auflöst, liefert mit der Haut kein Leder; die gallussauren Salze zersetzen sich an der Luft sehr schnell und bilden braune Massen. Diese Säure ist nach Liebig zweibasisch = C_7HO_3 + 2 HO + Aq.

Eine Lösung reiner Gallussäure schimmelt an der Luft sehr bald und setzt Humussäure ab. Bis 115° erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe von 1 At. Kohlensäure in ein krystallinisches Sublimat, *Pyrogallussäure*, $C_6H_3O_3$, bei 250° verliert sie noch 1 At. Wasser, und hinterlässt eine schwarze kohlige Masse, *Metagallussäure*, $C_6H_2O_2$.

Ellagsäure, $C_7H_2O_4$, erzeugt sich neben der Gallussäure beim Schimmeln eines Galläpfelaufgusses; findet sich in den *Bezoaren von Coromandel*; sie bleibt beim Auflösen der Gallussäure zurück; man löst sie in Kali, und fällt sie daraus durch eine Mineralsäure; sie ist schmutzig weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Eisengrünender Gerbstoff.

Chinagerbsäure, *Ac: cinchotannicum*, findet sich in den Chinarinden mit Chinin und Cinchonin verbunden; man extrahirt die Chinarinde mit saurem Wasser, fällt mit Talkerde die Pflanzenbasen und die Säure, löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd; das Bleisalz zerlegt man durch Schwefelwasserstoff; die filtrirte Flüssigkeit wird im Vacuum abgedampft.

Sie bildet eine hellgelbe, nicht krystallinische Masse, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. An der Luft zieht sie Sauerstoff an und wird rothbraun, Chinaroth.

Aus der *Terra japonica* (von *Acacia Catechu*) erhält man Ca-

techugerbsäure (ac. mimotannicum) $C_{18}H_9O_4$, geht an der Luft nicht in Gallussäure über; neben dieser Säure findet sich in dem Catechu noch Catechusäure, $C_{20}H_9O_8 + HO$, welche weiss, krystallisirbar ist und sich vielleicht zur Catechugerbsäure verhält wie Gallussäure zur Gerbsäure; durch Alkalien verändert sie sich in *Rubinsäure* und *Japonsäure*, $C_{12}H_2O_4$; bei der trocknen Destillation liefert sie *Brenzcatechusäure*, $C_6H_2O + HO$.

Die Kinogerbsäure, ac. coccotannicum, aus dem Kino (von Coccolaba uvifera) erhalten, fällt Brechweinsteinlösung nicht, wird an der Luft roth.

Pectin. $C_{28}H_{21}O_{24}$.

Die Pflanzengallerte oder Pectin findet sich im Safte von Birnen, Aepfeln und mehreren andern saftigen Früchten; man erhält es durch Auspressen solcher Früchte, Kochen des Saftes und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mittelst Alkohol; durch Auspressen und wiederholtes Waschen mit Alkohol wird es gereinigt. Der anfangs durchsichtige gallertartige Körper wird durch wiederholtes Auspressen undurchsichtig und holzfaserartig, leicht zerreiblich, in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wird durch Baryt- und Kalksalze nicht gefällt, essigsaures Bleioxyd giebt aber einen gallertartigen Niederschlag; überschüssiges Aetzkali oder Aetzkalk giebt eine durchsichtige Gallert, liefert mit Salpetersäure Schleimsäure.

Pectinsäure, $C_{28}H_{20}O_{26}$, scheint nicht präformirt in den Früchten enthalten zu sein, sondern durch die chemische Behandlung erst aus den unten erwähnten Säuren, pectinige Säure und Ueberpectinsäure erzeugt zu werden; am besten aus Rüben dargestellt; die zerriebenen und mit Wasser ausgepressten Rüben werden eine halbe Stunde lang mit verdünnter Kalilauge gekocht, filtrirt, mit Salzsäure gefällt und der gallertartige Niederschlag wiederholt in Wasser und Alkohol durchgeknetet, wodurch sie, gleich dem Pectin, holzfaserartig wird; sie ist leicht pulverisirbar, farblos, löst sich nur in kochendem Wasser ein wenig, leicht in Alkalien auf; hieraus giebt sie mit allen unorganischen Salzen gallertartige Niederschläge, die in überschüssigem Alkali löslich sind. Bei $+ 150^0$ wird die Pectinsäure zersetzt; giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Pectinige Säure, $C_{28}H_{20}O_{24} + HO$, entsteht, wenn unreife Früchte oder reife weisse Rüben mit verdünnten Mineralsäuren gekocht werden; aus der filtrirten Flüssigkeit fällt sie durch Alkohol als durchsichtige Gallert nieder, die durch Auspressen in Alkohol holzfaserartig wird; sie löst sich in Wasser und Alkalien auf, röthet Lackmus schwach, wird durch Kalkwasserüberschuss gefällt; trocken ist sie nicht pulverisirbar; durch salpetersaures Silberoxyd wird sie nicht gefällt; ihr Ammoniaksalz giebt mit Chlorkalium eine in Salzsäure lösliche Gallert; essigsaures Bleioxyd einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Wird pectinige Säure mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so verwandelt sie sich in Pectinsäure.

Ueberpectinsäure, $C_{28}H_{19}O_{27}$; behandelt man die mit Salzsäure gekochten, mit Wasser ausgewaschenen und noch einmal so behandelten weissen Rüben mit verdünnter Kalilauge im Kochen, so erhält man auf Säurezusatz eine dicke Gallert, die in ihren Eigenschaften der Pectinsäure ganz ähnlich ist, sich aber von der Pectinsäure wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie in Ammoniak unlöslich ist.

Metapectinsäure, $C_{28}H_{20}O_{26}$; wenn man eine Auflösung von Pectinsäure mit einem geringen Ueberschuss von Kali kocht, so verliert diese nach einiger Zeit die Eigenschaft, durch Säuren gallertartig gefällt zu werden; sie zerfliesst nicht an der Luft, bildet keine löslichen Salze mit Kalk und Baryt, wird durch Essigsäure gar nicht, durch Mineralsäuren nur nach einiger Zeit und zwar nicht gallertartig gefällt, giebt jedoch mit Alkohol und Bleizucker noch gallertartige Niederschläge.

Das Mark jener Früchte, aus welchen Pectin und die übrigen Körper erhalten werden können, ist zusammengesetzt $= C_{28}H_{22}O_{22}$.

Bernsteinsäure. $C_4H_2O_3$. $\bar{S}c$.

Die Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich nicht blos im Bernstein und in einigen Terpenthinsorten, sondern auch in Artemisia absinthium, Lactuca virosa und sativa; Wachs, Stearinsäure, Margarinsäure, Wallrath und andere Fette liefern bei längerer Digestion mit Salpetersäure sehr viel Bernsteinsäure; man erhält sie durch trockne Destillation von Bernsteingrus, am besten mit Schwefelsäure gemengt; das Destillat wird durch Thierkohle gereinigt, durch Kochen mit Salpetersäure wird die Säure vollkommen rein.

Sie krystallisirt mit 1 At. Wasser in schiefen, rectangulären Prismen, ist ohne Geruch, luftbeständig, schmilzt bei 180°, sublimirt bei 235° in Nadeln oder Blättchen, welche noch ½ At. Wasser enthalten; ein Sublimat wasserfreier Bernsteinsäure erhält man, wenn man sie mit wasserfreier Phosphorsäure gemengt erhitzt; sie löst sich in Wasser und Alkohol, röthet Lackmus, wird durch Salpetersäure nicht zerstört, mit Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht bildet sie die *Bernsteinschwefelsäure, Succinschwefelsäure*, $C_8 H_3 O_5 + 2 SO_3$.

Mit Basen bildet sie theils lösliche, theils unlösliche Salze; von erstern sind mehrere krystallisirbar; sie lassen sich meist bis auf + 200° ohne Zersetzung erhitzen; mit Alkalien bildet diese Säure theils neutrale, theils saure Salze, mit Erden nur neutrale, und mit Metalloxyden theils neutrale, theils basische.

Bernsteinsaures Ammoniak ist nur in flüssiger Form neutral, beim Abdampfen krystallisirt ein saures Salz in Nadeln; das neutrale wird zur Trennung von Mangan und Eisen angewendet.

Mit empyreumatischem Oel noch gemengt, bildet das bernsteinsaure Ammoniak den *Liqu. C. C. succinatus* der Officinen.

Succinamid, $C_4 H_4 N O_2$, entsteht, wenn Bernsteinsäureäther mit Aetzammoniak versetzt wird; es bildet weisse körnige Krystalle, in kaltem Wasser unlöslich; beim Kochen mit Alkalien bildet es unter Entwicklung von Ammoniak bernsteinsaures Alkali ($C_4 H_4 N O_2 + H O + K O = K O . C_4 H_2 O_3 + H_3 N$).

Bringt man wasserfreie Bernsteinsäure mit trocknem Ammoniakgas zusammen, so bildet sich Wasser und Succinimid ($C_8 H_4 O_6 + H_3 N = H_2 O_2$) $= C_8 H_5 N O_4$, ein weisser, krystallisirbarer, schmelzbarer, löslicher Körper, welcher durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Bernsteinsäure unter Aufnahme von 2 At. Wasser zerfällt.

Durch Erhitzung des Succinamids bildet sich ganz derselbe Körper, den man auch Bisucinamid genannt hat; er verbindet sich mit Bleioxyd und andern Basen.

Benzoësäure. $C_{14} H_5 O_3 .$ $\overline{Bz}$.

Diese Säure findet sich im Benzoëharz und vielen andern Harzen, bildet sich aus dem flüchtigen Bittermandelöl durch Oxydation an der Luft; man gewinnt sie aus dem Benzoëharze durch Destillation oder durch Vermischen einer Lösung des Harzes in Weingeist mit einer wässrigen Lösung von koh-

lensaurem Natron; die vom gefällten Harze abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen benzoësaures Natron, welches durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Die sublimirte Säure erscheint in farblosen nadelförmigen Krystallen; auf nassem Wege krystallisirt, in Schuppen oder schmalen Säulen oder sechsseitigen Nadeln (Grundform gerades rhombisches Prisma) mit 1 At. Wasser verbunden, geruchlos, schmilzt über 120° und kocht bei 239°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether; in einer Lösung von phosphorsaurem Natron oder borsaurem Natron löst sich die Benzoësäure weit leichter, als in reinem Wasser; röthet Lackmus, wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht zerstört.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet sie eine krystallisirbare Verbindung, welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz giebt. (Ueber die Zersetzungsproducte der Benzoësäure s. die Art. Benzin und Benzoyl).

Harnbenzoësäure. Hippurs. *A. hippuricum.* $C_{18}H_8NO_5 + HO$.

Diese Säure findet sich vorzüglich im Harne pflanzenfressender Thiere, aber auch in dem des Menschen bei vegetabilischer oder gemischter Kost; man erhält sie, wenn man frischen Pferdeharn vorsichtig bis auf $\frac{1}{6}$ Volumen concentrirt, dann mit Salzsäure versetzt, den Niederschlag mit Aetzkalk und etwas Chlorkalk kocht, durch Thierkohle heiss filtrirt und mit Salzsäure versetzt.

Diese Säure scheidet sich aus heissen Lösungen beim Erkalten in kleinen Flimmerchen und in grössern gestreiften, vierseitigen Säulen aus, die an den Enden in zwei Flächen auslaufen; schmeckt bitterlich, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol, in Aether weit schwerer löslich als Benzoësäure; röthet Lackmus, giebt mit Basen meist lösliche, bitter schmeckende Salze. Auch die Hippursäure löst sich in einer Lösung von phosphorsaurem oder borsaurem Natron weit leichter, als in Wasser.

Durch Erhitzen wird diese Säure zersetzt, giebt rothe, ölartige Tropfen ab, sublimirt Benzoësäure und entwickelt Blausäuregeruch; durch Salzsäure, Schwefelsäure und Chlor wird sie nicht zersetzt; mit Braunstein und Schwefelsäure er-

hitzt, wird sie in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure zersetzt, mit Bleihyperoxyd gekocht in Benzamid, Kohlensäure und Wasser.

Lässt man den Harn der pflanzenfressenden Thiere längere Zeit stehen, oder dampft man ihn schnell ein, so verwandelt sich die Hippursäure darin in Benzoësäure. (Ueber die hypothetische Zusammensetzung der Hippursäure s. d. Art. Benzoyl).

Harnsäure. *Ac. uricum.* $\overline{U}$. $C_{10}H_4N_4O_6$.

Dieser Körper findet sich im Harne der meisten Thiere, in grossen Mengen in den Excrementen der Amphibien, in krankhaften Concrementen des thierischen Körpers; man gewinnt sie am besten dadurch, dass man die mit Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgelaugten Harnsteine oder Schlangenexcremente in Kalilauge auflöst, und daraus durch Salzsäure die Harnsäure niederschlägt.

Sie bildet ein glänzend weisses Pulver oder kleine Blättchen, ist geschmacklos, löst sich in 1800 bis 1900 Th. heissem Wasser und in 14000 bis 15000 Th. Wasser von + 20°; nicht in Alkohol oder Aether; sie ist eine sehr schwache Säure, nur mit Kali und Natron und vorzüglich mit Lithion bildet sie leicht lösliche Salze; mit Schwefelsäure geht sie eine krystallisirbare Verbindung ein. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien, am besten in kohlensaurem Lithion, löst sie sich leicht auf; mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron bildet sie harnsaures Natron und doppeltphosphorsaures Natron (daher die vorher alkalische Flüssigkeit jetzt sauer reagirt).

Bei der trocknen Destillation liefert sie Harnstoff, unlösliche Cyanursäure, Blausäure und etwas kohlensaures Ammoniak; durch Kochen mit Bleihyperoxyd wird sie in Harnstoff, Allantoin, Sauerkleesäure und Kohlensäure zerlegt; mit Salpetersäure giebt sie verschiedene Zersetzungsproducte. (S. d. Art. Zersetzungsproducte der Harnsäure u. s. w.)

Bei vorsichtigem Abdampfen mit Salpetersäure hinterlässt sie eine gelbrothe Masse, welche durch Ammoniakdunst schön purpurroth gefärbt wird.

Lithofellinsäure. $C_{40}H_{36}O_7$.

Diese Säure hat man in den echten orientalischen Bezoaren gefunden; sie wird aus diesen durch Auflösen

in siedendem Alkohol und Reinigen mit Thierkohle gewonnen.

Die Lithofellinsäure, welche stets 1 At. Wasser enthält, krystallisirt in Rinden, die aus kleinen, sechsseitigen, am Ende gerade abgestumpften Prismen bestehen, zerreiblich, schmilzt bei + 205° und erstarrt wieder krystallinisch, wenn sie nicht höher erhitzt worden ist; überstieg aber die Temperatur 205°, so erstarrt sie zu einer glasigen, idioelectrischen Masse; in letzterm Zustande schmilzt sie dann schon bei + 105 bis 116°; an der Luft erhitzt verflüchtigt sie sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen; entzündet verbrennt sie mit leuchtender, rusender Flamme; durch trockne Destillation wird sie zersetzt; in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol bei 99% leicht löslich, in Aether wenig; in Essigsäure wird sie leicht gelöst; in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht auf, wird aber durch einen Ueberschuss an Alkali oder Kochsalz, so wie durch Zusatz von Säuren, daraus als amorphes Coagulum gefällt.

Die durch Schmelzen leicht schmelzbar gewordene Säure geht durch Auflösen so wie durch blosses Befeuchten mit Alkohol in den schwer schmelzbaren, krystallinischen Zustand zurück.

Bilin.

Bilin ist der Hauptbestandtheil der Galle, kann daraus auf verschiedene Weise erhalten werden, jedoch nach keiner Methode vollkommen rein; am besten vielleicht auf folgende Weise: die Galle wird unmittelbar mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, wobei freilich ein Theil des Bilins mit der Fellinsäure niederfällt; aus der filtrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Bleioxyd entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden ist; die wässrige Lösung des Extractes wird mit überschüssigem ätzenden Natron versetzt, und der zähe, leimartige Niederschlag mit Alkohol ausgezogen; aus der alkoholischen Lösung wird das Alkali durch Kohlensäure entfernt; nach dem Abfiltriren, Verdunsten und Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser digerirt man mit Bleioxyd und entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff das etwa gelöste Bleioxyd.

Nach dem Verdunsten bildet das Bilin eine gummiartige blassgelbe Masse, welche gerieben ein weisses Pulver bildet, ohne Geruch, von süsslich bitterm Geschmack, der im Schlunde besonders bemerkbar ist; in Wasser und Alkohol löslich, un-

löslich in Aether; letztrer fällt es aus alkoholischer Lösung, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; über + 100° bläht es sich auf, zersetzt sich und verbrennt an der Luft mit hellleuchtender Flamme. Die wässrige Lösung wird durch kein Reagens präcipitirt; nur concentrirte Kalilösung fällt Bilinkali, welches in Alkohol löslich ist. Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Zucker versetzt, liefert es eine schöne purpurviolette Lösung Das Bilin enthält übrigens *Stickstoff* und auch *Schwefel*. Ganz besonders zeichnet sich das Bilin durch seine leichte Zersetzbarkeit aus, die hauptsächlich durch Wärme und Säuren begünstigt wird.

Zersetzungsproducte des Bilins durch Säuren so wie durch Alkalien siehe unten.

Organische Basen.

Die organischen Basen, auch Alkaloide genannt, finden sich in vielen Pflanzen immer an Säuren gebunden; die sie begleitenden Säuren sind Aepfelsäure, Milchsäure, eine Gerbsäure oder eine der Pflanze eigenthümliche Säure.

Die meisten Alkaloide sind krystallisirbar, einige pulverförmig oder gummiartig (Veratrin, Emetin) wenige tropfbarflüssig (Nikotin, Coniin); sie haben einen sehr bittern oder scharfen Gaschmack, nur wenige haben Geruch; in Wasser lösen sie sich nur wenig auf, leicht in Alkohol, wenigstens in heissem; einige lösen sich auch in Aether auf (Narkotin, Codein, Chinin, Veratrin und die flüchtigen Alkaloide); sie stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmus wieder her, und färben Veilchensaft grün. Sämmtlich enthalten sie Stickstoff, meist $^2/_3$ bis $^3/_4$ ihres Gewichts Kohlenstoff, viel Wasserstoff, wenig Sauerstoff; einige sind ganz sauerstofffrei.

Sie verbinden sich mit kleinen Quantitäten Säuren zu Salzen, die meist in Wasser löslich und grösstentheils krystallisirbar sind; ihr Sättigungsvermögen hängt nicht, wie bei den anorganischen Salzbasen, von dem Sauerstoffgehalt, sondern vom Sticksoff ab, so dass, wie im Ammoniak, ein Aequivalent Stickstoff ein Aequivalent Säure verlangt. Die Salze sind meistens neutral oder sauer, basische kennt man noch nicht genau; ihre Verbindungen mit Sauerstoffsäuren enthalten, gleich den Ammoniaksalzen, stets 1 At. Wasser; mit Chlorwasserstoffgas und andern Wasserstoffsäuren verbinden sie sich ohne Wasser auszuscheiden; mit Platinchlorid geben sie gelbe, in kochendem Wasser lösliche und daraus krystal-

lisirbare Verbindungen, die hierin, so wie in ihrer Zusammensetzung, dem Platinsalmiak ähnlich sind ($= R Cl + Pt Cl_2$). Es scheint hiernach nicht unwahrscheinlich, dass die organischen Basen Ammoniak mit dem Oxyde eines binären Radicals als Paarling verbunden sind, so dass z. B. *Chinin* = $H_3 N + (C_{20} H_9) O_2$ und *Cinchonin* = $H_3 N + (C_{20} H_9) O$. *Aricin* = $H_3 N + (C_{20} H_9) O_3$ sind.

Aus ihren neutralen Lösungen werden sie durch Eichengerbsäure als doppelgerbsaure Salze gefällt, die in Alkohol löslich sind; andre Gerbsäuren schlagen sie nicht vollständig nieder; durch die meisten Metalloxyde werden sie gefällt, jedoch so, dass sie sich mit Säure und Base zugleich verbinden; auch werden sie von Kaliumbijodid gefällt.

Mit electronegativen Elementen gehen sie keine Verbindungen ein; von vielen derselben werden sie zersetzt; mit Jod vereinigen sie sich, so dass eine Verbindung von Jod mit der jodwasserstoffsauren Pflanzenbase entsteht; durch concentrirte Salpetersäure werden sie grösstentheils in Sauerkleesäure und Pikrinsalpetersäure zerlegt; beim Erhitzen verkohlen die meisten, und entwickeln ammoniakalisches Empyreuma; einige sind auch flüchtig (Atropin, Hyoscyamin, Nicotin, Coniin).

Die Darstellungsweisen der Alkaloide, deren es meist sehr umständliche und mannigfaltige giebt, lassen sich in ihren Grundzügen nach folgenden Methoden verfolgen:

a) Der Auszug der fraglichen Pflanzensubstanz wird mit Kali, Ammoniak, Kalk oder Talkerde gefällt; die zufällig mit gefällten Farbstoffe lassen sich meist durch verdünnte Kalilauge oder Branntwein ausziehen; der Niederschlag wird dann in Alkohol gelöst, die Flüssigkeit abgedampft, an eine Säure gebunden und dann wieder durch ein Alkali zersetzt.

b) Anstatt mit Alkali, fällt man die alkaloidhaltige Flüssigkeit mit Eichengerbsäure, löst den Niederschlag in Alkohol, fällt durch essigsaures Bleioxyd, und die vom gerbsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Talkerde.

c) Man kann auch den durch Eichengerbsäure entstandenen Niederschlag mit Kalkhydrat mengen und der Einwirkung der Luft aussetzen, wodurch die Gerbsäure allmählig zerstört wird; die braun gewordene Masse wird dann im Wasserbade getrocknet, und das Alkaloid mit siedendem Alkohol ausgezogen.

d) Die *flüchtigen* Pflanzenbasen erhält man durch Destillation der Pflanzenextracte mit Kalilauge oder Kalkhydrat und

Wasser; schüttelt man das Destillat mit Aether, so geht das Alkaloid meist in den Aether über; dieser hinterlässt es beim Abdampfen rein.

Alkaloide des Opiums.

Morphium, $C_{35}H_{20}NO_6$, erhält man am reinsten, wenn man das in saurem Wasser gelöste Opium mit Kochsalz versetzt, filtrirt, das Morphium mit Ammoniak fällt, dann in Salzsäure löst, nochmals mit Kochsalz versetzt, und endlich von Neuem fällt.

Farblose vierseitige Säulen mit 2 At. Krystallwasser, von sehr schwachem Geschmack, löst sich schwer in Alkohol, vollständig in Aetzkali. Seine Salze sind krystallisirbar, von sehr bitterm Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich.

Das Morphium schmilzt beim Erhitzen, wird purpurroth, verbrennt mit rother Flamme, wird von concentrirter Salpetersäure roth gefärbt, von schwefelsäurehaltiger Salpetersäure grün, zersetzt Jodsäure, so dass Jod ausgeschieden wird; seine neutralen Salze geben mit neutralem Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung; edle Metalle werden reducirt, die Morphiumsalze werden durch Rhodankalium nicht gefällt.

Narkotin, $C_{40}H_{20}NO_{12}$; der aus dem wässrigen Opiumextract durch Kochsalz entstandene Niederschlag wird in Wasser gelöst, durch Talkerde oder Kalk gefällt, und das Präcipitat mit Aether ausgezogen; es krystallisirt nur schwierig in kleinen farblosen Nadeln, ist in Aether löslich, nicht in Aetzkali, soll nicht narkotisch wirken. bildet mit Säuren lösliche, bitter schmeckende Salze. Diese Salze werden durch Rhodankalium nicht gefällt.

Codein, $C_{35}H_{20}NO_5$; nachdem aus dem Opiumauszuge Narkotin und Morphium entfernt, Mekonsäure durch Chlorcalcium und mehrere andre organische Stoffe durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt worden sind, versetzt man die rückständige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, dampft ein, und extrahirt den Rückstand mit Aether. Farblose Blättchen mit 2 At Krystallwasser, schmelzbar, in Aether löslich, nicht in Aetzkali, giebt mit Säuren krystallisirbare Salze, die durch Rhodankalium gefällt werden.

Ausser den beschriebenen Alkaloiden enthält das Opium noch einige andre, weniger genau untersuchte Stoffe. Siehe „*indifferente, krystallisirbare Stoffe.*“

Alkaloide von Strychnos.

Beide Alkaloide kommen in dem Holze, der Rinde und den Früchten mehrerer Strychnosarten vor. Die gewöhnlichste Methode beider Körper aus den Krähenaugen *(nuces vomicae)* auszuziehen und von einander zu trennen, ist folgende: um die Brechnüsse pulverisirbar zu machen, kocht man sie mit Branntwein aus, trocknet und pulverisirt sie; hierauf werden sie noch mehrmals mit Weingeist ausgezogen, sämmtliche Tincturen zusammengegossen und abgedampft; der Rückstand wird mit Bleizucker und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Talkerde gefällt; der zuletzt entstandene Niederschlag wird in Alkohol gelöst, bei gelindem Verdunsten schiesst ein grosser Theil des Strychnins daraus an; die Mutterlauge wird mit Salpetersäure neutralisirt, aus der Flüssigkeit krystallisirt zuerst das Strychninsalz in federartig krystallisirten Nadeln, und später das Brucinsalz in vierseitigen Säulen. Die salpetersauren Salze zerlegt man durch eine starke Base.

Strychnin, $C_{44}H_{24}N_2O_4$, krystallisirt in kleinen vierseitigen Säulen, schmeckt sehr bitter, löst sich nicht in absolutem Alkohol, giebt meist krystallisirbare Salze, wird durch concentrirte Salpetersäure gelb, durch Jodsäure weinroth gefärbt, und aus den verdünntesten Lösungen durch Schwefelblausäure weiss, krystallinisch gefällt; der Niederschlag wächst zu langen Nadeln aus.

Brucin, $C_{46}H_{26}N_2O_8$, krystallisirt mit 9 At. Wasser in geschobenen, vierseitigen Säulen oder kleinen Blättchen; schmeckt sehr bitter, löst sich sehr leicht in Alkohol; seine Salze sind leicht krystallisirbar, werden durch Chlor blutroth, durch Salpetersäure roth, auf Zusatz von Zinnchlorür violett gefärbt, durch Rhodankalium erst nach 24- bis 36-stündigem Stehen in kleinen Krystallen oder bei heftigem Umrühren nach 10 Minuten pulverförmig gefällt.

Alkaloide der Chinarinde.

Chinin und Cinchonin kommen in den meisten Chinarinden mit einander in verschiedenen Verhältnissen gemengt vor. Von der Menge Methoden, die man zur Darstellung dieser beiden Körper empfohlen hat, sei nur folgende angeführt: die Chinarinde wird zuerst zur Entfernung der Säuren, des Extractivstoffs und Harzes mit sehr verdünnter Kalilauge ausgekocht; nach Entfernung der Flüssigkeit mit schwe-

felsäurehaltigem Wasser mehrmals ausgezogen, der Auszug mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und durch kohlensaures Kali die beiden Alkaloide gefällt; diese löst man nun in Weingeist auf; beim Verdunsten schiesst zuerst das Cinchonin in grossen Krystallen an, die Mutterlauge, welche neben Chinin noch Cinchonin enthält, wird mit Schwefelsäure neutralisirt, beim Abdampfen der etwas sauren Lösung der Salze schiesst zuerst das schwefelsaure Chinin an. Beide Alkaloide lassen sich auch durch Aether trennen.

Chinin, $C_{20}H_{12}NO_2$, krystallisirt nur schwer in kleinen farblosen Nadeln mit 1 At. Wasser; von bitterm Geschmack, schmilzt bei 90° zu einer weissen, durch Reiben negativ electrisch werdenden Masse, löst sich leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Säuren leicht krystallisirbare Salze, mit Schwefelsäure ein basisches schwer lösliches Salz, welches in Nadeln krystallisirt und nach dem Erwärmen bei Abkühlen phosphorescirt; das neutrale schwefelsaure Salz dagegen krystallisirt in vierseitigen Säulen und ist leicht löslich.

Rhodankalium giebt aus den Lösungen dieser Salze beim Umschütteln nach einiger Zeit einen grüngelben Niederschlag. Setzt man zu einer verdünnten Lösung eines Chininsalzes einige Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine blaue Färbung ein, leitet man alsdann etwas Chlor hindurch, so wird die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak grün, oder braun, wenn noch mehr Chlor hinzutrat. Salzsaures Chinin giebt aus einer sauren Lösung mit Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag $= 2(C_{20}H_{12}NO_2 + HO) + PtCl_2$. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es *Chinolin* ($C_{20}H_{12}NO_2 - (CO_2 + 4\,H) = C_{19}H_8N$).

Cinchonin, $C_{20}H_{12}NO$, krystallisirt in grössern geschobenen vierseitigen Säulen, schmeckt weniger bitter, löst sich nicht in Aether, seine Salze sind löslich, krystallisirbar, von bitterm Geschmack; sie geben mit Rhodankalium einen Niederschlag von kleinen, glänzenden Flittern.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es, wie das Chinin, Chinolin ($C_{20}H_{12}NO + HO) - (CO_2 + 5\,H) = C_{19}H_8N$.

Aricin, $C_{46}H_{27}N_2O_8$ oder $C_{20}H_{12}NO_3$, findet sich nur in der *China de Cusco* und *China de Jaën*, wird wie das Chinin dargestellt, krystallisirt in Nadeln und langen Prismen, schmeckt wenig bitter, löst sich in Aether und Alkohol, reagirt alkalisch, schmilzt ohne Zersetzung bei + 185° bis 190°, wird von concentrirter Salpetersäure mit grüner Farbe aufgelöst.

Alkaloide von Veratrum.

Veratrin und Sabadillin finden sich in dem Samen von *Veratrum Sabadilla*, die erstere auch in der Wurzel von *Veratrum album*. Die Sabadillsamen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt, und das abgedampfte Extract mit Alkohol ausgezogen; der durch Abdampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und die Salzbasen durch kohlensaures Natron gefällt; in kochendem Wasser wird nun das Sabadillin und darauf das Veratrin noch einmal in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt; das Sabadillin scheidet sich aus der kochenden, wässrigen Lösung von selbst aus.

Veratrin, $C_{34}H_{22}NO_6$, ist nicht krystallisirbar, weiss, schmeckt brennend scharf, erregt das heftigste Niesen, schmilzt bei 115°, ist sublimirbar, löst sich in Aether; seine Salze sind krystallisirbar und schmecken brennend scharf; durch Rhodankalium werden sie sogleich pulverförmig präcipitirt.

Sabadillin, $C_{20}H_{13}NO_5$, krystallisirt mit 2 At. Wasser in kleinen sechsseitigen Säulen, von sehr scharfem Geschmack, schmilzt bei 200°, löst sich in warmem Wasser, giebt krystallisirbare Salze.

Jervin, $C_{60}H_{45}N_2O_5$, ist krystallinisch, schmelzbar, enthält 4 At. Wasser, giebt mit Essigsäure ein leicht lösliches, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure schwer lösliche Salze.

Solanin. $C_{84}H_{73}NO_{28}$.

Diese Salzbase findet sich in den Beeren von *Solanum nigrum*, in den Stengeln von *Sol. dulcamara* und den Kartoffelkeimen; man erhält sie, wenn man die Keime mit verdünnter Schwefelsäure auszieht, das Extract mit essigsaurem Bleioxyd fällt, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalkhydrat versetzt, und den Niederschlag mit Alkohol extrahirt.

Das Solanin ist nur schwierig in Krystallen zu erhalten, schmeckt kratzend scharf, schmilzt über 100°, löst sich nur wenig in Aether, giebt mit Säuren gummiartige Salze.

Emetin. $C_{37}H_{27}NO_{10}$.

Das Emetin findet sich in der schwarzen Rinde der Brechwurz, (*Radix Ipecacuanhae*, welche vorzüglich von *Cephaëlis Ipecacuanha* und von *Psychotria emetica* kommt). Die durch Aether vom Fett befreite Wurzelrinde wird mit

kochendem Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung etwas abgedampft, mit Wasser versetzt und vom ausgeschiedenen Fett abfiltrirt, die Base mit Talkerde gefällt und aus dem Niederschlage wieder durch Alkohol ausgezogen.

Das Emetin ist ein gelblich weisses Pulver, von widrigem Geschmack, wird an der Luft bräunlich und bäckt zusammen, schmilzt bei 50°, löst sich in etwas heissem Wasser, nicht in Aether, giebt mit Säuren gummiartige Salze, die durch Rhodankalium sogleich pulverig gefällt werden.

Aus verschiedenen Pflanzen hat man noch verschiedene Salzbasen ausgezogen:

aus dem Samen der Herbstzeitlose das Colchicin, einen krystallisirbaren, in Wasser und Aether löslichen Stoff;

aus dem Stephanskörnern das Delphinin, $C_{27}H_{19}NO_2$, ein weisses, harzähnliches, leicht schmelzbares Pulver;

aus der Wurzel von *Corydalis bulbosa* und *fabacea* Corydalin, $C_{28}H_{44}NO_{21}$, geschmacklose, leicht schmelzbare, prismatische Krystalle;

aus *Aconitum napellus* das Aconitin, eine durchscheinende, schwierig krystallisirende Masse, die sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst;

aus dem *Chelidonium majus* das Chelidonin, $C_{40}H_{20}N_3O_6$, farblose Prismen, die leicht schmelzen, in Aether löslich sind;

aus *Menispermum Cocculus* Menispermin, $C_{18}H_{12}NO_2$, vierseitige Prismen, undurchsichtig, geschmacklos, schmelzbar, in Aether löslich;

aus dem Samen von *Peganum Harmala* das Harmalin, $C_{24}H_{13}N_2O$, braungelbe Prismen, wenig in Wasser und Aether löslich, am besten in siedendem Alkohol, giebt mit Säuren gelbe krystallisirende Salze, bildet an der Luft durch Oxydation einen schönen, rothen Farbstoff.

Flüchtige Alkaloide.

Nicotin. $C_{10}H_8N$.

Dieses Alkaloid, welches sich in den Tabaksblättern an Essigsäure gebunden vorfindet, wird, wie oben *sub d* angegeben, dargestellt; es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von scharfem Geruche und brennendem Geschmacke, erstarrt bei — 10°, kocht bei 246°, zersetzt sich an der Luft allmählig, löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse

auf, so wie auch in seiner halben Gewichtsmenge Wasser; seine Salze sind löslich, nur einige derselben können krystallisirt erhalten werden, z. B. salzsaures Nicotin.

Aus folgenden Pflanzen erhält man noch flüchtige Alkaloide:

Aus dem Stechapfel das Daturin, welches krystallisirbar, schmelzbar und flüchtig ist;

aus der *Atropa belladonna* das Atropin, $C_{34}H_{23}NO_6$, glänzende Prismen, die leicht schmelzen, sich verflüchtigen, und etwas in Wasser löslich sind;

aus dem Bilsenkraute das Hyoscyamin, ein krystallisirbares, flüchtiges Alkaloid;

aus *Conium maculatum* das Coniin, $C_{16}H_{15}N$, eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von betäubendem Geruche, welche sich unzersetzt bei 150° destilliren lässt, und an der Luft sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

An die flüchtigen organischen Basen schliessen sich ausserdem noch an jene sauerstofffreien Körper, die künstlich als Zersetzungsproducte mehrerer organischer Stoffe erhalten werden, nämlich die weiter unten beschriebenen: *Anilin*, *Leukolin*, *Chinolin*, *Sinamin*, *Thiosinamin*, *Sinapolin*.

Allgemeine indifferente Stoffe.

Zucker.

Die Zuckerarten finden sich hauptsächlich im Pflanzenreiche, kommen jedoch auch im thierischen Organismus vor; sie stimmen unter einander überein: durch ihren süssen Geschmack, ihre Löslichkeit im Wasser und Alkohol (wenigstens heissem), ihre Zersetzbarkeit in der Hitze und durch die Eigenschaft, durch Salpetersäure in Oxalsäure und Pseudoäpfelsäure verwandelt zu werden (ausser Milchzucker).

Einige derselben gehen, mit Hefe oder andern stickstoffhaltigen Materien versetzt, in Gährung über und liefern Alkohol (Rohrzucker, Krümelzucker, Schleimzucker, Milchzucker, Schwammzucker), andre nicht (Mannazucker, Glycyrrhizin).

Rohrzucker, $C_{12}H_{10}O_{10}$, findet sich vorzüglich im Zuckerrohr, im Ahorn, in den Wurzeln der Geschlechter *Beta*, *Daucus*, *Althaea* u. s. w.

Zu seiner Bereitung klärt man die frisch ausgepressten Zuckersäfte mit Kalkmilch, dampft sie bis zu einem gewissen Concentrationspunkte ein, kühlt schnell ab, lässt krystallisiren, und die süsse Mutterlauge (*Melasse*) ablaufen. Der

so gewonnene, noch sehr gefärbte, unreine Zucker (*Rohzucker*) wird durch Wiederauflösen, Klären mit Kalk und Eiweiss oder Thierkohle gereinigt; dann dampft man ein, stört nach dem Abkühlen die Krystallisation durch Umrühren, bringt die ausgeschiedene körnige Zuckermasse in Hutformen, und befreit sie von anhängender brauner Mutterlauge dadurch, dass man aus feuchtem Thon Wasser allmählig hindurchsickern lässt (*Decken*).

Der Rohrzucker krystallisirt mit 1 At. Wasser verbunden in geschobenen vier- und sechsseitigen Säulen, phosphorescirt beim Reiben und Stossen im Finstern, verliert durch Schmelzen und durch starkes Einkochen seiner Lösung die Krystallisirbarkeit, schmilzt bei 180° zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt, *Gerstenzucker*, gegen 215° verwandelt er sich unter Abgabe von 3 At. Wasser in *Caramel;* er löst sich leicht in Wasser und Alkohol auf, verbindet sich mit einigen Basen, reducirt mehrere Oxyde, wird durch verdünnte Schwefelsäure in Krümelzucker oder in Humus verwandelt, durch Chlor in Zuckersäure, geht mit Hefe versetzt in Gährung über.

Eine Auflösung von Rohrzucker mit Kali und Kupfervitriol versetzt, färbt sich intensiv blau, und kann wiederholt aufgekocht werden bei Ueberschuss von Kali, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet.

Krümelzucker, *Traubenzucker*, $C_{12}H_{12}O_{12}$, findet sich in vielen süssen Früchten, im Honig, im Harne der Harnruhrkranken, bildet sich durch Behandlung von Stärkmehl, Pflanzenfaser und dergl. mit verdünnter Schwefelsäure, oder aus Stärkmehl und Malz oder Diastase, wird aus den Pflanzensäften durch Klären derselben mit Eiweiss, Eindampfen und Krystallisiren erhalten, und aus Stärke bereitet, indem man dieselbe mit sehr verdünnter Schwefelsäure kocht, bis Alkohol die Flüssigkeit nicht mehr trübt, und dann die freie Schwefelsäure mit Kreide sättigt, filtrirt und abdampft.

Dieser Zucker krystallisirt mit 2 At. Wasser in kleinen vierseitigen Tafeln oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen, schmeckt weniger süss als Rohrzucker, schmilzt bei 100° und verliert Wasser, wird bei 104° in *Caramel* verwandelt, löst sich schwerer in Wasser als Rohrzucker, wenig in Alkohol, seine wässrige Lösung polarisirt das Licht nach Rechts, hat geringere Verwandtschaft zu Basen als der vorangehende Zucker; bildet mit Kochsalz eine deutlich krystallisirbare Ver-

bindung, ist gährungsfähig, und wird durch Säuren wie der Rohrzucker zersetzt.

Versetzt man eine Auflösung von Krümelzucker und von Kali so lange mit einer Kupfervitriollösung, als das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat sich wieder auflöst, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald Kupferoxydul aus; beim Erwärmen scheidet sich Kupferoxydul aus, auch wenn wenig Kupfervitriol angewendet worden ist.

Wird zu einer alkoholischen Zuckerlösung eine Auflösung von Aetzkali in Alkohol gesetzt, so fällt eine Verbindung von Zucker mit Kali nieder $= KO + 3\,C_6H_5O_5 + 2\,HO$.

Schleimzucker, *Fruchtzucker*, nennt man jeden gährungsfähigen, nicht krystallisirbaren Syrup, sei er Educt von Pflanzensäften oder Honig, oder sei er durch Kochen oder Schmelzen andrer gährungsfähiger Zuckerarten erst gebildet worden; seine Lösung polarisirt das Licht nach Links.

Milchzucker, $C_5H_4O_4 + HO$, findet sich nur in der Milch der Säugethiere und wird aus den Molken durch Abdampfen erhalten.

Er krystallisirt mit 1 At. Wasser in rhombischen Säulen, schmeckt mehlig, schmilzt bei gelindem Erhitzen und verliert sein Krystallwasser, löst sich langsam in Wasser auf, fast gar nicht in kaltem Alkohol, wohl aber in heissem; verbindet sich mit Basen, reducirt Kupferoxyd zu Oxydul, wird durch verdünnte Mineralsäuren, so wie auch durch Citronensäure und Essigsäure in Krümelzucker, durch thierische Häute in Milchsäure, durch Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt; geht mit Bier- und Weinhefe nicht in Gährung über, bildet aber mit Hülfe andrer stickstoffhaltiger Substanzen Alkohol.

Gegen eine Lösung von Kupfervitriol und Kali verhält sich der Milchzucker wie Krümelzucker, nur dass er noch schneller reducirend wirkt.

Schwammzucker findet sich in vielen Schwämmen; das wässrige Extract der Schwämme wird mit Alkohol extrahirt, woraus der Zucker beim Verdunsten krystallisirt.

Lange, weisse, glänzende, rechtwinklige, vierseitige Prismen, schmeckt weniger süss als Trauben- und Mannazucker, in Wasser und Alkohol schwerer löslich als Rohrzucker; gährungsfähig; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein weisses Coagulum aus.

Mannazucker, *Mannit*, $C_8H_9O_8$, findet sich im Safte der Mannaäsche, des Lerchenbaumes, scheint sich auch durch

einen eigenthümlichen Gährungsprocess aus rohrzuckerhaltigen Pflanzensäften bilden zu können; er wird aus der Manna durch Auskochen mit Alkohol erhalten; aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet er sich nämlich beim Erkalten aus.

Stern- oder warzenförmig gruppirte Blättchen und Nadeln; er schmilzt beim Erhitzen ohne Wasserverlust, löst sich in kaltem absolutem Alkohol fast gar nicht, verbindet sich mit Bleioxyd; ist der geistigen Gährung nicht fähig; wird durch Salpetersäure in Sauerkleesäure und Zuckersäure verwandelt. Mit Chlornatrium geht dieser Zucker gleich dem Krümelzucker eine krystallinische Verbindung ein, die auf 2 At. Mannit 1 At. Kochsalz enthält.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Mannit auf, und bildet damit Mannitschwefelsäure, $C_8H_7O_6 + 4\,SO_3 + 2\,HO$.

Wurzelsüss, $C_{16}H_{12}O_6$, *Glycyrrhicin*, findet sich in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* (vielleicht identisch mit der Wurzel von *Abrus precatorius)*; wird erhalten, wenn man eine Abkochung jener Wurzel mit Schwefelsäure fällt, den Niederschlag mit Alkohol auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt und abdampft, oder, wenn der wässrige Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der wohlausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Abdampfungsrückstand wiederholt in Alkohol gelöst wird. Braungelbes, glänzendes Pulver, von ekelhaft süssem Geschmack, schmilzt bei + 200°, verbrennt in der Lichtflamme wie Harzpulver, verbindet sich gern mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Salzen, ist nicht gährungsfähig.

Gallenzucker, Pikromel wurde sonst ein Gemeng von essigsaurem Natron mit Bilin genannt.

Gummi.

Dieser Stoff findet sich fast in allen Pflanzen, jedoch von nicht völlig gleichen Eigenschaften; die gemeinschaftlichen Characteре der Gummiarten sind: feste, im trocknen Zustande meist weisse, durchscheinende Massen, ohne Spur von Krystallisation, leicht pulverisirbar, geruchlos, von schwachem, schleimigem Geschmack; sie lösen sich in kaltem und kochendem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten, werden daraus durch Alkohol und Bleiessig gefällt; sie sind unlöslich in Alkohol und Aether; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; verbinden sich leicht mit Basen; schmelzen und verkohlen beim

Erhitzen; werden durch concentrirte Mineralsäuren zersetzt, durch verdünnte in Krümelzucker verwandelt.

Wird eine Gummilösung mit Kali versetzt und dann eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der gekocht werden kann, ohne dass er schwarz wird.

Acacin (dem Stärkmehl isomer nach Mulder), findet sich im *Gummi arabicum*, fliesst von selbst aus den Bäumen, den Geschlechtern *Mimosa* und *Acacia* angehörend; die wässrige Lösung desselben wird durch kieselsaures Kali gefällt; sie giebt mit Boraxlösung ein durchscheinendes Coagulum, mit Eisenchlorid eine braune Gallert und mit Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag; es wird durch Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt (s. d. Art. Schleimsäure).

Cerasin schwitzt aus Bäumen des Genus *Prunus* aus, giebt mit Wasser eine weniger schleimige Lösung; wird weder von kieselsaurem Kali, noch Borax, noch Eisenchlorid gefällt, durch Bleiessig erst nach längerer Zeit; es giebt mit Zinnchlorid eine dichte Gallert, und wird von Salpetersäure in Schleimsäure umgewandelt.

Bassorin, Pflanzenschleim, $C_{24}H_{19}O_{19}$, findet sich weit verbreitet im Pflanzenreiche, theils ziemlich rein, theils mit Basen, theils mit Kali- und Kalksalzen, auch mit Gummi gemengt, vorzüglich im Traganthgummi, der Althäwurzel, der Salepwurzel, im Leinsamen u. s. w.

Man erhält ihn durch blosses Auspressen vieler Substanzen mit Wasser, oder durch Behandlung der ausgepressten Säfte mit Kalilauge und Auswaschen oder Fällen derselben mit Alkohol.

Getrocknet ist es durchscheinend, hart, ohne Geruch und Geschmack, quillt in kaltem Wasser auf, löst sich nicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verbindet sich leicht mit Basen und Salzen, löst sich in Alkalien auf, ohne verändert zu werden; zersetzt sich im feuchten Zustande sehr bald in warmer Luft; schmilzt und verkohlt beim Erhitzen, und wird durch Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt.

Stärkmehl.

Dieser Stoff ist einer der am weitesten im Pflanzenreiche verbreiteten; er findet sich in den Samen aller Kotyledonen-

gewächse, in vielen Wurzeln, im Stamme mehrerer Monokotyledonen und in einigen Flechtenarten.

Man unterscheidet mehrere Arten von Stärkmehl, die folgende Eigenschaften mit einander gemein haben: sie sind fest, nicht krystallisirbar, mehlig, ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten wieder ausscheiden; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; schmelzen beim Erhitzen, blähen sich auf, verkohlen und entwickeln brenzliche Dämpfe; werden durch Jod eigenthümlich gefärbt; aus ihren Lösungen durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt, durch verdünnte Mineralsäuren in Krümelzucker, durch kochende concentrirte Salpetersäure in Sauerkleesäure und Pseudoäpfelsäure, ohne Spur von Schleimsäure, verwandelt; mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, liefern sie Essigsäure und Ameisensäure.

Gewöhnliches Stärkmehl, *Amylon*, $C_{12} H_{10} O_{10}$, wird vorzüglich aus den Samen der Getreidearten, aus den Kartoffeln, aus dem Marke der Sagopalme und einigen Wurzeln gewonnen.

Zur Darstellung des Stärkmehls zerkleinert man die genannten Pflanzensubstanzen, und spült sie in einem Seihtuche mit kaltem Wasser aus; das ablaufende milchige Wasser setzt in der Ruhe die Stärke ab; dieselbe wird durch mehrmaliges Aufrühren in frischem Wasser gereinigt und getrocknet; enthält sie, wie aus den Samen der Gräser, viel Pflanzenleim, so lässt man sie mit Wasser sich von selbst säuren, oder versetzt sie durch Zusatz von säuerlichem Wasser in Gährung; durch die gebildete Säure wird der Pflanzenleim aufgelöst und mit dem Wasser entfernt.

Das Stärkmehl bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, weisse, rundliche Körperchen, welche äusserlich von einer festern Umhüllung, innerlich aber aus mehr oder weniger dichten Lagen einer mehr oder weniger festen Substanz bestehen, und keinen flüssigen Kern enthalten; sie sind in verschiedenen Pflanzen von verschiedener Grösse und Gestalt; in heissem Wasser lösen sie sich bis auf die Hüllen auf, scheiden sich aber beim Erkalten als *Kleister* aus; auf einem Reibstein zerrieben und mit kaltem Wasser übergossen, bilden sie ebenfalls eine kleisterartige Masse; beim Erhitzen schmelzen sie, und werden in auflösliches Gummi verwandelt; durch Jod wird das Stärkmehl schwarzblau gefärbt, in geringster Menge von Jod noch schön blau.

Durch Chlor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure und Quecksilberchlorid wird diese Färbung verhindert oder aufgehoben.

Ist Stärke längere Zeit mit Wasser in Berührung, so erzeugt sich Milchsäure; durch Wasser und Diastase wird die Stärke bei erhöhter Temperatur in Stärkmehlgummi oder Krümelzucker verwandelt; mit concentrirter Salpetersäure giebt sie *Xyloidin*.

Die Stärke verbindet sich leicht mit Säuren, besser noch mit Basen, auch mit einigen Salzen.

Alantstärkmehl, *Inulin*, $C_{12}H_{10}O_{10}$, findet sich in vielen Wurzeln, namentlich in der von *Inula Helenium* und in den Knollen der Georginen; man gewinnt es, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit Wasser auskocht, die filtrirte, noch heisse Flüssigkeit mit Eiweiss klärt, abschäumt und eindampft.

Beim Erkalten heisser Lösungen scheidet sich das Inulin als zartes weisses Pulver ab, es schmilzt über 100° und giebt Wasser ab, bildet dann eine grauweisse, schuppige, leicht pulverisirbare Masse; von Jod wird es gelb gefärbt; durch wiederholtes Behandeln mit kochendem Wasser wird es in einen nicht krystallisirbaren Zucker ($C_{24}H_{21}O_{21}$ oder $2\,C_{12}H_{10}O_{10} + HO$) verwandelt; mit Salpetersäure liefert es kein Xyloidin.

Flechtenstärkmehl, *Lichenin*, (der gewöhnlichen Stärke isomer nach Mulder) findet sich in mehrern Flechtenarten, vorzüglich der *Cetraria islandica;* die zerschnittene Flechte wird einige Zeit mit kaltem Wasser in Berührung gelassen, welches etwas kohlensaures Kali enthält, damit der bittre Extractivstoff ausgezogen werde, darauf kocht man es mit Wasser aus, filtrirt heiss und lässt erkalten.

Das Lichenin scheidet sich nun als gelbgraue Gallert aus, die beim Trocknen braunschwarz wird; löst man sie mehrmals in heissem Wasser und fällt durch Alkohol, so erhält man sie gelblich; die Substanz wird beim Trocknen glasglänzend, quillt in kaltem Wasser wieder zu Gallert auf, wird von Jod braungrün gefärbt.

Pflanzenfaserstoff. Zellstoff.

Der Pflanzenfaserstoff findet sich fast in allen Pflanzen und in allen Theilen derselben, indem er, die Form der Theile bestimmend, das Skelet derselben ausmacht; in grösster

Menge ist er im Holze und in holzigen Theilen aufgehäuft. Es scheint indessen als ob an den ursprünglichen, die Zellen bildenden Stoff, Cellulose, sich später bei der Verholzung ein anderer Stoff anlege, und diesen gleichsam überziehe, incrustirender Stoff; letzterer, die eigentliche Holzsubstanz, Lignin, ist durch seine Zusammensetzung von ersterer verschieden.

Zellstoff, Cellulose, $C_{24} H_{21} O_{21}$, erhält man am reinsten aus Hollundermark, jungen Wurzeln, aber auch aus andern verkleinerten Pflanzentheilen, wenn man sie mit verschiedenen, indifferenten, so wie sauren und alkalischen Lösungsmitteln behandelt, um die ihm anhängenden löslichen Stoffe zu entfernen.

Die reine Cellulose bildet eine schwammartige Masse, unlöslich in allen Menstruen, jedoch nicht ganz unlöslich in Alkalien, durch Schwefelsäure sowohl, als durch Diastase kann sie in Dextrin verwandelt werden.

Werden aus Cellulose bestehende Pflanzengewebe mit Jodtinctur befeuchtet, getrocknet und dann mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet, so färben sie sich schön blau; die Färbung verschwindet aber allmählig wieder (*Amyloid*).

Der incrustirende Stoff kann nicht isolirt dargestellt werden, da er aus den Alkalien, in denen er bei der Extraction des Holzes aufgelöst wird, nicht wieder ausgeschieden werden kann, indem er sich in Ulminsäure verwandelt. Nimmt man für das Holz die bis jetzt wahrscheinlichste Formel an $=$ $C_{64} H_{44} O_{39}$, so ist das Lignin (nach Abzug der Formel des Zellstoffs $=$ $C_{24} H_{21} O_{21}$) $=$ $C_{40} H_{23} O_{18}$.

Der gebleichte Holzfaserstoff, d. h. das natürliche Gemeng von Zellstoff und Holzstoff, ist fasrig, zähe, spec. Gew. $=$ 1,5, in allen Medien unlöslich; bei der trocknen Destillation giebt er sehr verschiedene Zersetzungsproducte, unter denen vorzüglich vegetabilische Kohle und Holzessig zu nennen sind. Von Salpetersäure wird dieser Stoff anfangs gelb gefärbt, bei längerer Digestion aber grossentheils in Oxalsäure verwandelt; von Schwefelsäure wird er in Gummi und Krümelzucker, auch Holzschwefelsäure umgewandelt. Bei längerer Einwirkung von Alkalien zersetzt sich der Pflanzenfaserstoff allmählig, beim Kochen damit erzeugt sich vorzüglich Humus; schmilzt man ihn mit fixen, kaustischen Alkalien, so bildet sich auch oxalsaures Kali.

Nicht unähnlich dem Faserstoff sind einige andre Pflanzensubstanzen, von denen besonders genannt zu werden verdienen: der

Korkstoff, welcher mit Salpetersäure eine wachsähnliche Substanz und Korksäure liefert.

Fibroin, $C_{39}H_{31}N_6O_{17}$, erhält man durch Auskochen von Seide oder Herbstfäden mit Wasser und starker Essigsäure; es ist weiss, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und Salzsäure, wird daraus durch Gerbsäure präcipitirt, ist in Essigsäure und Ammoniak unlöslich und wird durch Kalilauge zersetzt.

Die Schwammsubstanz (aus Badeschwamm erhalten) besteht aus 20 Aequ. Fibroin, 1 Aequ. Jod, 3 Aequ. Schwefel und 10 At. Phosphor, besitzt aber übrigens dieselben Eigenschaften wie das Fibroin.

Pollenin findet sich im Blüthenstaube der Pflanzen, wird am besten aus dem Samenstaube von *Lycopodium clavatum* durch Behandlung mit Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten kaustischen Alkalien erhalten, stellt ein gelbes unlösliches Pulver dar, verbrennt durchs Licht geblasen mit leuchtendem Blitze, fault unter Wasser, liefert bei der trocknen Destillation ammoniakalische Zersetzungsproducte, ist wahrscheinlich aus mehreren Substanzen zusammengesetzt.

Chitin, *Entomaderm*, findet sich nicht nur in den Flügeldecken der Käfer, sondern auch in der Oberhaut der Raupen, in den Tracheen und selbst in den Darmhäuten derselben; das Chitin behält nach der Extraction mit Aether, Alkohol und Alkalien die Form des Gewebes bei, ja selbst nach dem Verkohlen; in Wasser und Alkalien ist es unlöslich; von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird es ohne Färbung aufgelöst; aus dieser Lösung giebt Gerbsäure einen Niederschlag; trotz ihres Stickstoffgehalts liefert diese Substanz bei der trocknen Destillation ein saures Liquidum; es enthält C = 46,7 H = 6,6 N = 6,5.

Protëinverbindungen.

Protëin, $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$, bildet die Grundlage mehrerer Substanzen, die sich im thierischen und pflanzlichen Organismus in verschiedenen Modificationen vorfinden. Man stellt es aus thierischem oder vegetabilischem Eiweiss, Thierfaserstoff, Käsestoff oder Fleisch dadurch dar, dass man diese zunächst durch Wasser, Alkohol, Aether und endlich etwas Salzsäure von allen ihnen anhängenden löslichen Theilen befreit, dann den Rückstand mit Kalilauge bis 50° erwärmt, und das Protëin aus dieser Lösung mit Essigsäure fällt.

Das Protëin ist blassgelb, hart und spröd, quillt im Wasser zu einer Gallerte auf, ist in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich, zersetzt sich beim Schmelzen in der Hitze, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte, wird durch längeres Kochen mit Wasser aufgelöst, gelatinirt aber nicht beim Erkalten; es verbindet sich mit Säuren und mit Basen; löst sich allmählig in Essigsäure und in gewöhnlicher Phosphorsäure auf; nur in sehr verdünnten Mineralsäuren ist es löslich, in concentrirten nicht; von concentrirter Salzsäure wird es an der Luft nach einiger Zeit blau gefärbt; in mässig verdünnter Kalilauge löst es sich ohne Zersetzung auf.

Eiweisstoff, *Albumin*, $Pr_{10} + PS_2$, findet sich in den meisten thierischen Flüssigkeiten, so wie auch in vielen Pflanzensäften, besonders in allen Gemüsepflanzen. Um es möglichst rein zu erhalten, dampft man Blutwasser oder Eiweiss im luftleeren Raume oder unter 50° ab, und extrahirt den Rückstand mit Aether und Alkohol (0,9); das coagulirte Albumin, welches nirgends im thierischen Organismus, nicht selten jedoch in Pflanzen vorzukommen scheint, erhält man aus eiweisshaltigen Flüssigkeiten durch Fällen mit Salzsäure; man wäscht den Niederschlag noch mit Salzsäure aus, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit kohlensaurem Ammoniak; der Niederschlag wird noch mit Alkohol und Aether extrahirt.

Das *lösliche Albumin* bildet eine blassgelbliche, durchscheinende Masse oder ein weisses Pulver, ohne Geruch, Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, bildet mit Wasser eine schleimige Lösung; trocken lässt es sich, ohne unlöslich zu werden, bis 100° erhitzen; die Auflösung gerinnt bei 63° vollkommen; durch concentrirten Alkohol wird es coagulirt, so wie auch durch Säuren, ausser durch Essigsäure. Mit den Alkalien scheint es lösliche Salze zu geben; durch Lab wird das Albumin nicht coagulirt, von Gerbsäure und Metallsalzen wird es gefällt.

Geronnenes Albumin bildet frisch und feucht weisse Flocken oder zusammenhängende Stücken, gegen Lösungsmittel und gegen Hitze verhält es sich ganz wie Protëin, nur dass sich unter den Destillationsproducten Schwefelammonium befindet; gegen Säuren verhält es sich ganz wie Protëin; in Essigsäure, gewöhnlicher Phosphorsäure und Kohlensäure ist das Albumin auch löslich, wenn von diesen Säuren ein Ueberschuss zugesetzt wird. Von Salzsäure wird das Albumin mehr

mit violetter oder purpurblauer Farbe gelöst. Aus den sauren Lösungen wird das Albumin durch Kaliumeisencyanür und -cyanid gefällt; von Alkalien wird es leicht aufgelöst, erwärmt man jedoch die Lösung, so bildet sich neben Protëinkali phosphorsaures Kali und Schwefelkalium; aus den Alkalilösungen wird das Albumin durch alle Metallsalze gefällt; es verbindet sich demnach eben so leicht mit Basen als mit Säuren; seine Verbindungen mit Salzen, besonders alkalischer Basis, scheinen die verschiedenen Modificationen des in Organismen vorkommenden Eiweisses zu bedingen.

Nicht coagulirtes Eiweiss geht im feuchten Zustande leicht in Fäulniss über unter Schwefelwasserstoffentwicklung, weit schwieriger das coagulirte; ersteres hat eine grössere Sättigungscapacität als letzteres.

Thierfaserstoff, *Fibrin*, $Pr_{10} + PS$, findet sich im Blute, in der Lymphe und in dem Chylus in geringen Mengen aufgelöst vor, im coagulirten Zustande dagegen vorzüglich im Muskelgewebe. Der aufgelöste Faserstoff gerinnt, sobald er aus der Sphäre des Organismus kommt; man kann seine Gerinnung, wo nicht verhindern, doch verlangsamen durch verdünnte Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien, schwefelsaurem Natron, Salpeter, Kochsalz; der noch gelöste Faserstoff wird durch Essigsäure nicht coagulirt, wohl aber von Kalilauge und Aether.

Reines Fibrin in geronnenem Zustande erhält man durch Schlagen von Blut, Abfiltriren und Aussüssen, oder durch Auskochen des Klebers von Waizenmehl mit Alkohol; feucht stellt es eine gelbliche, fasrige, weiche Masse dar, trocken ist es hart und spröd; gegen Wasser, Alkohol und Aether, gegen Säuren und Alkalien verhält sich der geronnene Faserstoff, wie geronnenes Eiweiss und Protëin. Feucht geht er leicht in Fäulniss über, und entwickelt viel Schwefelwasserstoff. Vom geronnenen Faserstoff müssen wir mehrere Arten von einander unterscheiden; es giebt Faserstoff z. B. in den Zellen des Eiweisses oder den Hüllen der Eiterkörperchen, der sich in Salmiak und Kochsalzlösung auflöst, und dann durch Kochen coagulirbar ist; der Faserstoff des Chylus so wie der des venösen Blutes löst sich nicht in Salmiak, aber in mit etwas Kali versetzter Salpeterlösung beim Zusammenreiben nach einiger Zeit; die Lösung verhält sich ganz wie eine Eiweisslösung; an der Luft liegend, zieht er immerwährend Sauerstoff an und entwickelt Kohlensäure; dadurch wird er aber in Salpeterlösung unlöslich und verliert die Eigen-

schaft, Wasserstoffhyperoxyd zu zersetzen, wodurch er sich sonst von coagulirtem Eiweiss unterscheidet. Der Faserstoff des arteriellen Bluts, der Crusta inflammatoria und der gekochte Faserstoff sind in Salmiak und in Salpeter mit Kali unlöslich, ziehen an der Luft keinen Sauerstoff mehr an und zersetzen Wasserstoffhyperoxyd nicht.

Globulin, *Krystallin*, $Pr_{15} + S$, ist der Hauptbestandtheil der Blutkörperchen und der Krystalllinse des Auges; dieser Körper unterscheidet sich vom Albumin nur durch folgendes: er ist nur in völlig reinem Wasser löslich, die geringste Menge eines Salzes macht ihn darin unlöslich, gerinnt bei höherer Temperatur als Eiweiss zu einer weissen *körnigen* Masse, die in Essigsäure löslich ist.

Käsestoff, *Caseïn*, $Pr_{10} + S$, findet sich, so viel bekannt, in der Milch aller Säugethiere. Es wird in löslicher Form aus der Milch durch Fällen mit Schwefelsäure und Zersetzen des Niederschlags mit kohlensaurem Natron, Abschäumen der so entstandenen Lösung von der gebildeten Fetthaut, erneutes Fällen mit Schwefelsäure und wiederholte Behandlung mit kohlensaurem Natron u. s. w. gewonnen; nachdem der durch Schwefelsäure zuletzt entstandene Niederschlag durch Wasser von aller Schwefelsäure befreit worden ist, wird die letzte Spur Fett mit Alkohol und Aether weggenommen; in coagulirter Form am besten durch Erwärmen der Molken mit Essigsäure, Aussüssen und Auspressen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol.

Er bildet trocken eine bernsteingelbe, durchscheinende Masse, von fadem Geschmacke, löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, die beim Kochen nicht gerinnt; sehr characteristisch ist für den Käsestoff, dass sich beim Verdunsten und vorzüglich beim Kochen alsbald auf seiner Oberfläche eine Haut bildet; die Lösung geht leicht in Fäulniss über, und wird durch Alkohol coagulirt; in Alkohol löst er sich nur wenig, beim Kochen etwas mehr. Durch Säuren wird er aus seinen Lösungen gefällt, Essigsäure bewirkt einen Niederschlag, der sich nur wenig im Ueberschusse wieder auflöst; Oxalsäure und Weinsäure geben jedoch im Ueberschuss leicht lösliche Niederschläge; aus diesen sauren Lösungen wird das Casein von Neuem durch Salpetersäure und Schwefelsäure gefällt. Talkerde- und Kalksalze schlagen das Casein aus seinen Lösungen nur beim Erwärmen nieder; Metallsalze und Gerbstoff dagegen schon in der Kälte. Eigentliche Gerinnung findet nur statt, wenn eine Käsestoff-

lösung mit Magenschleimhaut in Berührung gebracht wird; die Asche des löslichen Käsestoffs ist reich an Alkali, von dem ein Theil an Phosphorsäure gebunden ist.

Der *coagulirte* Käsestoff ist hart, gelblich, durchscheinend, in Wasser unlöslich; er verbindet sich mit Säuren und Alkalien; gegen concentrirte Mineralsäuren verhält er sich wie Eiweiss, nur dass er sich in Essigsäure weit schwieriger auflöst; mit Kalilauge gekocht, entwickelt er Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen erweicht er, wird elastisch und zersetzt sich, ohne wirklich zu schmelzen; die Producte der trocknen Destillation gleichen denen des Eiweisses; an der Luft stark erhitzt, entzündet er sich; er hinterlässt bei der Verbrennung kohlensauren und phosphorsauren Kalk und Talkerde mit etwas Eisen, aber kein Alkali.

Pflanzenleim, *Phytocolla, Glutin*, $Pr_{10}S_2$, der sich vorzüglich in den Samen der Getreidearten vorfindet; man erhält ihn z. B. aus dem Waizenmehl, wenn man dieses unter Wasser gehörig ausknetet, und den Rückstand nach Entfernung des Stärkmehls mit Alkohol auskocht und heiss filtrirt; beim Erkalten und beim Eindampfen schlägt er sich in weissen Flocken nieder; im feuchten Zustande ist er zusammenhängend, klebrig und elastisch; trocken durchscheinend, sehr hart, schwer pulverisirbar, in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich, so wie auch in Ammoniak; in Essigsäure unvollkommen löslich.

Legumin findet sich in Hülsenfrüchten, hauptsächlich in Erbsen und Bohnen; beim Aufweichen derselben in Wasser löst es sich auf; durch Neutralisation der sauren Lösung wird es präcipitirt; durch Auflösen in Ammoniak, Präcipitiren mittelst einer Säure und Extrahiren mit Alkohol erhält man es rein. Der durch Essigsäure entstandene Niederschlag ist weiss, perlmutterartig schillernd oder (aus verdünnten Lösungen) flockig; aus wässriger Lösung gerinnt es beim Erhitzen, wie Albumin, wird aber aus derselben durch Essigsäure und Phosphorsäure präcipitirt gleich dem Casein, unterscheidet sich von diesem jedoch dadurch, dass es in Essigsäure sehr leicht sich wieder auflöst, während es durch Digestion mit kohlensaurem Baryt oder Kalk keineswegs gleich dem Casein aufgelöst wird. Durch Lab wird es coagulirt.

In den Mandeln und überhaupt in den Kernen der Drupaceen findet sich noch eine dem Legumin sehr ähnliche Substanz.

Das *Synaptas* oder *Emulsin*, welches eine von den Protëinverbindungen etwas abweichende Zusammensetzung hat, ist noch nicht

genauer untersucht; es besitzt aber die merkwürdige Eigenschaft, Amygdalin in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl, so wie Salicin in Zucker und Saligenin zu zerlegen.

Diastase oder *Mucin* bildet sich beim Keimen der Getreidesamen, ist chemisch rein noch nicht dargestellt worden, wird aus dem Malzinfusum durch fractionirte Fällung gewonnen; es ist in verdünntem Spiritus löslich und zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei + 65° bis 70° Stärkmehl in Dextrin und Krümelzucker zu verwandeln.

Liebig hält Legumin und Pflanzenleim für identisch mit dem thierischen Casein; das in den Pflanzensamen vorkommende in Wasser unlösliche Eiweis für identisch mit dem thierischen Fibroin, und Diastase und Synaptas für Umwandlungsproducte oder in Umwandlung begriffene Protëinverbindungen.

Pepsin, das vermeintliche verdauende Princip des Magensaftes, ist nichts als ein Gemeng eiweissartiger Substanzen; es hat fast alle Reactionen mit dem Eiweiss gemein, zeigt aber nach den üblichen Darstellungsmethoden erhalten eine differente Zusammensetzung; es wird aus der Drüsenhaut des Magens gewonnen, und wirkt nur in Verbindung mit einer Säure verdauend.

Protëindeutoxyd, $C_{40}H_{31}N_5O_{14}$, findet sich im Blute, besonders bei entzündlichen Krankheiten in der sogenannten Crusta inflammatoria, so wie in vielen pathologischen Geschwülsten; es bildet sich durch Behandlung von Haaren oder Horn (= Protëinbisulphid) mit Aetzkali und Präcipitation erst mit wenig Essigsäure, zur Fällung des Protëins und dann mit mehr Essigsäure, wodurch das Deutoxyd präcipitirt wird ($Pr.S_2 + 2\,KO = 2\,KS + PrO_2$); oder durch längeres Kochen von Fibrin oder Casein an der Luft; durch wiederholtes Auflösen in Aetzkali und Fällen mit Essigsäure wird es gereinigt.

Das Protëindeutoxyd bildet einen hellgelben, klumpigen Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft zu einer schwarzgrünen, glänzenden, harzartigen Masse zusammenfliesst; beim Zerreiben bildet er ein dunkelgelbes Pulver; in warmem Wasser wird er sehr klebrig, und lässt sich in lange seidenglänzende Bänder und Fäden ziehen; Wasser macht er beim Sieden nur etwas trüb; in Alkohol und Aether völlig unlöslich; in verdünnter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren löslich; Salpetersäure färbt ihn bei weitem nicht so gelb, wie Protëin; seine Auflösung in Säuren wird durch gelbes und rothes Blutlaugensalz, durch Gerbsäure und essigsaures Bleioxyd gefällt; in Alkalien ist es leicht löslich und daraus

durch Säuren fällbar. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt unter Entwicklung hornartigen Geruchs.

Vitellin, der eiweissartige Stoff des Eigelbs, ist nichts als ein Sulphuret des Protëindeutoxyds = 8 $C_{40} H_{31} N_5 O_{14}$ + S.

Protëintritoxyd, $C_{40} H_{31} N_5 O_{15}$ + HO, *Pyin*, findet sich in gesundem und in grösserer Menge in entzündlichem Blute, im Eiter, in Exsudatflüssigkeiten, pathologischen Geschwülsten; es bildet sich durch Zersetzen des chlorigsauren Protëins mittelst Ammoniak, oder durch anhaltendes Kochen von Fibrin, Albumin oder Casein an der Luft; es geht hierbei in Lösung; diese wird filtrirt, abgedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, das in Alkohol unlösliche wieder in Wasser gelöst und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Lösung abgedampft.

Das Protëintritoxyd ist eine in der Wärme wie Leim riechende Masse von gelblicher Farbe, beim Trocknen spröd und leicht pulverisirbar, löst sich in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether, fetten oder flüchtigen Oelen, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; aus der Lösung wird es gefällt durch verdünnte Mineralsäuren, Chlorwasser, Gerbsäure, Sublimat, Blei-, Silber-, Zink- und Eisenoxydsalze, nicht gefällt wird es durch Blutlaugensalz, Alkalisalze oder Chlorbaryum. Mit Alkalien geht es neutrale Verbindungen ein, aus denen es Metallsalze ebenfalls niederschlagen.

Wenn Hefe längere Zeit mit Wasser gekocht wird, so bildet sich ein *Hyperoxyd des Protëins* = $C_{40} H_{37} N_5 O_{26}$ oder $C_{40} H_{31} N_5 O_{12}$ + 8 O + 6 HO.

Der früher sogenannte Hornstoff, *Keratin*, wie er sich im Horn, Haaren und Epithelium findet, enthält hauptsächlich Protëinbisulphid, $Pr S_2$, welches mit einem besondern Bindestoff innig verbunden ist, von dem es sich nicht unzersetzt trennen lässt; der *Bindestoff* scheint = $C_{13} H_{10} N_3 O_5$ zusammengesetzt zu sein; jenes Schwefelprotëin ist aber noch phosphorhaltig = 12 $Pr S_2$ + 2 P.

Der *Thierschleim* ist ein Gemeng mehrerer Substanzen, namentlich aus viel Epithelium und dem eigentlichen Schleimsafte bestehend; beide können nicht von einander getrennt werden; daher jede Elementaranalyse des Schleims unnütz war. Der Schleim enthält übrigens viel Chlornatrium (13%).

Fette.

Diese Stoffe kommen sehr häufig im Thier- und Pflanzenreiche vor; meist sind in ein und derselben Fettsubstanz mehrere chemisch verschiedene Fette gemengt.

Ihrer Consistenz nach theilt man sie in flüssige Fette oder fette Oele, in schmierige Fette von Salbenconsistens oder Butterarten, vorzugsweise Fette genannt, und in feste, trockne Fette, Talge, Wachsarten.

Ihrer Zusammensetzung nach sind sie wenig von einander unterschieden; sie sind nämlich alle reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, enthalten wenig Sauerstoff, einige Schwefel und Phosphor, keines Stickstoff (Faserstofffett?).

In der Kälte oder aus kochenden alkoholischen Lösungen krystallisiren die meisten Fettarten in glänzenden, weissen Schuppen und Blättchen; in der Regel sind sie farblos und durchscheinend; sie sind sämmtlich leichter als Wasser, machen Papier und Leinen durchscheinend; leiten Electricität und Wärme schlecht, schmelzen meist unter 100° (ausser Gallenfett) ohne Zersetzung; lassen sich aber nur im luftleeren Raume theilweise unzersetzt verflüchtigen; sie sind in reinem Zustande ohne Geruch und Geschmack, lösen sich nicht in Wasser, grösstentheils in kochendem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten wieder ausscheiden; sämmtlich in Aether und flüchtigen Oelen; sie sind in reinem Zustande ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verändern sich aber an der Luft allmählig, bilden Fettsäuren und erlangen dadurch die Eigenschaft, Lackmus zu röthen.

Bei der trocknen Destillation liefern sie zum Theil brenzliche Stoffe und verkohlen, zum Theil werden sie auch in die ihnen entsprechenden Fettsäuren verwandelt; sehr schnell erhitzt oder auf glühende Körper gebracht, verkohlen sie und entwickeln ölbildendes Gas; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie zersetzt, meist in Fettsäuren und bei Anwendung von Schwefelsäure zugleich in Glycerinschwefelsäure verwandelt; durch Behandlung mit Lösungen von kaustischen Alkalien oder mit Bleioxyd oder Zinkoxyd und Wasser werden die am häufigsten in der organischen Natur vorkommenden Fettarten in eigenthümliche Fettsäuren, die sich mit der angewendeten Base verbinden *(verseifen)*, und in einen ölartigen, zuckersüssen, nicht krystallisirbaren Stoff, Glycerin, verwandelt.

Fette Oele des Pflanzenreichs.

Diese Körper finden sich sehr häufig in den Samen vieler Pflanzen, vorzüglich in den Samenlappen, zuweilen auch in dem sie umhüllenden Fleisch (Oliven), häufig auch in Fruchtkernen, seltner in andern Pflanzentheilen.

Zu ihrer Bereitung werden die Samen zerquetscht und stark ausgepresst; nimmt man das Auspressen bei gewöhnlicher Temperatur vor, so erhält man nicht alles und eiweisshaltiges Oel, daher geschieht das Auspressen häufig zwischen erwärmten Platten, jedoch wird es auch hier zum Theil zersetzt und nimmt fremde Stoffe anstatt des Eiweisses (welches durch Coagulation ausgeschieden wird) in sich auf; am besten verfährt man, wenn man die Samenmasse vorher im Dampfbade erhitzt und dann zwischen durch kochendes Wasser erwärmten Platten auspresst. Bei chemischen Untersuchungen gewinnt und reinigt man fette Oele auch durch Auskochen mit Wasser, auf dessen Oberfläche es sich ansammelt.

Durch künstliche Abkühlung oder durch Auflösen in kochendem Alkohol lassen sich die meisten Oele noch in zwei verschiedene Fettstoffe trennen; dasselbe geschieht auch, wenn man sie mit der Hälfte Aetznatron kocht, die zu ihrer Verseifung nothwendig ist; der talgartige Theil des Oeles wird dadurch verseift, während der ölartige rein zurückbleibt.

Das spec. Gewicht der fetten Oele schwankt zwischen 0,913 und 0,963, ihre Consistenz so wie ihr Erstarrungspunkt in der Kälte sind sehr verschieden; beim Erwärmen können sie vielen Stoffen als Lösungsmittel dienen: Schwefel, Selen, Phosphor, arseniger Säure, Schwefelkohlenstoff, Kochsalz, basischen Kupferoxydsalzen, Morphium, Strychnin, Chinin und Cinchonin; sie selbst lösen sich um so leichter in kochendem Alkohol auf, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Bei 300° fangen sie an zu kochen, d. h. sie entwickeln Wasserdämpfe, Kohlensäure und werden später vollkommen zersetzt.

Einige fette Oele trocknen, in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, zu einer zähen, durchscheinenden, gelblichen Masse ein; dieselbe Veränderung erleiden sie in sehr kurzer Zeit durch Kochen mit etwas Bleioxyd oder Zinkoxyd; sie werden *eintrocknende* Oele genannt, und dieser Eigenschaft wegen zu Firnissen und zur Bereitung von Oelfarben angewendet; andre fette Oele verdicken sich auch an der

Luft, bleiben aber stets schmierig und halbflüssig, werden sauer und ranzig.

Durch Kochen mit Talkerdehydrat und Wasser lässt sich die gebildete Säure wieder entfernen.

Sowohl bei dem Eintrocknen als bei dem Ranzigwerden absorbiren die Oele grosse Quantitäten von Sauerstoff, oft in dem Grade, dass sie sich erhitzen und in Berührung mit porösen brennbaren Stoffen sich entzünden können; sie entwickeln aber dafür wieder grosse Mengen Kohlensäure und etwas Wasserstoff; die eintrocknenden absorbiren noch mehr Sauerstoff und geben mehr Kohlensäure aus, als die nicht eintrocknenden.

Gegen concentrirte Mineralsäuren verhalten sich die fetten Oele gleich den Fetten im Allgemeinen; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure werden sie meistens augenblicklich dunkelgrün oder braun gefärbt.

Diese Eigenschaft ist aber nicht den Oelen eigenthümlich, sondern rührt von Verunreinigungen her, die sich dadurch allmählig in schwarzbraunen Flocken absetzen.

Eine eigenthümliche Reaction zeigen die nicht eintrocknenden Oele gegen Untersalpetersäure, wenn sie nämlich einige Zeit mit jener Säure umgeschüttelt werden, so erstarren sie, indem sich zwei neue Substanzen, *Elaidin* und *Elaidinsäure*, erzeugen; diese Erscheinung findet blos bei dem wasserstoffreichern *Elain* der nicht eintrocknenden Oele statt, nicht mit dem wasserstoffärmern der eintrocknenden; mit concentrirter Salpetersäure erhitzen sich manche fette Oele bis zur Entzündung. Durch Alkalien werden alle fetten Oele verseift.

In allen fetten Oelen finden sich verschiedene Mengen fester Fette, nämlich *Margarin;* der verschiedene Erstarrungspunkt der fetten Oele in der Kälte hat meist nicht in specifischen Verschiedenheiten der Fette seinen Grund, sondern darin, dass jene festen Fette in verschiedenen Quantitäten bestimmte Verbindungen mit dem Elain eingegangen sind.

Die im Handel vorkommenden Fette sind in der Regel mit Eiweiss, Schleim, Farbstoffen und andern Substanzen verunreinigt; hierin liegen zum Theil auch die Verschiedenheiten der fetten Oele.

Eintrocknende Oele sind von den gewöhnlicher vorkommenden: *Leinöl*, *Wallnussöl*, *Hanföl*, *Mohnöl*, *Ricinusöl*, (lässt sich mit kaltem Alkohol in jedem Verhältnisse mischen), *Crotonöl*, *Tollkirschöl*, *Tabaköl;* von den nicht eintrock-

nenden verdienen genannt zu werden: *Mandelöl*, *Olivenöl*, *Rüböl*.

Auch findet man im Pflanzenreiche noch einige butterartige Fette, die ausser ihrer Consistenz den fetten, nicht eintrocknenden Oelen ganz ähnlich sind, wie *Cacaobutter*, *Palmöl*, *Muskatbutter*, *Lorbeeröl*.

Ein andres von den bisher beschriebenen sehr verschiedenes Pflanzenfett ist das

Wachs.

Dieses findet sich häufig im Pflanzenreiche mit Harz, Chlorophyll und andern Stoffen gemengt; die Bienen erzeugen es aus Zucker. Man gewinnt das Wachs meist durch Auskochen des Pflanzen- oder Bienenwachses, Umschmelzen und Bleichen an der Sonne.

Das Wachs ist nicht eine einfache Substanz, sondern ein Gemeng mehrerer Stoffe, die in verschiedenen Arten in verschiedener Proportion gemengt sind. Zunächst besteht es aus einer in Alkohol schwer löslichen und einer darin fast unlöslichen Substanz; erstre hat man *Cerin*, $C_{10} H_{10} O$, letztre *Myricin* genannt $= C_{20} H_{20} O$. Ausserdem ist dem Wachse in verschiedenen Verhältnissen eine höhere Oxydationsstufe desselben Radicals, die *Cerainsäure*, $C_{20} H_{20} O_3$, beigemengt.

Aus letztrer besteht das brasilianische Wachs ganz allein. Hiernach kann man weisses Wachs $C_{120} H_{120} O_8$ als zusammengesetzt betrachten aus $5\ C_{20} H_{20} O + C_{20} H_{20} O_3$. *Japanisches Wachs* enthält jedoch eine noch höhere Oxydationsstufe als die Cerainsäure, nämlich $C_{40} H_{40} O_9$ oder $2\ C_{20} H_{20} + 9$. Das Wachs der Blätter hat man dem Myricin isomer zusammengesetzt gefunden.

Thierische Fette.

Fast in allen Thieren hat man Fette gefunden; am häufigsten sind sie in das Zellgewebe der verschiedenen Organe des thierischen Organismus eingestreut; indessen kommen auch in besondern Theilen des thierischen Körpers eigenthümliche Fette vor, so wie manchen Thieren auch nur gewisse Fette eigenthümlich sind.

Um die Fette vom Zellgewebe und andern ihnen anhängenden thierischen Theilen zu trennen, zerschneidet man die Fettmassen, schmilzt sie in kochendem Wasser (dem man im

Grossen meist etwas Schwefelsäure zusetzt), scheidet das Zellgewebe ab, schmilzt das Fett noch einmal um und seiht es durch.

Das so erhaltene gereinigte Fett ist aber in der Regel nicht eine einfache organische Substanz, sondern besteht, wie die fetten Oele, aus mehrern Fettarten, die durch vorsichtiges Schmelzen und Auspressen, Behandeln mit Alkohol u. s. w. von einander geschieden werden können. So besteht das Zellgewebfett der meisten warmblütigen Thiere aus drei Fettarten einem ölartigen, dem *Elain* der nicht eintrocknenden Oele, einem butterartigen, dem *Margarin*, und einem festen, fast wachsähnlichen, dem *Stearin;* so verschieden die Zellgewebefette bei verschiedenen Thieren zu sein scheinen, indem sie durch Consistenz, Geschmack und Geruch sich bekanntlich so sehr unterscheiden, so tritt doch hier derselbe Fall wie bei den fetten Oelen ein, dass die verschiedene Schmelzbarkeit und Consistenz derselben nur durch die Mengenverhältnisse bedingt wird, in welchen bei verschiedenen Thieren Elain, Margarin und Stearin gemischt sind; Geruch und Geschmack sind zufällige Eigenschaften aller Fette, die stets von Einmengungen herrühren. Bemerkenswerth ist in dieser Hinsicht noch, dass nach mikroskopischen Beobachtungen das Zellgewebefett aus kleinen polyëdrischen und sphärischen Körnchen besteht.

Oelstoff, *Elain*, *Olein*, wird aus dem gewöhnlichen Zellgewebefett durch Auflösen in kochendem Alkohol erhalten, in letzterem bleibt es beim Erkalten gelöst; oder durch Abkühlen des Fettes und Auspressen zwischen Fliesspapier, in welches das Elain eindringt; oder durch unvollkommne Verseifung, wobei nur das Stearin und Margarin zersetzt wird, nicht das Elain.

Das Elain ist ein farbloses Oel, leitet galvanische Electricität nicht, erstarrt bei niedern Temperaturen, wird an der Luft ranzig, giebt bei der Verseifung *Oelsäure* und *Glycerin*.

Margarin findet sich in grossen Mengen im Menschenfett und Hammeltalg, Palmöl und Muskatbutter; es lässt sich nur schwer vom Elain durch Auspressen in der Kälte und Auflösen in kochendem Alkohol darstellen.

Das Margarin ist weiss, fest, schmilzt bei 48°, löst sich wenig in Alkohol, leicht in heissem Aether; aus beiden Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in perlmutterglän

zenden Blättchen aus, giebt bei der Verseifung *Glycerin* und *Margarinsäure*.

Talgstoff, *Stearin*, macht den Hauptbestandtheil vieler Talgarten aus, wird, wie bei Elain erwähnt, gewonnen.

Das Stearin, $C_{142}H_{142}O_{18}$, ist weiss, in glänzenden Blättchen krystallisirend, brüchig, trocken, leitet Galvanismus nicht, schmilzt bei 62°, giebt bei der Verseifung *Stearinsäure* und *Glycerin*, bei der trocknen Destillation *Stearinsäure*, *Margarinsäure* und kohlenwasserstoffige Producte.

Hammeltalgfett, *Hircin*, findet sich im Hammel- und Bocktalg mit Oelstoff verbunden, löst sich leichter in Weingeist als Elain, und wird durch Verseifen in eine flüchtige Fettsäure, *Hircinsäure*, verwandelt.

Thranfett, *Phocaenin*, findet sich im Thran mehrerer Fische mit Elain und etwas Delphinsäure verbunden, ist bei 16° sehr flüssig; in Weingeist leicht löslich, giebt bei der Verseifung so wie auch durch Ranzigwerden eine flüchtige Fettsäure, *Delphinsäure*.

Butterfett, *Butyrin*, in der Butter mit Elain und Margarin gemengt; farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 0,908, bei 0° erstarrend, in kaltem Alkohol löslich, wird an der Luft ranzig und giebt *Buttersäure*, wird durch Verseifen in *Buttersäure* verwandelt.

Diess ist das einzige Fett, welches künstlich dargestellt, d. h. aus Buttersäure und Glycerin durch Vermittlung von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäuregas gebildet werden kann.

Wallrathfett, *Cetin*, findet sich im *Wallrath*, *Sperma ceti*, bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen oder durchscheinende, glänzende Stücken von fasriger Textur, schmilzt bei 49°, destillirt in verschlossenen Gefässen bei 360° unzersetzt über, scheidet sich aus der siedenden Lösung in Alkohol beim Erkalten wieder aus, wird durch Verseifung in *Elainsäure*, *Margarinsäure* und *Aethal*, eine wachsähnliche Substanz, verwandelt.

Gallenfett, *Cholestearin*, $C_{37}H_{32}O$, findet sich in der Galle, vorzüglich in manchen Gallensteinen, auch in einigen krankhaften Secretionen, bildet grosse perlmutterglänzende Schuppen, wachsähnlich, schmilzt bei 137°, im luftleeren Raume bei 360° destillirbar, wird nicht durch Alkalien verseift, durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure aber in eine eigenthümliche Fettsäure, *Cholestearinsäure* = $C_{11}H_9NO_5$, verwandelt. Diese Säure ist krystallisirbar,

schmilzt bei 58° und bildet mit Alkalien gelbe und braune Salze.

Ambrafett, *Ambrin*, $C_{33}H_{32}O$, ist der Hauptbestandtheil der *Ambra*, krystallisirt in weissen, sternförmig oder warzenartig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 37°, wird nicht verseift, durch Salpetersäure in eine Fettsäure, *Ambrinsäure*, $C_{21}H_{18}N_5O_3$, verwandelt, welche krystallisirbar ist und gelbe Salze giebt.

Bibergeilfett, *Castorin*, findet sich im *Bibergeil*, krystallisirt aus kochenden alkoholischen Lösungen in kleinen, vierseitigen Nadeln, ist pulverisirbar, trocken, schmilzt über 100°, ist nicht verseifbar, wird durch concentrirte Salpetersäure in stickstoffhaltige, krystallisirbare *Castorinsäure* verwandelt.

Hirnfette. Nachdem die Fette des Gehirns schon einige Mal genauer untersucht worden sind, hat Couërbe dieselben nochmals einer ausführlichen Untersuchung unterworfen: er unterscheidet 5 verschiedene Fettarten im Gehirn: *Cerebrot*, *Cephalot*, *Stearoconot*, *Eleëncephol* und *Cholesterin*. Fremy hat dagegen neuerdings gefunden, dass die 4 ersten phosphorhaltigen Gehirnfette Natronseifen zweier neuen Fettsäuren seien, einer flüssigen und einer festen, dass der Schwefel dem Eiweiss angehöre, und dass nur das Cholesterin als eigentliches Fett im Gehirn enthalten sei.

Cerebrinsäure wird erhalten, wenn das ätherische Extract der Gehirnmasse in Aether gelöst wird, hierbei scheidet sich eine weisse, wachsartige Substanz ab, welche mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gekocht wird; aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Cerebrinsäure und Oelphosphorsäure ab; durch kalten Aether wird die letztre aufgelöst.

Die Cerebrinsäure bildet weisse, krystallinische Körner, welche sich nur in kochendem Aether und Alkohol auflösen, in Wasser blos aufquellen; beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich. Sie enthält Stickstoff und Phosphor, aber keinen Schwefel. Sie verbindet sich mit allen Basen.

Oelphosphorsäure wird aus den kalten ätherischen Lösungen der Gehirnfette durch säurehaltigen Alkohol ausgeschieden; sie ist zäh, gelblich, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol und kaltem Aether leicht löslich, bildet mit Alkalien sogleich seifenartige Massen. Das Merkwürdigste ist, dass diese Säure sich durch längeres Kochen

mit Alkohol oder Wasser, so wie auch beim Faulen des Gehirns in reines Elain und Phosphorsäure zerlegt.

Das Gehirn enthält 7% einer eiweissartigen Substanz und 5% Fett, worunter Cerebrinsäure, Oelphosphorsäure, Elain, Margarin und die gewöhnlichen Fettsäuren sind.

Aetherische und flüchtige Oele.

Die flüchtigen Oele sind vorzüglich im Pflanzenreiche weit verbreitet, einige finden sich auch im Thierreiche, ja es giebt sogar einige, die dem Mineralreiche angehören. In den Vegetabilien finden sie sich bald durch die ganze Pflanze verbreitet, bald nur in einzelnen Theilen derselben; in einer Pflanze kommen oft in verschiedenen Theilen verschiedene flüchtige Oele vor. Im Thierreiche bilden sie die noch wenig untersuchten Riechstoffe. Dem Mineralreiche entspringt das Steinöl, welches an mehrern Orten der Erdoberfläche hervorquillt.

Die meisten ätherischen Oele werden durch Destillation der ölhaltenden Pflanzensubstanzen mit Wasser gewonnen; man übergiesst zu dem Zwecke die frische, trockne oder eingesalzene Substanz mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser und destillirt den grössten Theil desselben ab; oder man leitet Wasserdämpfe über die vorher mit Wasser macerirten Pflanzentheile.

Obgleich alle ätherischen Oele des Pflanzenreichs erst über 100° kochen, so verflüchtigen sie sich doch leicht in einer Atmosphäre von Wasserdampf; ist die Siedehitze des Wassers zur leichten Verflüchtigung des ätherischen Oels nicht ausreichend, so setzt man dem Wasser Kochsalz zu. (Kochpunkt der concentrirten Kochsalzlösung ist = 109,7).

Das in der Vorlage gesammelte Wasser ist anfangs milchig, setzt aber nach einiger Zeit das ätherische Oel, je nach dessen specifischem Gewichte, auf seiner Oberfläche oder am Boden des Gefässes ab; das Wasser hält indessen einen Theil des Oels aufgelöst zurück.

Durch Reiben und Auspressen wird nur eine geringe Zahl ätherischer Oele bereitet.

Manche Blumen enthalten so wenig oder ein solches ätherisches Oel, dass es durch Destillation mit Wasser nicht gewonnen werden kann; man trägt dann die riechenden Substanzen in ein reines fettes Oel ein, oder schichtet sie mit in Oel getauchter Baumwolle zusammen, und destillirt diese

dann mit Wasser, wenn das Oel überhaupt isolirt dargestellt werden kann.

Frisch bereitet sind die meisten flüchtigen Oele gelblich gefärbt oder farblos, doch sind manche auch eigenthümlich gefärbt, gelb, braun, roth, grün, am seltensten blau; einige färben sich erst an der Luft allmählig; sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch und einen aromatisch scharfen, brennenden Geschmack und machen die Haut rauh; die meisten sind leichter als Wasser, einige (namentlich die schwefelhaltigen) schwerer; durch Abkühlen werden die meisten in zwei Substanzen zerlegt, von denen die eine sich ausscheidet, *Stearopten*, die andre selbst in strenger Kälte noch flüssig bleibt, *Elaeopten;* jene Ausscheidung geschieht bei einigen über 0^0, bei andern wenig unter 0^0, bei den meisten bei -25^0; einige sind schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, *Campher;* die ätherischen Oele sieden meist bei 150^0 bis 160^0, einige auch erst bei noch höherer Temperatur; bei der Destillation gehen sie aber nur zum Theil unzersetzt über, ein grosser Theil des Oels wird durch Hitze immer zerlegt; die Dämpfe vieler Oele färben geröthetes Lackmus blau, ohne Ammoniak zu enthalten.

Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich die flüchtigen Oele in *sauerstofffreie*, *sauerstoffhaltige* und *schwefelhaltige* eintheilen.

Die meisten sauerstofffreien Oele sind polymere Körper $= C_{10}H_8$; die bekanntesten darunter sind: *Terpenthinöl*, *Citronenöl*, *Apfelsinenöl*, *Wachholderbeeröl*, *Copaivabalsamöl*, *indifferentes Nelkenöl* und *indifferentes Baldrianöl;* die meisten flüchtigen Oele sind sauerstoffhaltig; nur gering ist dagegen die Anzahl der schwefelhaltigen, nämlich *Meerrettigöl*, *Senföl*, *Knoblauchöl* und *Löffelkrautöl;* die Oele letzterer Art röthen die Haut und ziehen Blasen.

Unter dem Einflusse des Lichts verändern sich viele ätherische Oele, jedoch besonders bei Luftzutritt; sie nehmen meist eine dunklere Farbe an, werden dickflüssiger und verlieren viel von ihrem Geruche; sie absorbiren dabei Sauerstoff, entwickeln Kohlensäure und verwandeln sich in Essigsäure, Benzoësäure und Harz, welches bei den sauerstofffreien meist ein Oxyd des Oels und bei den sauerstoffhaltigen eine höhere Oxydationsstufe zu sein pflegt.

In Wasser lösen sich die flüchtigen Oele etwas auf, und ertheilen demselben ihren specifischen Geruch; in wasserhal-

tigem Alkohol sind die sauerstofffreien Oele nicht löslich; je mehr sie aber Sauerstoff enthalten, desto auflöslicher scheinen sie darin zu sein; in absolutem Alkohol, Aether und fetten Oelen sind sie alle leicht auflöslich, so wie auch in concentrirter Essigsäure.

Sie nehmen Schwefel und Phosphor, vorzüglich beim Erwärmen, in sich auf, scheiden diese Körper aber beim Erkalten zum Theil wieder ab; sie können ferner folgenden Körpern als Lösungsmittel dienen: Fetten, Harzen, Kampher, einigen Farbstoffen und Pflanzenbasen.

Sie sind leicht entzündlich und verbrennen mit röthlicher rusender Flamme; einige entzünden sich beim Mischen mit rauchender Salpetersäure oder mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; durch verdünntere Salpetersäure werden sie in Oxalsäure und Benzoësäure verwandelt; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie geschwärzt und zersetzt, durch Chlor und Brom ebenfalls zerlegt; Jod bewirkt in manchen ätherischen Oelen eine Verpuffung; mit Chlorwasserstoffgas vereinigen sich mehrere der sauerstofffreien Oele zu festen Massen in bestimmter Proportion. Zu Basen haben die flüchtigen Oele sehr geringe Verwandtschaft; Ammoniakgas wird meist von ihnen absorbirt; nur wenige können mit Aetznatron verbunden werden.

Terpenthinöl. Aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Pinusarten fliesst eine graugelbliche zähe Flüssigkeit, der *Terpenthin*, aus, welcher ein Gemeng eines Harzes mit ätherischem Oel ist. Um letzteres daraus zu erhalten, wird der Terpenthin theils ohne Wasser, theils mit Wasser abdestillirt.

Frisch bereitet ist es farblos, dünnflüssig, spec. Gewicht 0,86, kocht bei 157° und setzt bei — 27° eine krystallinische Masse ab; wegen seines steten Gehalts an Bernsteinsäure und Ameisensäure röthet es immer Lackmus. Durch Chlorwasserstoffgas wird das Terpenthinöl in zwei isomere Stoffe zerlegt.

Der eine, *Dadyl*, scheidet sich mit Salzsäure verbunden in Form einer krystallinischen Masse ab, $C_{20}H_{16} + HCl$; der andre bildet mit Salzsäure eine braune Flüssigkeit, salzsaures *Peucyl*; beide Stoffe trennt man von der Säure durch Destillation über Kalk. Das Dadyl ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,87, siedet bei 145°, das Peucyl ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. 0,86, siedet bei 134°.

Wird Terpenthinöl mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich *Ter-*

penthinsäure, $C_{14} H_{10} O_7 + HO$; mikroskopische Prismen, wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt und ihre Salze nicht durch salpetersaures Silberoxyd, zersetzt sich beim Erhitzen. Eine Säure von gleicher Zusammensetzung wird erhalten, wenn man das Terpenthinöl mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt.

Citronenöl wird durch Auspressen von Citronenschalen erhalten; mit Wasser umdestillirt, bildet es eine farblose Flüssigkeit, spec. Gew. = 0,847, siedet bei 167°, erstarrt noch nicht bei — 20°; liefert, in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoffgas behandelt, ein krystallinisches Product, salzsaures *Citronyl*, $C_{10} H_8 + HCl$, und ein flüssiges, salzsaures *Citryl*.

Durch Kalk von der Salzsäure getrennt, bildet das Citronyl eine farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 0,856, siedet bei 165°.

Bei längerm Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen setzt das Citronenöl eine stearoptenähnliche Masse ab, die durch Wasser ausziehbar ist.

Werden Terpenthinöl, Citronenöl oder Bergamottöl mit etwas Salpetersäure und Alkohol gemischt und längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich ein und derselbe Körper in Krystallen ab, *Terpenthinölhydrat*, $C_{10} H_{11} O_3$; beim Sublimiren verliert der Körper Wasser, und ist auch dann noch krystallinisch, $C_{10} H_9 O$. Aus diesem treibt Salzsäuregas Wasser aus, und vereinigt sich mit dem Rückstande zu einer campherartigen Masse, $C_{10} H_9 Cl$.

Wachholderbeeröl, durch Destillation zerquetschter Wachholderbeeren mit Salzwasser gewonnen, kann durch vorsichtig geleitete Destillation in ein flüchtigeres und ein weniger flüchtiges Oel getrennt werden. Das flüchtigere, farblose Oel kocht bei 155°, spec. Gew. = 0,839; es verharzt sehr schnell an der Luft, scheidet mit Salzwasser ein krystallinisches Hydrat aus, und explodirt mit Jod. Das weniger flüchtige Oel ist immer gelblich gefärbt, spec. Gew. = 0,876, siedet bei 105°, verpufft nicht mit Jod.

Cajeputöl, $C_{10} H_9 O$, wird durch Destillation der Blätter von *Melaleuca leucodendron* mit Wasser gewonnen; es ist ein grünes, dünnflüssiges Oel, welches durch wiederholte Destillation farblos erhalten werden kann, kocht bei 175°.

Oleum Cumini aus *Cuminum Cyminum*, ist von gelblicher Farbe, starkem unangenehmem Geruch, reagirt schwach sauer, fängt bei + 170° an zu sieden, der Siedepunkt steigt bald bis + 230°.

Dieses Oel besteht aus einem flüchtigern und einem sauerstofffreien

und einem weniger flüchtigen sauerstoffhaltigen Oel, Cuminol, $C_{20} H_{12} O_2$; dieses ist farblos, anhaltend stark nach römischen Kümmel riechend, von brennendem Geschmacke, siedet bei + 220°, verändert sich leicht an der Luft. Das sauerstofffreie Oel, Cymin, $C_{20} H_{14}$, ist farblos von angenehmem Citronengeruch, siedet bei + 175°, spec. Gewicht = 0,861; giebt mit Salpetersäure eine eigenthümliche Säure, mit Schwefelsäure *Cymidschwefelsäure*, $C_{20} H_{10} S O_2 + S O_3 H O$.

Kümmelöl, aus *Carum Carvi*, ist farblos, siedet bei + 205°, besteht aus einem sauerstoffhaltigen, *Carvol*, und einem sauerstofffreien Oele, *Carvin*.

Das Carvin, $C_{10} H_8$, durch Destillation mit Kalihydrat erhalten, farblos, leicht flüssig, anisähnlich riechend, leichter als Wasser, siedet bei + 173°, verharzt sich an der Luft allmählig, bildet mit Salzsäure einen krystallinischen Körper. Carvol hat man nicht isolirt darstellen können.

Anisöl wird aus dem Samen von *Pimpinella anisum* bereitet, es ist farblos, erstarrt meist schon bei + 10° und bleibt bis 17° fest.

Die Menge des so ausgeschiedenen Stearopten variirt sehr; dieses Stearopten, $C_{22} H_{12} O_2$ oder $C_{32} H_{21} O_3$, ist weiss, krystallinisch schmilzt bei 16° und siedet bei 220°. Mit dem Elaeopten gemengt verharzt es leicht.

Fenchelöl wird aus dem Samen von *Anethum graveolens* gewonnen; es ist farblos, scheidet bei 10° ein dem des Anisöls ganz ähnliches Stearopten aus, welches dem Anisstearopten isomer ist; das flüssige Oel besteht aus 2 Oelen, von denen eines sauerstofffrei und dem Terpenthinöl, das andre sauerstoffhaltig und dem Anisstearopten isomer ist.

Esdragonöl. Dieses Oel aus *Artemisia Dracunculus*, hat ein spec. Gewicht = 0,945, siedet bei + 206°, wird durch Salpetersäure zersetzt; vergl. unten Zersetzungsproducte.

Der sauerstoffhaltige Theil dieses Oels ist dem Anisstearopten isomer = $C_{32} H_{21} O_3$.

Gaultheria-Oel findet sich in Gaultheria procumbens (*Huile de Wintergreen*), und bildet sich durch Destillation der Betula lenta mit Wasser; dieses Oel, meist etwas grünlich gefärbt, ist rein farblos, von starkem, angenehmem Geruch, spec. Gewicht = 1,18, kocht bei + 200°.

Es besteht aus 2 Oelen; das sauerstofffreie, *Gaultherylon*, $C_{20} H_8$, ist flüchtiger, pfefferartig riechend, siedet bei + 160°. Das andre Oel, $C_{16} H_8 O_6$, ist nichts als salicylsaures Me-

thyloxyd ($C_2H_3O + C_{14}H_5O_5$), aus dem es sich auch künstlich darstellen lässt; es ist farblos, von angenehmem Geruch, brennendem Geschmack, spec. Gewicht = 1,17, siedet bei + 220°, in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether in ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse löslich; dieses Oel bildet mit Basen vollkommne Salze, weshalb man es *Gaultheriasäure* genannt hat, mit Baryt, Kali, Natron lösliche, krystallisirbare Salze, mit andern Basen unlösliche Salze, aus denen es sich durch Säuren wieder unverändert abscheiden lässt. Merkwürdig ist, dass dieses Oel gleiche Zusammensetzung mit der Anis- oder Draconsäure, so wie auch mit der Mandelsäure hat (= $C_{16}H_8O_6$). Mit kalter Kalilauge giebt es, wie erwähnt, gaultheriasaures Kali; mit Kalilauge gekocht zerfällt es in *Salicylsäure* und *Holzgeist;* durch Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt oder wasserfreien Alkalien giebt es, gleich der Anis- oder Draconsäure *Anisol.* Mit Ammoniak giebt die Gaultheriasäure kein Salz, bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht jedoch eine der Anthranilsäure isomere Substanz *Salicylamid* ($C_{16}H_8O_6 + H_3N = C_2H_4O_2$ [Holzgeist] + $C_{14}H_5O_4 . H_2N$). Mit Chlor und Brom bildet es Verbindungen folgender Zusammensetzung $C_{16}H_6Cl_2O_6$ und $C_{16}H_6Br_2O_6$. Mit Salpetersäure bildet es keine Draconsalpetersäure, sondern *indigsaures Methyloxyd*, $C_2H_3O + C_{14}H_4NO_9$.

Lavendelöl wird aus den Blüthen von *Lavendula Spica* bereitet; es ist gelb, dünnflüssig, setzt an der Luft einen dem Kampher isomeren Körper ab.

Pomeranzenblüthöl, *Oleum Neroli*, wird durch Destillation der Blüthen von *Citrus aurantium* gewonnen; es ist gelb, leicht flüssig, leichter als Wasser; die wässrige Lösung desselben wird durch Schwefelsäure rosenroth gefärbt; starker Alkohol scheidet aus diesem Oele nur eine sehr geringe Menge (1%) Stearopten aus.

Rosenöl wird sowohl durch Maceriren der Blumenblätter von *Rosa centifolia* und *sempervirens* mit Oel, als durch Destillation derselben mit Wasser gewonnen, es ist farblos, leichter als Wasser; erstarrt bei niedern Wärmegraden und schmilzt erst bei 30°.

Das *Rosenstearopten* ist krystallinisch, schmilzt bei 35°, siedet über 280°, riecht nicht, enthält keinen Sauerstoff, ist ein dem ölbildenden Gase polymerer Körper; das *Elaeopten* hat den eigenthümlichen Rosengeruch und ist sauerstoffhaltig.

Cedernöl. Das rohe Oel des virginischen Cedernholzes ist eine röthlichweisse krystallinische Masse; von Wasser be-

freit, kocht es bei + 275°; das Destillat dieses Oels besteht aus einem Gemeng eines festen krystallinischen und eines öligen Theils.

Das *Cedernstearopten*, $C_{32} H_{28} O_2$, durch Umkrystallisiren in Alkohol gereinigt, ist glänzend weiss, von aromatischem Geruch und Geschmack, schmilzt bei + 174°, siedet bei + 282°.

Das *Cedernelaeopten*, *Cedren*, $C_{32} H_{28}$, erhält man durch Destillation des Cedernöls, oder wenn das Stearopten mit Kalium erhitzt und destillirt wird; leicht gelblich gefärbtes Oel, siedet bei + 248°.

Chamillenöl, aus den Blumen von *Matricaria chamomilla*, ist dunkelblau, dickflüssig.

Blaue flüchtige Oele erhält man auch aus *Anthemis nobilis*, *Arnica montana* und *Achillea millefolium*.

Muskatnussöl, *Oleum macidis*, aus den Muskatnüssen und dem Ueberzug derselben (von *Myristica moschata*), ist farblos oder gelblich, dickflüssig, wird in ein flüchtigeres flüssiges Oel, das oben aufschwimmt, und in ein andres von Butterconsistenz, welches untersinkt, geschieden.

Nach längerem Stehen setzt das Muskatnussöl eine kampherähnliche Substanz ab, die erst über 100° schmilzt = *Myristicin*.

Gewürznelkenöl, aus den noch unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromatica*, ist farblos, wird allmählig gelbbraun, spec. Gew. = 1,066, erstarrt noch nicht bei 0°, wird durch Chlor grün und braun gefärbt, durch Schwefelsäure roth, durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, röthet Lackmus.

Das Gewürznelkenöl besteht nämlich aus einem indifferenten und einem electronegativen Oele; das von letzterm durch Basen getrennte indifferente Oel ist farblos; siedet bei 142°, verbindet sich mit Salzsäure, enthält keinen Sauerstoff = $C_{10} H_8$. Das electronegative Oel, welches, nachdem das flüchtigere Oel abdestillirt worden ist, von seiner Base durch Schwefelsäure getrennt wird, ist farblos, spec. Gew. = 1,079, siedet bei 243°, röthet Lackmus, ist sauerstoffhaltig ($C_{24} H_{15} O_5$).

Bei langem Aufbewahren setzt sich aus dem Nelkenöl ein Stearopten, *Caryophyllin*, ab; es ist weiss, schwer schmelzbar, zersetzt sich in der Hitze, besteht aus $C_{20} H_{16} O_2$.

Wenn Nelkenöl mit Wasser abdestillirt wird, so setzt sich aus diesem eine in weissen Blättchen krystallisirende Substanz ab, *Eugenin*, $H_{12} H_{20} C_4$.

Bittermandelöl, $C_{14} H_6 O_2$, wird durch Destillation

der bittern Mandeln, der Kirschlorbeer- und Faulbaumblätter mit Wasser gewonnen; um es von Blausäure zu befreien, schüttelt man es mit Eisenchlorür und Kalkhydrat und destillirt das Oel ab. Es ist dünnflüssig, farblos, spec. Gewicht 1,043, kocht über 130°, kann durch glühende Röhren ohne Zersetzung geleitet werden, verwandelt sich an der Luft in Benzoësäurehydrat ($C_{14} H_6 O_2 + 2 O = C_{14} H_5 O_3 + HO$). (S. d. Art. Amygdalin und unter den Radicalen: Benzoyl).

Zimmtöl, $C_{18} H_8 O_2$, aus der Zimmtrinde von *Laurus cinnamomum*, ist gelb, kommt in verschiedenen Sorten vor, bildet mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung ein Salz; an der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffabsorption in Zimmtsäure. Vergl. Cinnamyl.

Oel von *Spiraea ulmaria*, aus deren Blüthen, gelb, schwerer als Wasser, besteht aus zwei Körpern, wovon der eine sich mit Basen verbindet. (S. d. Art. Salicyl [salicylige Säure]).

Senföl, $C_8 H_5 N S_2$, ist nicht fertig gebildet in den Senfsamen, sondern wird erst bei der Destillation derselben mit Wasser gebildet; es ist klar, farblos, spec. Gew. = 1,015, siedet bei 148°; zieht auf der Haut Blasen, verbindet sich mit Ammoniak zu einem krystallisirbaren Körper, dem *Thiosinamin*, welches alle Eigenschaften einer Pflanzenbasis hat.

Das *Thiosinamin*, $C_8 H_8 N_2 S_2$ oder $H_3 N + C_8 H_5 N S_2$, vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz = $Pt Cl_2 + C_8 H_8 N_2 S_2 . H Cl$, und mit Quecksilberchlorid $2 Hg Cl + C_8 H_8 N_2 S_2$. Wird diese schwefelhaltige Basis mit Bleioxydhydrat und Wasser gekocht, so erhält man *Sinamin* = $C_8 H_6 N_2$ ($2 PbO + C_8 H_8 N_2 S_2 = 2 PbS + 2 HO + C_8 H_6 N_2$); schwer krystallisirbar, durchsichtig, verwitternd, schmelzbar, bei + 200° verliert es Ammoniak und hinterlässt eine harzähnliche, gelbe Masse; mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid verbindet es sich und zersetzt als starke Salzbasis Ammoniaksalze.

Wird dem reinen Senföl durch Bleioxyd der Schwefel entzogen, so entsteht eine andre Salzbasis, das *Sinapolin*, $C_{14} H_{12} N_2 O_2$ ($C_{16} H_{10} N_2 S_4 + 2 HO + 3 PbO = PbO . CO_2 + 2 PbS + (CS_2 + C_{14} H_{12} N_2 O_2)$; krystallisirbar, schmilzt bei + 100°, und erstarrt wieder krystallinisch; die Lösung in siedendem Wasser reagirt alkalisch, wird zum Theil unzersetzt sublimirt, bildet mit Essigsäure und Schwefelsäure lösliche Salze, wird durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt.

Durch Kalihydrat wird das Senföl zersetzt in Kohlensäure, Ammoniak, einen ölartigen, schwefel- und sauerstoffhaltigen Körper

$= C_{28} H_{25} N_3 S_4 O_4$ und in die Kaliumverbindung einer eigenthümlichen Säure $= C_8 H_5 N S_2 + HS + KS$.

Meerrettigöl, $C_8 H_5 N S_2$, ist im reinen Zustande farblos, spec. Gewicht 1,01, ist wohl identisch mit Senföl, giebt auch mit Ammoniak denselben Körper.

Knoblauchöl, durch Destillation zerstampfter Zwiebeln aus *Allium sativum* erhalten, ist eine dunkelbraungelbe, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruche, siedet bei + 150°, zersetzt sich aber dabei vollständig.

Mit Wasser rectificirt ist das Oel blassgelb, leichter als Wasser und wird beim Sieden nicht zersetzt; giebt, mit rauchender Salpetersäure behandelt, Schwefelsäure und Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe auf; nach Absorption von Chlorgas bildet es eine tief indigblaue Lösung, die an der Luft allmählig durch Verdünnung mit Wasser sogleich verschwindet; es besteht hauptsächlich aus Schwefelallyl, $C_6 H_5 S$, und etwas Allyloxyd, $C_6 H_5 O$, und einem höheren Sulphid; mit Platinchlorid bildet es eine in Wasser unlösliche Verbindung, $Pt Cl_2 . C_6 H_5 Cl + 3 Pt S_2 . C_6 H_5 S$, die, mit Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht, sich in $Pt S_2 . C_6 H_5 S$ verwandelt; mit Quecksilberchlorid bildet sich eine analoge Verbindung $=$ $2 (Hg Cl) + C_6 H_5 Cl + 2 (Hg S) + C_6 H_5 S$. Durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich neben Fällung von Schwefelsilber eine krystallisirbare Verbindung, $Ag O . C_6 H_5 O . N O_5$; durch Salzsäure zersetzt und mit Ammoniak behandelt, bildet sich ein Oel von eigenthümlichem Geruche, Allyloxyd, $C_6 H_5 O$.

Steinöl, *Naphtha, Petroleum*, findet sich an mehrern Orten der Erde (Persien und Ostindien), quillt daselbst theils von selbst hervor, theils gräbt man Brunnen, in denen es sich allmählig ansammelt; man kann es auch durch trockne Destillation mancher Steinkohlen erhalten; die persische Naphtha ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. $= 0{,}753$, siedet bei 71°, färbt sich dunkel und siedet dann erst bei höherer Temperatur; das gewöhnliche Steinöl enthält harzige Substanzen aufgelöst, ist von röthlichgelber Farbe, spec. Gew. $= 0{,}753$, siedet bei 71°, färbt sich dunkel und siedet dann erst bei höherer Temperatur; das gewöhnliche Steinöl enthält harzige Substanzen aufgelöst, ist von röthlichgelber Farbe, spec. Gew. $= 0{,}836$; bei wiederholter Rectification mit Wasser nimmt sein spec. Gew. ab, der Siedepunkt steigt dagegen: es ist dem ölbildenden Gase polymer.

Campher, $C_{10}H_8O$, findet sich in mehrern Bäumen, den Geschlechtern *Laurus* und *Dryobalanops* angehörend, durch die ganze Pflanze verbreitet; man gewinnt ihn aus dem Holze jener Bäume durch Destillation mit Wasser in eisernen oder kupfernen Gefässen; der Campher setzt sich an dem im Helme befindlichen Reisstroh fest; dieser *rohe Campher* wird *raffinirt*, indem man ihn in niedrigen gläsernen Kolben mit etwas Kalk versetzt und von Neuem sublimirt.

Weisse, feste, durchscheinende Masse von körnigem Gefüge, in Oktaëdern krystallisirbar, sehr zähe, nur nach dem Benetzen mit Weingeist pulverisirbar, von erwärmend bitterlichem Geschmacke, spec. Gew. = 0,985, schmilzt bei 178°, kocht bei 204° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung; er löst sich in kochendem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, absorbirt Salzsäuregas und zerfliesst, verbindet sich mit Schwefel, Phosphor und Jod; von concentrirten Mineralsäuren wird er ohne Zersetzung aufgelöst, durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen; ätzende Alkalien lösen ihn nicht auf.

Werden Campherdämpfe über erhitztes Kali und Kalk geleitet, so werden die Dämpfe vollkommen absorbirt, und es hat sich eine neue Säure gebildet: *Campholsäure*, $C_{20}H_{17}O_3 + HO$; sie ist krystallisirbar, ohne Zersetzung zu verflüchtigen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, röthet Lackmus schwach.

Wird Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so bildet sich *Campholen*, $C_{18}H_{17}$, ein farbloses Oel, welches bei 135° siedet.

Harze.

Die Harze, ***Resinae***, gehören grösstentheils dem Pflanzenreiche an; doch finden sich auch einige in animalischen Körpern; die fossil gefundenen Harze haben ihren Ursprung wahrscheinlich in der Zersetzung untergegangener Pflanzen.

Sie fliessen zum Theil freiwillig aus der Rinde der Bäume, theils durch künstlich gemachte Einschnitte hervor, meist verbunden mit ätherischem Oel, das aber oft an der Luft sich noch in Harz verwandelt; aus vielen Pflanzen erhält man sie durch Ausziehen mit Alkohol; aus den alkoholischen Lösungen scheidet man sie durch Zusatz von Wasser aus, trocknet und schmilzt sie.

Die verschiedenen Harze haben folgende Eigenschaften mit einander gemein: sie sind fest, meist amorph, nur selten krystallisirbar, meist spröd, wenigstens in der Kälte pulverisirbar, spec. Gew. zwischen 0,93 und 1,20, leiten Electricität nicht, werden durch Reiben stark negativ electrisch, sind farblos, gelb, braun, grün, etwas durchscheinend, in reinem Zustande ohne Geruch und Geschmack; oft enthalten sie noch viel ätherisches Oel und bilden dann zähe, dicke Flüssigkeiten, oder weiche, honigähnliche Massen, *Balsame* oder *Weichharze*. Die reinen Harze schmelzen bei mässiger Wärme, werden aber bei höherer Temperatur zersetzt, indem sie Kohlensäure, brennbare saure Dämpfe und ein wenig glänzende Kohle liefern. An der Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit heller rusender Flamme. In Wasser sind sie unlöslich, obgleich einige von ihnen damit Hydrate bilden können; leicht lösen sie sich auf in Alkohol, flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff; nur einige sind in Aether löslich. Die Auflösungen der meisten Harze in Alkohol röthen Lackmus; durch Zusatz von Wasser werden diese Lösungen milchig trübe; der weiche, knetbare Niederschlag wird nach dem Trocknen hart.

Leicht lassen sich die Harze mit Schwefel, Phosphor und Fetten zusammenschmelzen; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte aufgelöst, in der Wärme aber zersetzt.

Die meisten Harze verbinden sich, ohne, wie die Fette, eine Zersetzung zu erleiden, mit Alkalien, und bilden mit ihnen in Wasser lösliche Salze, von denen sie auf andre Basen durch Wahlverwandtschaft übergetragen werden können; die harzsauren Erden und Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, aber grossentheils löslich in Alkohol und flüchtigen Oelen.

So wie die Fette und die ätherischen Oele meist aus mehrern einander ähnlichen Substanzen bestehen, so auch die Harze, wie sie zunächst aus dem Pflanzenreiche erhalten werden. Diese Harze unterscheiden sich meist durch den Grad ihrer Acidität; ja es giebt deren auch, die völlig indifferent sind.

Unverdorben hat die Harze nach ihrer verschiedenen Neigung, sich mit Basen zu verbinden, in 4 Classen eingetheilt:

a) *stark electronegative* Harze, d. h. solche, welche in Ammoniak gelöst, selbst beim Abdampfen nicht alles Ammoniak verlieren;

b) *mässig electronegative*, die in Ammoniak sich zwar auflösen, jedoch beim Eindampfen dasselbe wieder abgeben und noch im Stande sind, die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien auszutreiben;

c) *schwach electronegative*, die sich weder in Ammoniak noch in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron auflösen, wohl aber in fixen ätzenden Alkalien; ihre alkoholischen Lösungen röthen nur beim Erwärmen Lackmus;

d) *indifferente* Harze, d. h. solche, die sich nicht mit Alkalien verbinden, und ohne alle Reaction auf Lackmus sind.

Alle Harze bestehen aus viel Kohlenstoff und Wasserstoff, und nur wenig Sauerstoff, nie enthalten sie Stickstoff oder andre Elemente.

Flüssige Harze. Balsame.

Terpenthin von verschiedenen Species der Genera *Pinus* und *Pistacea;* hornartige, graugelbliche Masse, besteht aus einem flüchtigen Oele und drei Harzen, einem krystallisirbaren und einem nicht krystallisirbaren sauren Harze, die einander isomer sind, und einem indifferenten Harze.

Weisses Fichtenharz, *Galipot*, ist das an Fichten und Tannen aus dem ausgeflossenen Terpenthin entstandene Harz. Das Harz, welches bei der Destillation des Terpenthins mit Wasser zurückbleibt, nennt man *Colophonium*.

Copaivabalsam, von mehrern Arten des Geschlechts *Copaifera*, ist blassgelb, ziemlich flüssig, löst grosse Mengen Talkerde auf und wird von Aetzammoniak aufgelöst, woraus sich allmählig Krystalle ohne Ammoniak absetzen.

Er enthält ein sauerstofffreies, mit Salzsäure verbindbares flüchtiges Oel, ein gelbes, in achtseitigen Prismen krystallisirendes Harz von mässig electronegativen Eigenschaften, $C_{45} H_{35} O_4$, und ein gelblich braunes, salbenartiges, indifferentes Harz.

Meccabalsam, *Opobalsamum* von *Amyris gyleadense*, ist frisch weisslich trüb, wird später durchsichtig, gelb und mehr consistent; in Alkohol nicht vollständig löslich.

Er enthält ein flüchtiges Oel, ein hartes, schwach electronegatives und weiches, braunes indifferentes Harz.

Perubalsam, von *Myroxylon peruiferum*, dunkel rothbraune, ölartige Flüssigkeit, welche an der Luft sich nicht verdickt und erhärtet.

Dieser Balsam enthält ein aus 2 Stoffen bestehendes Harz, Zimmtsäure und einen öligen Körper, *Cinnameïn* genannt.

Das *Cinnameïn*, $C_{14} H_7 O_2$, bleibt bei der Fällung der alkoholischen Perubalsamlösung durch spirituöse Kalilösung aufgelöst; aus der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit wird es durch Wasser gefällt; es ist flüssig, fast geruchlos, schmeckt scharf, schwerer als Wasser, zersetzt sich theilweise beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, entzündlich; durch Schwefelsäure wird es in einen harzartigen Körper verwandelt; mit Salpetersäure so wie mit Bleihyperoxyd behandelt, bildet es viel Bittermandelöl. Wird Cinnameïn in der Kälte mit Kalihydrat behandelt, so bildet sich eine feste, seifenartige Masse, welche aus *zimmtsaurem* und *myroxylinsaurem Kali*, *zimmtsaurem Aethyloxyd* und *Peruvin* besteht. Das *Peruvin*, $C_{18} H_{13} O_2$, ist ölartig, destillirbar, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Die *Myroxylinsäure*, $C_{15} H_6 O_3 + HO$, krystallisirt in blumenkohlähnlichen Gruppen, schmilzt bei + 105°, sublimirt zwischen + 120° und + 150°, löslicher in Wasser als Benzoësäure, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aus der Lösung des Cinnameïns in Alkohol schiesst beim Abkühlen unter 0° das Metacinnameïn an, welches zur Zimmtsäure sich wie Bittermandelöl zur Benzoësäure verhält $= C_{18} H_8 O_2$; es ist leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, neutral.

Tolubalsam aus *Toluifera Balsamum*, ist anfangs dünnflüssig, hellgelb, nach Citronen und Jasmin riechend, färbt sich allmählig rothgelb, wird dickflüssig und erhärtet endlich zu einer pulverisirbaren Masse. Er enthält eine geringe Menge flüchtiges Oel, Cinnameïn und Benzoësäure mit etwas Zimmtsäure.

Das flüchtige Oel, Tolen, $C_{24} H_{18}$, durch Destillation mit Wasser und Kalihydrat erhalten, siedet bei + 170°, löst sich weit leichter als andre Oele in Wasser.

Flüssiger Storax, theils von *Liquidambar styraciflua*, theils von *Altingia excelsa*; der aus jenem Baume gewonnene ist rothbraun, dicklich, trocknet nie, enthält flüchtiges Oel, Harze und Zimmtsäure.

Das flüchtige Oel des Storax, Styrol, $C_{12} H_5$ (?), durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natron erhalten, ist wasserklar, in Alkohol und Aether löslich, verwandelt sich an der Luft in einen gallertartigen, zähen, nicht flüchtigen Körper, *Styroloxyd*. Löst man das von Styrol und Zimmtsäure gereinigte Harz in Alkohol, und lässt die filtrirte Flüssigkeit stehen, so setzt sich *Styracin*, $C_{24} H_{11} O_2$, in krystallinischen Körnern ab; farb-

los, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 50 °, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Harte Harze.

Fichtenharz enthält die beim Terpenthin angeführten zwei Harze.

Copal, von *Rhus copalinum* und *Elaeocarpus copaliferus*, kommt theils in kleinen, theils in grossen, blassgelblichen, harten Massen vor, welche die Durchsichtigkeit und den Glanz des Glases haben; löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether.

Es enthält 5 Harze, nämlich 2 mässig electronegative, von denen das eine in Weingeist löslich, *Alphaharz*, $C_{40} H_{31} O_5$, das andre unlöslich ist, *Betaharz*, $C_{40} H_{31} O_5$, 2 schwach electronegative, pulverförmige, nicht ohne Zersetzung schmelzbare Harze, *Gammaharz*, $C_{40} H_{31} O_3$, und *Deltaharz*, und ein indifferentes Harz, *Epsilonharz*, $C_{40} H_{31} O_3$; die drei letztern Harze sind in absolutem Alkohol unlöslich.

Gummilack, wird zu Assam in Ostindien von den Zweigen mehrerer Bäume und Sträucher (*Ficus*, *Zizyphus*, *Mimosa*, *Rhamnus*) gesammelt. Er entsteht, indem eine Art Schildlaus, *Coccus Laccae*, Einstiche in die jungen Zweige macht; in die ausfliessende, schleimige Flüssigkeit hüllen sich die Thierchen mit ihrer Brut ein; später durchbohren diese Insecten die äussere Hülle und hinterlassen nun die an den Zweigen noch haftende Harzmasse, die, mit den holzigen Theilen gesammelt, *Stocklack* genannt wird. Die von den Zweigen abgenommenen und von dem Pigment durch Behandlung mit kohlensaurem Natron befreiten Stücke heissen *Körnerlack*. Letztern erwärmt man in leinenen Säcken, presst ihn durch, und drückt ihn zwischen Pisangblättern zu dünnern oder dickern Tafeln aus, *Schellack* oder *Tafellack*, derselbe ist gelbbraun oder braunroth, hart, glänzend, durchscheinend. Man bleicht ihn, indem man seine Auflösung in Aetzkali durch Salzsäure zersetzt und dann Chlor hindurchleitet, oder jene Lösung in Chlorkalklösung schüttet und durch Salzsäure das Harz niederschlägt.

Der Gummilack enthält ausser Farbstoff, Extractivstoff und Fett, fünf harzartige Körper, nämlich nur in Alkohol und Aether lösliches, mässig electronegatives Harz, ein in Aether, nicht in Alkohol lösliches, mit Alkalien und alkalischen Erden leicht verbindbares Harz, ein stark electronegatives, in Nadeln krystalli-

sirbares, ein nicht krystallisirbares, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches, nicht in Steinöl auflösbares, mässig negatives Harz, einen nur in heissem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich wieder ausscheidenden, harzähnlichen Körper und einen in Alkohol völlig unlöslichen Körper, *Lackstoff*.

Guajakharz, von *Guajacum officinale*, grosse, grünlichbraune, durchscheinende Stücke, leicht zerreiblich, riecht beim Erhitzen aromatisch; sein weisses Pulver absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird grün, von Chlor wird es blau und braun gefärbt; durch Ammoniak wird die Färbung in eine grüne verwandelt; die alkoholische Lösung des Guajakharzes färbt viele Pflanzenstoffe und frische Milch blau.

Es enthält ein in Ammoniak schwer lösliches, mässig electronegatives Harz, dem es seine hauptsächlichsten Eigenschaften verdankt, und in geringer Menge ein in Ammoniak sehr leicht lösliches.

Elemie, von *Amyris elemifera* und *ceylonica*, zähe gelbe Stücken von aromatischem Geruch.

Es enthält ätherisches Oel, bittern Extractivstoff, ein krystallisirbares, nur in kochendem Alkohol lösliches, indifferentes Harz, $C_{40} H_{33} O$, und ein durchsichtiges, Lackmus röthendes.

Drachenblut, aus den Samen und Zweigen von *Pterocarpus draco* und *santalinus*, von *Dracaena draco* und aus den Früchten von *Calamus Rotang;* dunkelrothbraune Stücken, pulverisirt hochroth, wird von Alkohol, Aether, Oelen und Alkalien leicht aufgelöst, und zwar mit rother Farbe.

Es enthält ein rothes Harz, fettes Oel, oxalsauren und phosphorsauren Kalk und etwas Benzoësäure. Ueber die Destillationsproducte des Drachenbluts s. unten „*Dracyl*“.

Mastix, von *Pistacia lentiscus*, gelblich, durchscheinend, spröd, von bitterm Geschmack, zwischen den Zähnen erweichend, auf glühenden Kohlen einen angenehmen Geruch verbreitend.

Es enthält ein in Weingeist, und ein nur in absolutem Alkohol lösliches Harz.

Dammar, Katzenaugenharz, von *Agathis loranthifolia*, gelblich, durchsichtig, spröd, geruch- und geschmacklos.

Es enthält eine Spur flüchtigen Oels und zwei indifferente Harze, von denen das eine, *Dammarsäure*, $C_{40} H_{31} O_7$, sich in Alkohol löst, das andre schwer, *Dammaran*, $C_{40} H_{31} O_7$.

Sandarach, von *Thuia articulata* und *Juniperus*

communis, blassgelb, durchscheinend, spröd, von schwach aromatischem Geruche.

Es enthält drei Harze, von denen das eine, mässig electronegativ, dem nicht krystallisirbaren Harze des Terpenthins ähnlich ist, das andre gelb, in Alkohol, Aether und Alkalien und das dritte in 90% starkem Alkohol löslich ist.

Anime, von *Hymenaea Courbaril*, schmutzig gelblich von schwachem Geruch.

Es enthält eine geringe Menge flüchtigen Oels, ein in kaltem Alkohol lösliches Harz und eine in kochendem Alkohol lösliche, krystallisirbare und sublimirbare Substanz.

Jalappenharz aus *Rad. Jalappae.* Je nach dem Ursprunge der Wurzel sind auch die darin enthaltenen Harze verschieden, wiewohl sie einander darin gleichen, dass sie sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön carminrother Farbe allmählig lösen und nach einiger Zeit ein braunes schmieriges Harz absetzen.

Das Harz aus *Ipomoea Schiedeniana*, Rhodeoretin, *Jalappin*, $C_{42} H_{35} O_{20}$, durchsichtige, farblose Masse, zerrieben ein weisses Pulver, schmilzt bei + 150°, in Aether unlöslich; die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer; in Alkalien löslich, verliert das Ammoniak beim Kochen nicht, mit Baryt und Kalk giebt es lösliche Salze. Wird dieses Harz an Basen gebunden, so verwandelt es sich in einen andern Körper, der besonders durch den bittern Geschmack sich von jenem unterscheidet, *Hydrorhodeoretin*, $C_{42} H_{36} O_{21}$. Bei Behandlung dieses Harzes mit Säuren bildet sich ein öliger, dunkelbrauner flüchtiger Körper, *Rhodeoretinol*, $C_{30} H_{23} O_5$.

Das Harz aus *Ipomoea orizabensis*, Pararhodeoretin, $C_{42} H_{34} O_{18}$, ist weiss, sehr brüchig, geruch- und geschmacklos, in Alkohol und Aether löslich.

Benzoë, von *Styrax benzoin;* grosse, aus weissen und gelblichbraunen Körnern bestehende Klumpen, glänzend, hart, von Vanillegeruch, leicht schmelzbar.

Es enthält 14% Benzoësäure, ätherisches Oel, vier schwach electronegative Harze (= 80%) und Unreinigkeiten.

Das Alphaharz der Benzoë ist = $C_{70} H_{42} O_{14}$, das Betaharz = $C_{40} H_{22} O_9$, das Gammaharz = $C_{30} H_{20} O_5$. Das Alphaharz ist also = der Summe der beiden letzten Harze zusammengesetzt.

Bei der trocknen Destillation liefert das Benzoëharz Benzoësäure, ölbildendes Gas und eine ölige Materie, Phenyloxyd, $C_{12} H_6 O_2$.

Bernstein, *Succinum*, findet sich vorzüglich in Braunkohlenflötzen und Mergel, im aufgeschwemmten Land, wird

am häufigsten von der Ostsee an der preussischen Küste ausgeworfen; Spuren seines vegetabilischen Ursprungs sind aus den Pflanzenresten, Insecten und Wassertropfen zu entnehmen, die man in ihm gefunden hat; er ist hellgelb bis dunkelbraun, durchsichtig und weisslich undurchsichtig, polirbar, beim Erwärmen und Stossen angenehm riechend; erweicht bei 115°, schmilzt über 270°, und verbrennt entzündet mit heller Flamme und angenehmem Geruch; giebt bei der trocknen Destillation Essigsäure, Bernsteinsäure und brenzliches Oel *(Bernsteinspiritus)*, und hinterlässt, wenn die Destillation nach dem Uebergange alles flüchtigen Oels unterbrochen wird, ein dunkelbraunes Harz, *Bernsteinkolophonium;* setzt man die Destillation fort, so entsteht ein gelbes Sublimat *(Bernsteinkampher)*, und zurück bleibt Kohle.

Der Bernstein besteht aus zwei in Alkohol, Aether und Alkalien löslichen Harzen, von denen das eine sich nur in kochendem Alkohol löst, etwas ätherischem Oel und Bernsteinsäure; hauptsächlich aber aus einem bituminösen Stoff, der sich weder in Aether, noch Alkohol, noch Oelen, noch ätzenden Alkalien auflöst.

Asphalt, *Erdpech, Judenpech*, schwimmt auf dem todten Meere, findet sich auch im aufgeschwemmten Land, und mit Steinöl dem Sande eingemengt *(Bergtheer);* schwarz, undurchsichtig, glänzend.

Dieser Körper enthält ein in Alkohol und ein nur in Aether lösliches Harz; diese Harze sind in Aetzkali, nicht in kohlensaurem Kali löslich.

Schleimharze. Milchsäfte der Pflanzen.

Diese meist in der Medicin unter dem Namen: *Gummi resina* angewandten Körper fliessen in Folge von Einschnitten aus vielen Pflanzen als dicke Flüssigkeiten aus, die an der Luft zu gelben, graulichen und bräunlichen Massen eintrocknen; sie enthalten ausser Harz und Gummi oft fette und flüchtige Oele, Extractivstoffe, Bitterstoffe, Caoutchouk, Alkaloide und Pflanzensäuren. Vermöge ihres Gummigehalts geben sie mit Wasser trübe, milchige Flüssigkeiten, *Emulsionen*, indem die harzigen Theilchen durch die schleimigen schwebend erhalten werden; Alkohol zieht daraus nur das Harz und ätherische Oel aus, Essigsäure löst die meisten vollständig

Ammoniakgummi, von *Dorema armeniacum*, gelbe und röthliche oder milchweisse Stückchen oder braune in Kuchen geformte Massen, undurchsichtig, von widrigem Geruch, scharfem Geschmack, leicht schmelzbar, in der Kälte pulverisirbar.

Es enthält 2 Harze, von denen nur eines in Aether löslich ist, Gummi und Pflanzenschleim nebst etwas flüchtigem Oel.

Stinkasant, *Asa foetida*, von der Wurzel der *Ferula asa foetida;* gelbe, rothe und braune, in Klumpen zusammengebackene Körner, in der Hand erweichend, in der Kälte pulverisirbar, riecht dem Knoblauch nicht unähnlich, schmeckt bitterlich scharf.

Der Stinkasant enthält ein flüchtiges Oel, zwei durch Aether trennbare Harze, Gummi, Pflanzenschleim, äpfelsaure und andre Kalksalze.

Euphorbium, von mehrern afrikanischen Euphorbien, schmutzig gelbe oder bräunliche Stücken, undurchsichtig, zerreiblich, ohne Geruch, anfangs ohne Geschmack, später von äusserst brennendem Geschmack, erregt in der Mundhöhle heftige Entzündung.

Es enthält ein flüchtiges Oel, Wachs und drei Harze, unter denen das krystallisirbare = $C_{56} H_{36} O_4$ zusammengesetzt ist.

Galbanum, von *Galbanum officinale*, röthlich gelbe, innerlich weisse Stücken, halbdurchscheinend, von unangenehmem Geruch und Geschmack.

Es enthält ein flüchtiges Oel, Gummi und Harz.

Gummigutt, von mehrern Pflanzen, vorzüglich von *Cambogia gutta* und *Stalagmites cambogioides*, in Kuchen oder cylindrischen Stücken, äusserlich braungelb, innerlich gelbröthlich, von glänzendem Bruch, undurchsichtig, zerreiblich, geruchlos, beim Kosten erst hintennach etwas kratzend; mit Wasser giebt es eine gelbe Emulsion.

Es besteht hauptsächlich aus gelbem Harz und Gummi.

Myrrhe, von *Amyris Kataf*, rothbraune Stückchen, durchscheinend und undurchsichtig, von fettglänzendem Bruche, zum Theil ist sie weich und zähe, von eigenthümlich aromatischem Geruche und Geschmacke, giebt mit Wasser eine gelbliche Emulsion.

Sie enthält zwei Harze, flüchtiges Oel, Gummi und Pflanzenschleim.

Weihrauch, *Olibanum*, von *Juniperus lycia* und *thurifera* und *Boswellia serrata*, blassgelbliche, mit weissem Staub bedeckte Stücke, durchscheinend, spröd, von

aromatischem Geruch und Geschmack; durch Aufstreuen auf glühende Kohlen verbreitet es einen angenehmen Geruch.

Er enthält ein rothes Harz, ein flüchtiges Oel und Gummi.

Scammonium, von *Convolvulus Scammonia*, graue, schwammige Stücken, geruchlos, von bitterm Nachgeschmacke.

Es enthält viel Harz, wenig Gummi und eine grosse Menge unlöslicher Pflanzentheile.

Caoutchouk. $C_8 H_7$.

Das Caoutchouk oder Federharz findet sich im Milchsafte vieler Gewächse, z. B. *Papaver somniferum*, *Lactuca sativa*, *Cichorium Intybus*, vorzüglich aber in *Siphonia elastica*, *Urceola elastica*, *Ficus indica* und *Artocarpus incisa;* aus den letztgenannten Pflanzen wird es durch Einschnitte bis aufs Holz gewonnen; der ausfliessende Saft ist gelblich, klebrig; er enthält ausser dem Caoutchouk noch etwas Eiweiss, eine bittre, stickstoffreiche Materie, einen in Alkohol unlöslichen Extractivstoff und über die Hälfte seines Gewichts Wasser; durch Erhitzen sowohl als durch einen Zusatz von Alkohol gerinnt der Saft augenblicklich, bei ruhigem Stehen sammelt sich das Caoutchouk auf seiner Oberfläche an, und kann durch Schütteln und Durchkneten mit Wasser gereinigt werden.

Gewöhnlich streicht man aber den ausgeflossenen Milchsaft auf Thonformen in verschiedener Dicke, trocknet die einzelnen aufgestrichenen Schichten über offnem Feuer, durch dessen Rauch sie geschwärzt werden; je nach der angewendeten Thonform kommt daher das Caoutchouk in verschiedenen Gestalten vor, in Flaschen, Schuhen u. s. w.; auf Bretter gestrichen und ebenso getrocknet, erhält man es in dicken Platten, *Gummispeck*.

Das reine Caoutchouk ist in dünnen Lagen weiss, durchscheinend, ohne Geschmack, von schwachem Geruch, ausserordentlich elastisch, wird in der Kälte zwar hart und steif, aber nie spröd; frische Schnittflächen weichen Caoutchouks haften luftdicht auf einander; es wird durch Reiben negativ electrisch, leitet Electricität sehr schlecht; der Gummispeck enthält noch 12% Wasser, von welchem er im Vacuo durch Schwefelsäure befreit werden kann. In warmem Wasser erweicht es, quillt etwas auf, und wird dadurch löslicher in seinen Lösungsmitteln; beim Trocknen geht es in seinen frü-

hern Zustand zurück; in Alkohol ist es unlöslich. In alkoholfreiem Aether und in Steinöl quillt es um sein 30- bis 60faches Volumen auf; es löst sich ziemlich gut in rectificirtem Terpenthin-, Sassafras-, Rosmarin- und Copaivabalsamöl auf, am besten im Oel aus Steinkohlentheer, dem von condensirtem Leuchtgase und in dem durch trockne Destillation des Caoutchouks erhaltenen, rectificirtem Oel; aus der Lösung der letzteren Fluida erhält es nach dem Abdampfen seine frühere Elasticität wieder.

Das Caoutchouk schmilzt bei 125° und bildet dann eine theerartige, schmierige, äusserst zähe Masse, die fast gar nicht wieder fest wird; erst bei weit höherer Temperatur zersetzt es sich und verbrennt an der Luft mit gelber, rusender Flamme; es lässt sich entzünden, ohne, wie die Fette, vorher durch Schmelzen zersetzt worden zu sein. Bei der trocknen Destillation liefert es insbesondere viel flüchtiges Oel. Das Caoutchouk geht mit keinem Körper eine Verbindung ein und wird nicht einmal von schwefliger Säure, Chlor oder Fluorkiesel zerstört.

Extractivstoffe.

Der Ausdruck Extractivstoff ist eine der vagsten Benennungen in der ganzen Chemie; man belegt damit gewöhnlich alle diejenigen organischen Stoffe, welche durch Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien aus einer vegetabilischen oder thierischen Substanz ausgezogen, keine besondern distinguirenden Merkmale an sich tragen, d. h. welche weder krystallisiren noch krystallisirbare Verbindungen mit andern Körpern eingehen, sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen, endlich ein so unbestimmtes Verhalten zeigen, dass sie selbst, immer andern Körpern sich anhängend, von diesen nie vollkommen getrennt und befreit werden können. Diese Stoffe werden höchst selten farblos erhalten, meist sind sie gelb, roth oder rothbraun, durch Thierkohle (auch durch Fällen von Schwefelblei) werden sie entweder entfärbt, oder selbst von der Kohle aufgenommen; aus ihren Lösungen abgedampft bilden sie meist braune, klebrige Massen von Honigconsistenz, die sie oft selbst unter der Luftpumpe nicht verlieren; völlig ausgetrocknet werden sie oft an der Luft wieder feucht, was wohl meistens von den in ihnen enthaltenen äpfelsauren oder milchsauren Alkalien herrührt; viele röthen Lackmus, indem sie etwas freie Milchsäure oder Aepfelsäure oder andere or-

ganische Säuren enthalten, von denen sie sich nicht trennen lassen, indem sie dem durch Sättigung der Säure gebildeten Salze folgen.

Viele dieser Stoffe sind wohl schon als solche in den Thier- und Pflanzensäften enthalten, die meisten jedoch scheinen sich erst durch Einwirkung der Atmosphäre und der chemischen Behandlung zu bilden; wenigstens ist dies daraus ersichtlich, dass die Bräunung einer organischen Flüssigkeit meist erst an der Luft vor sich geht, und insbesondere durch Abdampfen an der Luft beschleunigt wird, dass sich um so mehr von diesen Stoffen bildet, je unvorsichtiger die Pflanzen- oder Thiersäfte der Luft und höherer Temperatur ausgesetzt wurden; ja man hat mit Bestimmtheit beobachtet, dass viele Extractivstoffe sich erst dadurch bilden, dass Lösungen organischer Substanzen Sauerstoff aus der Luft absorbiren, Wasser bilden und Kohlensäure aus ihren Elementen erzeugend, braune, kohlenstoffreiche Körper liefern, ähnlich denen, die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf organische Substanzen gebildet werden.

Gegen Lösungsmittel und einige Reagentien sich gleich verhaltende Extractivstoffe sind darum noch nicht identisch, daher besondere Namen, wie Speichelstoff, Osmazom, welche man den nur in Wasser löslichen oder in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoffen thierischer Flüssigkeiten beigelegt hat, zu verwerfen sind. Der Name Extractivstoff kann nur insofern eine Geltung haben, als er mit gehöriger Berücksichtigung der Substanz, von welcher der Stoff herrührt, gebraucht wird; ausserdem wird er nur noch mehr Verwirrung in diese noch so unbekannte Region der Chemie bringen.

Mit den Extractivstoffen der Chemiker sind nicht zu verwechseln die Extracte der Officinen, welche durch Eindampfen der Flüssigkeiten gewonnen werden, die man durch Auspressen frischer Pflanzen, durch Aufgiessen von Pflanzentheilen mit heissem Wasser oder längres Kochen mit Wasser oder durch Digestion derselben mit Alkohol erhält.

Die wässrigen Extracte enthalten natürlich alle im Wasser löslichen Theile der extrahirten Pflanze; diese Bestandtheile der Extracte müssen natürlich verschieden sein je nach der Pflanze, von welcher sie herrühren; zugleich wird sich aber bei dem Abdampfen, je nach der Vorsicht, die dabei angewendet wurde, eine grössere oder geringere Menge Extractivstoff gebildet haben und später noch durch Einwirkung der atmosphärischen Luft bilden; die alkoholischen Extracte dagegen werden besonders Harze, Fette, Pflanzenbasen und andere in Alkohol lösliche Theile der

Pflanze enthalten, nebenbei aber mit weniger Extractivstoff versehen sein, da Alkohol der freiwilligen Zersetzung der Substanzen mehr hinderlich ist.

Farbstoffe. *Pigmenta.*

Diese Stoffe, welche sowohl aus dem Thierreiche als dem Pflanzenreiche entlehnt werden, haben durchaus keinen gemeinsamen chemischen Character sie kommen mit einander fast in weiter nichts überein, als in der Eigenschaft, gefärbt zu sein. Viele gehören zu den Extractivstoffen, oder sind zugleich mit solchen Körpern gemengt; einige nähern sich in ihren Eigenschaften mehr den Harzen; nur wenige sind krystallisirbar.

Alle organischen Farben werden durch kürzere oder längere Einwirkung des Lichtes gebleicht; schweflige Säure macht die Farben aller Pigmente verschwinden, zerstört sie aber nicht, indem sie mit den Pigmenten nur farblose Verbindungen eingeht; durch Schwefelsäure und andere Mittel, die schweflige Säure auszutreiben, wird der Farbstoff mit seiner frühern Farbe wieder hergestellt; Chlor bleicht dagegen die Pigmente dauernd, indem es alle zerstört. Manche dieser Stoffe verlieren auch ihre Farbe durch Einwirkung (bis auf 180° bis 200°) erhitzter Luft; stärkere Hitze zerstört und verkohlt die grosse Mehrzahl der Pigmente; einige derselben sind stickstoffhaltig, und liefern daher bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte.

Rücksichtlich ihrer Löslichkeit zeigen die Farbstoffe kein gemeinsames Merkmal, noch lassen sie sich darnach füglich in einzelne Classen abtheilen; viele sind in Wasser löslich, andere in Weingeist und Alkohol; einige auch in Aether; seltner sind die, welche sich in allen 3 Menstruis oder in keinem derselben auflösen. Zuweilen reagiren die extrahirten Farbstoffe sauer, welche Eigenschaft in den wenigsten Fällen dem Pigmente selbst zuzuschreiben ist, meist rührt sie von beigemischten organischen Säuren her. Durch Alkalien werden die Farben der Pigmente meist dunkler, durch Säuren dagegen heller. Mit einigen Basen, namentlich mehreren Erden und Metalloxyden, gehen die Pigmente unlösliche Verbindungen ein, welche immer auch gefärbt sind, deren Farbe aber meist beständiger ist, als die des isolirten Farbstoffs; bestimmte Verhältnisse in diesen Verbindungen sind noch

nicht ermittelt; auch mit gewissen Salzen scheinen sich einige Pigmente zu vereinigen.

Mehrere Farbstoffe haben solche Verwandtschaft zur Thier- oder Pflanzenfaser, dass sie sich aus ihren Lösungen auf dieser niederschlagen und sie färben.

Solche Farbstoffe, die sich unmittelbar mit Schaafwolle, Seide, Baumwolle und Leinen verbinden, hat man in der Färberei *substantive Farben* genannt.

Die meisten Pigmente vereinigen sich nicht chemisch mit der organischen Faser; sondern, um sie zum Behufe ihrer Anwendung im gewöhnlichen Leben auf Zeugen, aus Thier- oder Pflanzenfaser bestehend, zu fixiren, wird ein Bindemittel erfordert, welches sich mit dem Faserstoff sowohl als mit dem Farbsoff zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt. Diese Bindemittel nämlich, gewöhnlich *Beitzen*, *Mordans* genannt, schlagen meist schon an sich den Farbstoff aus seiner Lösung nieder, müssen aber zugleich die Eigenschaft haben, sich mit dem Thier- oder Pflanzenfaserstoff so zu verbinden, dass sie durch Wasser nicht aus demselben ausgewaschen werden können. Es giebt einige Farbstoffe, welche an sich mit dem Beitzmittel keine unlösliche Verbindung eingehen, aber aus ihrer Auflösung durch Verbindung des Beitzmittels mit dem Faserstoff zugleich mit niedergerissen werden und so den letztern dauernd färben.

Solche Farbstoffe, die zur Fixirung auf Zeugen eines Beitzmittels bedürfen, hat man *adjective Farben* genannt.

Als Beitzmittels bedient man sich am allergewöhnlichsten des Alauns, dem man oft essigsaures Bleioxyd oder doppeltweinsaures Kali zusetzt, da sich die essigsaure und weinsaure Thonerde besser mit der Faser zu vereinigen scheint. Auch wendet man als Beitzmittel an: schwefelsaures und essigsaures Eisenoxyd, Zinnchlorür, schwefelsaures Zinnoxydul; selten nur wird salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Kupferoxyd in Gebrauch gezogen. Als Beitze für mehrere Stoffe wendet man auch Aufgüsse gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe an.

Rothe Farbstoffe.

Färberröthe, Krapp, ist die Wurzel von *Rubia tinctorum*; diese Wurzel enthält in den Fasern, im Marke, besonders aber im holzigen Theile viel Farbstoff abgelagert; der beste Krapp, zerstossenes Wurzelholz, kommt aus der Levante in den Handel unter dem Namen *Alizari*.

Der Krapp enthält Holzfaser, freie Aepfelsäure oder Krappsäure, Gummi, Zucker, riechendes Harz, Schleim, Bitterstoff, eine stickstoffhaltige Materie, einige Salze und fünf Farbstoffe: *Krapppurpur*, *Krapproth*, *Krapporange*, *Krappgelb* und *Krappbraun*.

Krapppurpur. Nachdem man den mit Wasser zu einem Brei angerührten Krapp hat gähren lassen, wäscht man ihn sorgfältig mit Wasser aus; kocht ihn darauf mit einer Alaunlösung und filtrirt die rothe Flüssigkeit ab; nach einigen Tagen mischt man die letztere mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch gelbrothe Flocken gefällt werden; diese sind, nachdem man sie erst mit Salzsäure und dann mit Wasser wiederholt ausgekocht hat, in kochendem Alkohol aufzulösen; die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Verdampfen pomeranzengelbe, krystallinische Körner ab, welche beim Erhitzen zu einem zähen braunen Liquidum schmelzen, und bei höherer Temperatur sich zum Theil in rothe Dämpfe verwandeln, die sich zu einem rothen Sublimat condensiren, zum Theil aber auch zersetzt werden; dieser Körper ist nur in heissem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol und Aether mit Orangenfarbe; von verdünnten Säuren wird er im Kochen, so wie auch von Ammoniak mit gelbrothen, von fixen Alkalien mit kirschrother Farbe aufgelöst; von kohlensaurem Kalk wird er aus seinen Lösungen dunkelroth gefällt.

Krapproth wird aus dem Niederschlage, der sich beim Kochen des ausgewaschenen Krapps mit Alaunlösung bildete, durch Auskochen mit Salzsäure, Aussüssen mit Wasser und Auflösen in siedendem Weingeist erhalten. Der Rückstand der spirituösen Lösung wird mit Alaunlösung gekocht, so lange dieselbe sich noch roth färbt, dann der ausgesüsste Rückstand in Aether gelöst und verdunstet.

Bräunlich gelbes, krystallinisches Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, bildet gelbe Dämpfe und sublimirt sich in rothgelben Nadeln; löst sich in heissem Wasser, wenig in kaltem; kochender Alkohol und Aether lösen das Krapproth mit rothgelber Farbe, verdünnte kochende Säuren mit gelber, Ammoniak mit purpurrother, Kalilauge mit blauer auf; durch Kochen mit kohlensaurem Kalk giebt es eine dunkelpurpurrothe Flüssigkeit.

Krapporange. Unzerkleinerte Allizari zieht man mehrmals mit kaltem Wasser aus, filtrirt und mischt die braunen Flüssigkeiten; nach einiger Zeit scheidet sich das Pigment in kleinen schillernden Nadeln und Blättchen aus; diese werden mit Wasser gewaschen, in heissem Weingeist gelöst, und das daraus sich beim

Erkalten abscheidende Pigment so lange mit Weingeist abgespült, bis es sich mit rein gelber Farbe in Schwefelsäure auflöst.

Es ist hochgelb, krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen zu einem braunen Liquidum, verwandelt sich unter Zurücklassung von Kohle in gelbe Dämpfe, die sich zu einer gelbbraunen Masse condensiren; in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren löst es sich beim Kochen mit gelber Farbe auf, sehr leicht in Aether; von Ammoniak wird es mit braunrother, von Kalilauge mit rosenrother Farbe aufgelöst; mit kohlensaurem Kalk verbindet es sich.

Ausser diesen drei in der Färberei angewendeten Pigmenten hat Runge in der Färberröthe noch einen gelben und einen braunen Farbstoff gefunden; der gelbe, *Xanthin*, wird erhalten durch Fällung des kalten wässrigen Aufgusses mit Kalkwasser und Auflösen des Niederschlags in Essigsäure; diese Flüssigkeit wird abgedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, durch Bleizucker gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Dieser Farbstoff sowohl als das Krappbraun, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, kann nicht zum Färben benutzt werden.

Alkanna ist die Wurzel von *Anchusa tinctoria*. Das Pigment wird durch Alkohol oder Aether ausgezogen; es stellt eine harzähnliche, dunkelrothe Masse dar, die in der Wärme erweicht, in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mit karminrother Farbe auflöst; in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit blauer Farbe auf, von Zinnchlorür wird es karminroth, von Bleiessig blau, von Eisenvitriol dunkelviolett, von Alaun purpurfarben, von essigsaurer Thonerde violett gefällt.

Safflor, Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*; um daraus das Pigment zu erhalten, zieht man zuerst die Blätter mit Wasser aus; darauf digerirt man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und schlägt aus der rothen Lösung den Farbstoff, *Carthamin*, durch eine Säure, am besten Weinsäure oder Citronensäure, nieder.

Das dunkelrothe, farbige Pigment ist in Wasser und Säuren unlöslich, nur wenig löslich in Alkohol und Aether; in Alkalien löst es sich auf, und bildet mit Natron Krystallnadeln.

Blauholz, Campechenholz, von *Haematoxylon campechianum*; dieses Holz enthält ausser der Holzfaser, ätherisches Oel, Harz, freie Essigsäure, Alkalisalze und einen

krystallisirbaren Stoff, *Haematoxylin*, welches erst durch den Einfluss der Luft in Verbindung mit Basen, besonders Ammoniak, den eigentlichen Farbstoff bildet.

Das Hämatoxylin, $C_{40} H_{17} O_{15}$, wird aus dem Wasserextracte des Blauholzes mittelst Aether ausgezogen; aus dem mit luft freiem Wasser verdünnten Aetherextracte schiesst nach einiger Zeit das Hämatoxylin in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an; strohgelb, von lakritzenartigem Geschmack, löslicher in heissem, als in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; durch blosse Luft wird es nicht gefärbt, die geringste Spur Ammoniak röthet es, durch Schwefelwasserstoff wird es wieder entfärbt; es enthält im krystallisirten Zustande 3 At. Wasser, wenn es aus heissen Lösungen, 8 At. dagegen, wenn es aus kalten Lösungen ausgeschieden ist; von Säuren wird es mit rother Farbe gelöst, durch längere Einwirkung der Säure wird es verändert; durch Alkalien wird das Hämatoxylin mit anfangs blauer, dann braunrother Farbe gelöst; es reducirt Bleioxyd und Quecksilberoxyd. In Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, die, Sauerstoff absorbirend, immer dunkler roth wird; aus dieser Lösung krystallisirt allmählig in tiefrothen Körnern eine Verbindung von Ammoniak mit *Hämatein*, aus deren Lösung durch Essigsäure letztres ausgeschieden wird. Hämateïn, $C_{20} H_8 O_8$, ist trocken und zusammenhängend, schwarzgrau glänzend, pulverisirt, braunroth; aus heissen wässrigen Lösungen setzt es sich in schwarzgrünen Krusten ab, aus concentrirten Lösungen gelatinirt es und zeigt dann mikroskopische rothe Körner oder Schuppen, beim Erhitzen zersetzt es sich; in Kali löst es sich mit blauer, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Fernambukholz von *Caesalpinia echinata* und Brasilienholz von *Caesalp. Sapan.* Diese Holzarten enthalten ausser dem Faserstoff ein ätherisches Oel von pfefferartigem Geruche, Gerbsäure, Essigsäure, essigsaure und mineralsaure Salze und einen Stoff, *Brasilin*, der durch Oxydation das *Brasileïn* oder den eigentlichen Farbstoff bildet.

Brasilin, $C_{18} H_7 O_6$, farblose, rectanguläre Prismen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, röthet sich an der Luft und verwandelt sich in *Brasileïn*, $C_{18} H_7 O_7$, seidenglänzende, lebhaft rothe Krystalle.

Sandelholz, von *Pterocarpus santalinus.* Den Farbstoff extrahirt man aus diesem Holze durch kochenden Alkohol und Ammoniak; er bildet eine weiche, harzähnliche Masse, von braunrother Farbe; diese ist leicht schmelzbar,

löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien auf. Die essigsaure Lösung schlägt Leimlösung nieder, die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür purpurfarben, durch Bleizucker violett, durch Quecksilberchlorid scharlachroth gefällt.

Orseille wird aus mehrern Flechten, namentlich *Roccella tinctoria*, *Variolaria dealbata* u. m. a. erhalten, findet sich aber nicht schon gebildet darin, sondern wird erst durch Einwirkung von atmosphärischer Luft und von Ammoniak auf dieselben erzeugt. Man lässt nämlich die zermahlenen und mit faulem Urin und Kalk zu einem Brei zerrührten Flechten einige Zeit an der Luft stehen; nach mehrern Tagen ist die Masse lebhaft violett geworden; man bewahrt sie in feuchtem Zustande auf.

Durch Ammoniak lässt sich aus der Orseille das Pigment ausziehen; in Alkohol ist es mit karmoisinrother Farbe löslich, wenig in Wasser, nicht in Aether; in Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird daraus durch Säuren als karminrothes Pulver gefällt; dieses Pigment erzeugt sich aus einer in jenen Flechten enthaltenen gelblichweissen krystallinischen Substanz, von süssem Geschmack (*Orcin* genannt) durch Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff.

Wird Roccella tinctoria wiederholt mit Alkohol bei + 60° ausgezogen, der Rückstand des alkoholischen Extracts mit Wasser ausgekocht, der in letzterem unlösliche Rückstand mit verdünnter Kalilauge digerirt, und diese Lösung mit Salzsäure präcipitirt: so entsteht ein grüngelber Niederschlag, der in Ammoniak gelöst, auf Zusatz von Chlorcalcium roccellsaure Kalkerde und nachher auf Zusatz von Salzsäure *Erythrylin* fallen lässt; dieser Körper, $C_{22} H_{16} O_6$, ist blassgelb, schmilzt bei + 100°, zersetzt sich darüber und ist in Wasser unlöslich, wird aber von Alkalien leicht gelöst.

Die Lösungen des vorerwähnten alkoholischen Extracts in kochendem Wasser scheiden beim Erkalten *Erythrin*, $C_5 H_3 O_2$, in farblosen, schuppigen Krystallen ab, schmilzt bei 100°, zersetzt sich beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird dieser Körper längere Zeit mit heissem Wasser behandelt, so verwandelt er sich in *Amarerythrin*, *Erythrinbitter*, $C_{22} H_{13} O_{14}$, eine braune extractähnliche Masse, in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich. Lässt man eine Lösung dieses Körpers monatelang an der Luft stehen, so bilden sich braune, feine, körnige Krystalle von *Telerythrin*, $C_{22} H_9 O_{18}$. Die Bildung dieser Körper könnte wohl auf folgende

Weise vor sich gehen. *Erythrilin*, $C_{22}H_{16}O_6 - 3H + 3O = Erythrin$, $C_{22}H_{13}O_9 + 5O = Amererythrin$, $C_{22}H_{13}O_{14} - 3H + 5O = Telerythrin$, $C_{22}H_{10}O_{19}$.

Cochenille nennt man die getrockneten Weibchen einer Art von Schildläusen, *Coccus Cacti*, welche von der Nepalpflanze, *Cactus Opuntia*, gesammelt werden. Um aus diesen Thierchen den Farbstoff, *Carminroth*, zu gewinnen, kocht man sie mit wässrigem Alkohol aus, verdampft die Lösung, extrahirt den Rückstand mit kaltem Alkohol, und fällt das Pigment mit Aether.

Das Carminroth besteht aus glänzenden, purpurrothen Körnchen, schmilzt bei 50°, löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, nicht in Aether; durch schweflige Säure wird es nicht gebleicht, durch Gerbstoff, Eiweiss, Leim nicht gefällt, von Säuren hellroth, von Alkalien violett gefärbt; von Thonerdehydrat wird die wässrige Lösung roth, später violett werdend, gefällt, Alaun färbt die Lösung carminroth, salpetersaures Quecksilberoxyd präcipitirt es scharlachroth, Bleizucker violett, Zinnchlorür dunkelroth, salpetersaures Quecksilberoxydul violett.

Den *Carmin* aus der Cochenille darzustellen, giebt es mehrere Verfahrungsarten; die einfachste ist, dass man die gemahlne Cochenille erst für sich kurze Zeit mit Regenwasser kocht, dann mit etwas Alaun versetzt und von Neuem kocht; die durch feine Siebe gegossene Flüssigkeit setzt nach längerm Stehen den Carmin ab.

Der *Carminlack* ist eine Verbindung von Thonerde mit dem Pigment; zu dessen Bereitung digerirt man entweder frisch gefälltes Thonerdehydrat mit einem Cochenilledecoct, oder man kocht die Cochenille mit Alaunlösung und fällt dann durch kohlensaures Kali.

Blutroth, *Haematin*, $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$, findet sich in der Rinde der Blutkörperchen mit Globulin innig gemengt; man erhält es dadurch, dass man die aus dem Blute durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron abgeschiedenen Blutkörperchen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol kocht, und die vom grauweissen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Verdunsten das Pigment ab.

Das Hämatin ist ein schwarzes, beim Trocknen braunroth werdendes Pulver; in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen unlöslich, wird aber von schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Alkohol zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst; in

Wasser ist das salzsaure und schwefelsaure Hämatin unlöslich; von concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt; durch Chlorgas und Wasser wird ihm das Eisen entzogen, und ein weisser unlöslicher Körper ausgeschieden. Enthalten Wasser, Alkohol oder Aether ein Alkali, so lösen sie das Hämatin leicht auf; das Hämatin folgt übrigens den Fetten sehr leicht in ihre Auflösung; mit schwefelsaurem Natron zusammengerieben, löst es sich in verdünntem Alkohol auf, beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen; beim Verbrennen hinterlässt es eine rothe Asche.

Man kann das Hämatin auch *eisenfrei* als rothes Pigment erhalten; lässt man es nämlich einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure stehen und verdünnt mit Wasser, so löst sich unter Wasserstoffentwicklung schwefelsaures Eisenoxydul auf; wiederholt man diese Behandlung, so erhält man *rothes eisenfreies Hämatin*, $C_{44} H_{22} N_3 O_6$.

Gelbe Farbstoffe.

Wau, von *Reseda luteola*, deren Stengel und Blätter das Pigment enthalten. Dieses Pigment, *Luteolin*, bildet gelbe durchscheinende Nadeln, ist sublimirbar, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; von Bleioxyd-, Thonerde- und Kupferoxydsalzen wird es gelb gefällt.

Gelbholz, von *Morus tinctoria*, enthält ein gelbes Pigment, welches aus einer kochenden Lösung in Wasser sich allmählig in krystallinischer Gestalt absetzt; leicht ist es in Alkohol und Aether löslich; Mineralsäuren färben die Lösung heller gelb, Alkalien roth, durch Zinnchlorür wird es gelb, durch Bleizucker orange, durch schwefelsaures Eisenoxyd braun gefällt.

Quercitron ist die gemahlene Rinde von *Quercus nigra* oder *tinctoria;* um den Farbstoff daraus zu erhalten, wird das wässrige Extract vom Gerbstoff durch Hausenblase gereinigt, und die Flüssigkeit eingedampft; kleine blassgelbe Schuppen, in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether; Alkalien färben die Lösungen dieses Pigments dunkler, Zinnchlorür schlägt sie gelbroth, essigsaures Kupferoxyd und Bleioxyd dunkelgelb, schwefelsaures Eisenoxyd olivengrün nieder; Alaunlösung färbt schön gelb, giebt aber keinen Niederschlag.

Purree (*Jaune indien*) kommt als Farbedrogue in aussen dunkelbraunen, auf dem Bruche tief orangegelben, na-

delförmig krystallinischen Stücken vor, leicht zu zerdrücken, Geruch an Castoreum erinnernd; in Wasser und Alkohol wenig löslich; durch Auskochen mit Wasser wird es immer reiner goldgelb; das Wasser zieht einen braunen Körper aus; in Alkalien ist es mit schön gelber Farbe löslich ohne Ammoniakentwicklung; in Säuren mit gelber Farbe löslich, beim Erkalten scheidet sich eine gelbe krystallinische Säure ab.

Die Hauptmasse besteht aus dem Magnesiasalze dieser gelben Säure, Purreesäure, Euxanthinsäure, $C_{40}H_{16}O_{21}$; diese erhält man durch Bildung und Krystallisation des Ammoniaksalzes, welches durch Salzsäure zersetzt wird; seidenglänzende, blass strohgelbe Nadeln, in Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; bildet mit Alkalien lösliche Salze, mit allen andern Basen unlösliche. *Euxanthinsaure Magnesia;* setzt man zu einer Lösung von euxanthinsaurem Ammoniak Chlormagnesium, Salmiak und kohlensaures Ammoniak, so entsteht ein voluminöser, schleimiger, gelber Niederschlag, der im Kochen sich vollständig auflöst; nach kurzer Zeit wird er flockig und orangefarben und zeigt dann unter dem Mikroskop Krystallnadeln, von denen sich beim Kochen in Wasser kaum eine Spur auflöst. Unterwirft man Euxanthinsäure der trocknen Destillation oder behandelt sie mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Alkohol und Salzsäuregas, so erhält man Euxanthon, $C_{13}H_4O_4$; breite, blassgelbe Nadeln, in Aetzammoniak, in Kali und Alkohol mit gelber Farbe löslich, indifferent gegen Säuren und Basen, unzersetzt sublimirbar.

Curcurma ist die Wurzel von *Curcurma longa* und *rotunda;* diese enthält ausser ätherischem Oel, Stärkmehl u. s. w., einen gelben Farbstoff, der sich in Wasser wenig, leicht aber in Alkohol und Aether löst, auch in fetten und ätherischen Oelen; Alkalien lösen es mit brauner, Säuren mit carmoisinrother Farbe auf, von Zinnchlorür wird die alkoholische Lösung röthlich, von Bleizucker braun gefällt.

Saffran, die *Stigmata* von *Crocus sativus*, enthalten 42% eines gelben Pigments, welches in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Oelen löslich ist, durch Schwefelsäure lilas, durch Salpetersäure grün, durch Pflanzensäuren dunkelroth gefärbt, und von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird.

Orleans wird aus den Samen von *Bixa orellana* dadurch erhalten, dass man diese zunächst zerstampft und in Wasser einweicht, die Masse alsdann durch Siebe giesst, um den in Wasser aufgeschlemmten Farbstoff von den Samen zu trennen; hierauf wird die Flüssigkeit eingedampft und der

Rückstand an der Luft möglichst getrocknet; der Orleans bildet alsdann einen rothen, steifen Teig, oder braunrothe, innen rothgelbe Kuchen. Extrahirt man diese Massen mit Alkohol und behandelt das alkoholische Extract mit Aether, so erhält man nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung den Farbstoff als rothbraune, klebrige Masse; in Alkalien löst er sich mit rothbrauner Farbe, von Säuren wird er daraus gelb gefällt; durch concentrirte Schwefelsäure wird er schön indigblau gefärbt, diese Farbe geht aber bald in grün und violett über. Die alkoholischen Lösungen dieses Pigments werden durch Alaun und Bleizucker ziegelroth, durch schwefelsaures Eisenoxyd braun gefällt.

Grüne Farbstoffe.

Saftgrün, *Blasengrün*, wird aus den reifen Beeren von *Rhamnus catharticus* durch mehrtägige Gährung, Versetzen mit Alaun und Pottasche und Abdampfen bereitet, von Säuren wird es roth, von Alkalien gelb gefärbt.

Blattgrün, *Chlorophyll*, $C_{18} H_9 N O_8$, findet sich in den Blättern der meisten Pflanzen; wird das ätherische Extract der Blätter mit Alkohol ausgezogen, der Rückstand des verdunsteten Alkohols in heissem Alkohol gelöst und von dem sich ausscheidenden Wachse abfiltrirt und verdunstet, so bleibt eine dunkelgrüne Masse zurück, aus der concentrirte Salzsäure das reine Chlorophyll auflöst; durch Wasser daraus niedergeschlagen bildet es eine grüne, amorphe Masse, schmilzt nicht bei + 200°, löst sich in Alkohol, Aether, Oelen und Alkalien mit grüner Farbe; durch Wasserstoff in statu nascenti wird es entfärbt, an der Luft stellt sich die grüne Farbe nur unvollkommen wieder her; das im Herbste durch Oxydation rothgewordene Pigment der Blätter wird durch Alkalien wieder grün gefärbt.

Blaue Farbstoffe.

Lackmus wird aus *Lecanora tartarea*, *Roccella tinctoria* und einigen andern Flechten fast wie die Orseille erhalten, nur dass man noch Pottasche, Kreide oder gebrannten Gyps zusetzt, und die Masse dann in kleine Würfel formt; das Pigment ist in Wasser und Alkohol löslich, wird bekanntlich durch Säuren geröthet.

Aus dem Lackmus sind 4 verschiedene, eigenthümliche Stoffe ausgezogen worden: *Erythrolein*, $C_{26} H_{22} O_4$, halbflüssig, car-

moisinroth, unlöslich in Wasser, in Ammoniak mit Purpurfarbe löslich; *Erythrolitmin*, $C_{26} H_{22} O_{12}$, glanzlose, krystallinische, tief rothe Körner, wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether, löst sich in Alkalien mit blauer Farbe auf, jedoch sehr schwer, in Ammoniak gar nicht; *Azolitmin*, $C_{18} H_{10} N O_{10}$, dunkelrothbraunes Pulver, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, mit Alkalien giebt es leicht lösliche blaue Verbindungen; *Spaniolitmin*, $C_{18} H_7 O_{16}$, hellroth, dem Azolitmin sehr ähnlich.

Indigo wird hauptsächlich aus Pflanzen, den Gattungen *Indigofera*, *Isatis* und *Nerium* angehörend, auf folgende Weise bereitet: die in der Blüthe stehenden Pflanzen werden abgeschnitten und in besondern Cysternen mit Wasser übergossen; in der warmen Luft tropischer Klimate geht die Masse sehr bald in eine Gährung über. Die durch diese Gährung gelb gewordene Flüssigkeit wird in eine andere Cysterne abgezapft; in dieser wird die Flüssigkeit mit Schaufeln durchgearbeitet, theils um die Kohlensäure zu entfernen, theils um die Flüssigkeit möglichst mit Sauerstoff in Berührung zu bringen; die Flüssigkeit fängt nun bald an, sich blau zu färben, und setzt blaue Körner und Flocken ab. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, abgepresst und in grössere Stücke oder Kuchen zusammengeknetet und getrocknet.

Der Indigo ist dunkelblau mit einem Stich ins Purpurfarbne, nimmt beim Reiben mit glatten Körpern Kupferglanz an. Er enthält ausser Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Talkerde, *Indigleim* und ungefähr die Hälfte seines Gewichts an Farbstoffen, nämlich *Indigbraun*, *Indigroth* und *Indigblau*.

Um den Indigleim zu erhalten, behandelt man das Indigpulver mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und dampft ab; aus dem Rückstande zieht man den Leim mit Alkohol aus; letztrer hinterlässt ihn beim Verdunsten als gelbe durchscheinende Masse, die in Wasser löslich ist und Stickstoff enthält.

Zur Darstellung des Indigbrauns kocht man den vorher mit Säure behandelten Indigo mit Kalilauge, wodurch das Indigbraun aufgelöst wird; durch Schwefelsäure wird daraus das Indigbraun, mit Schwefelsäure verbunden, gefällt; dieser Niederschlag wird nun mit kohlensaurem Baryt und Wasser digerirt, in welchem es sich auflöst und beim Abdampfen eine schwarzbraune, durchscheinende Masse liefert, die mit Säuren in Wasser schwer lösliche, mit Alkalien lösliche Verbindungen giebt; sie ist stickstoffhaltig.

Kocht man den mit Säure und Alkali behandelten Indigo mehrmals mit Alkohol aus, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die beim Abdampfen das Indigroth als schwarzbraunes Pulver oder glänzenden Firniss hinterlässt; dasselbe löst sich wenig in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, Säuren und Alkalien; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst; aus dieser Lösung nimmt Wolle das Pigment völlig in sich auf und färbt sich gelbbraun; in der Wärme schmilzt es, und entzündet sich an der Luft; bei der trocknen Destillation wird es zum Theil unverändert sublimirt, zum Theil liefert es aber neben andern Zersetzungsproducten ein weisses, krystallinisches Sublimat.

Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, *Indenoxydul*, $C_{16}H_5N + 2O$, bleibt nach der Extraction des Indigroths mit Alkohol ziemlich rein zurück; um es vollkommen rein zu gewinnen, muss es durch Umschütteln mit Kalk und Eisenvitriol reducirt werden; das reducirte Indigblau, welches sich im Kalkwasser auflöst, wird schnell filtrirt; darauf lässt man die gelbe Lösung an der Luft sich wieder allmählig oxydiren, was besonders durch Trennung vom Kalk mittelst Salzsäure befördert wird. Auch kann man reines Indigblau erhalten, wenn man 1 Th. pulverisirten Indigo und 1 Th. Traubenzucker mit einem Gemeng von 1½ Th. einer concentrirten Natronlösung und 40 Th. Alkohol mischt und in einer verschlossenen Flasche stehen lässt; nachdem die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird sie abgegossen; an der Luft scheidet sich das Indigblau nur allmählig und zwar in mikroskopischen Krystallschuppen aus.

Das reine Indigblau zeichnet sich durch seine tiefpurpurblaue Farbe und den kupferfarbnen Strich aus, verwandelt sich bei 290° in einen purpurfarbnen Rauch und sublimirt sich grossentheils unzersetzt in purpurfarbnen Blättchen und platten Prismen, zum Theil wird es verkohlt; es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol; durch Chlor wird es in verschiedene, von Erdmann genauer untersuchte, Producte verwandelt (vergl. unten: „*Zersetzungen durch Chlor*“); von concentrirter, namentlich rauchender Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgelöst; von concentrirter Salpetersäure wird es in Indigosäure und Pikrinsalpetersäure verwandelt.

Das Indigblau wird bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden durch leicht oxydirbare Stoffe sehr schnell reducirt.

Solche Stoffe sind schweflige Säure, phosphorige Säure, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsen. Ebenso leicht wird das Indigblau auch durch gährende, organische Substanzen desoxydirt.

Am besten erhält man den reducirten Indigo durch Schütteln mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser in einer verschlossenen Flasche; man zieht die klare weingelbe Flüssigkeit mit einem Heber in eine andre Flasche ab, setzt etwas Essigsäure oder Schwefelsäure zu, und verpfropft die völlig gefüllte Flasche.

Der *reducirte Indigo*, $C_{16} H_6 NO_2$, *Isatenoxydul*, $C_{16} H_6 N + 2 O$, setzt sich allmählig aus seinen Lösungen in weissen oder weissgrauen Flocken und Krystallschüppchen ab; er ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löst sich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe auf; in ätzenden Alkalien und alkalischen Erden löst er sich auf, wird aber an der Luft sogleich oxydirt; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit Purpurfarbe auf.

Das Indigblau wird von rauchender Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung zu einer dunkelblauen Flüssigkeit aufgelöst, welche an der Luft allmählig an Intensität der Farbe verliert.

Lässt man 15 Th. concentrirte Schwefelsäure auf 1 Th. Indigblau wirken bei 50 bis 60°, so bildet sich *Indigschwefelsäure*, $C_{16} H_4 NO + 2 SO_3$. Lässt man auf 1 Th. Indigblau 8 bis 10 Th. concentrirte Schwefelsäure wirken, so bleibt beim Filtriren auf dem Filter eine purpurrothe Substanz zurück, *Purpurschwefelsäure*, $C_{32} H_{10} N_2 O_4 + 2 SO_3$.

Die Salze dieser beiden Säuren sind von blauer Farbe, das indigblauschwefelsaure Ammoniak ist in Alkohol löslich, das purpurschwefelsaure Salz nicht.

Der Indigpurpur ist dunkelblau, in Wasser etwas löslich.

Um den Indigo auf wollne Zeuge aufzutragen, bereitet man sich entweder durch Reduction desselben eine Lösung oder durch Behandlung mit Schwefelsäure. Im erstern Falle reducirt man entweder durch Eisenvitriol und Kalk (*Vitriolküpe*), oder durch Pottasche, Kalkhydrat und Operment (*Opermentküpe*), oder durch faulenden Harn (*Urinküpe*), endlich auch durch Erhitzen des Indigos mit Waid, Krapp, Pottasche, Kalkhydrat und vielem Wasser bis auf 90° (*warme Küpe*).

Im andern Falle löst man den Indigo in rauchender Schwefelsäure auf und verdünnt sie mit Wasser (*sächsisches Blau*). Wolle nimmt aus dieser Flüssigkeit den sämmtlichen Farbstoff auf; mit Wasser wäscht man daraus den Indigleim aus, löst den Farb-

stoff in kohlensaurem Kali, und fällt daraus durch Schwefelsäure das Indigbraun; die hiervon abfiltrirte blaue Flüssigkeit ertheilt den Zeugen das schönste Blau.

Vom Indigblau ebensowohl als vom reducirten Indigo ist es gelungen höhere Oxydationsstufen darzustellen, nämlich *Indénoxyd* und *Isaténoxyd*.

Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, oder *Indenoxyd*, $C_{16}H_5N + 4O$, wird erhalten, wenn man Indigblau mit einer sehr verdünnten Salpetersäure- oder Chromsäurelösung erhitzt und filtrirt; bei freiwilligem Verdunsten scheidet es sich in dunkelmorgenrothen oder gelbrothen Prismen aus von starkem Glanze, in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem Wasser und Alkohol sehr löslich mit rothgelber Farbe; der Haut ertheilt es einen unangenehmen Geruch, beim Erhitzen wird es zum Theil zersetzt, zum Theil unzersetzt sublimirt, an der Luft verbrennt es mit Flamme; in Wasser und Aether wenig löslich, in Alkohol leicht löslich; mit Chlor verwandelt es sich in Chlorisatin und Bichlorisatin; zu Indigblau hat man es nicht wieder reduciren können.

Durch Behandlung mit Kali in der Hitze wird das Isatin in *Isatinsäure*, $C_{16}H_6NO_5$, verwandelt; auch diese kann von Basen nicht getrennt werden, ohne sich wieder in Isatin zu verwandeln.

Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$, *Isaténoxyd*, $C_{16}H_6N + 4O$, wird durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des Isatins mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhalten; weisse Schuppen, geruch- und geschmacklos, beim Erhitzen braunviolett werdend, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether. Erdmann's *Isatyd* ist *Isaténsesquioxydul*, $C_{16}H_6NO_3$, ein weisses Pulver, welches in siedendem Alkohol sich löst und daraus in Krystallen anschiesst.

Gallenfarbstoff, *Cholepyrrhin*, findet sich in der Galle, zuweilen in besondern Concrementen; aus letzteren erhält man ihn, wenn man sie mit Wasser und Aether auszieht; der Farbstoff bleibt als dunkelbraune, pulverisirbare Masse zurück; in Wasser und Aether ist er unlöslich; Alkohol wird von ihm schwachgelb gefärbt, in ätzenden Alkalien löst er sich mit hellgelber Farbe auf, die an der Luft allmählig grün wird; durch verdünnte Salpetersäure wird dieselbe Lösung anfangs grün, dann blau, violett, roth und endlich wieder gelb gefärbt. Salzsäure fällt diesen Farbstoff aus der alkalischen Lösung grün.

Der in bereits gestandener Galle enthaltene grüne Gallenfarbstoff, *Biliverdin*, ist nach Berzelius völlig identisch mit

dem Chlorophyll; er wird entweder aus der vom Schleim befreiten Galle durch Barythydrat oder durch Digestion mit Zinnoxydulhydrat erhalten; schüttelt man den mit Wasser ausgesüssten hellgrünen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, so bildet sich eine grüne Lösung, aus der Wasser den Farbstoff in grünen Flocken präcipitirt; durch Aether von Fett befreit, ist er grün, leicht pulverisirbar, von bitterm Geschmack, in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, in Aether schwer löslich, in Aetzkali und Ammoniak mit gelbbrauner Farbe löslich; stickstoffhaltig.

Augenschwarz findet sich auf der Choroidea des Auges, von der man es durch Abwaschen erhält; nachdem es mit Essigsäure extrahirt ist, bildet es eine schwarze Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren und concentrirter Essigsäure unlöslich ist; es löst sich in verdünnter Kalilauge, und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt; es ist unschmelzbar, verbrennt entzündet mit lebhafter Flamme, und hinterlässt fast 10% eisenoxydhaltiger Asche, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte.

Indifferente krystallisirbare Stoffe.

Anemonin, $C_{15}H_6O_6$, wird durch Destillation der *Anemone pulsatilla* mit Wasser dargestellt; es bildet nadelförmige Krystalle, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, so wie in Wasser und Aether nur wenig löslich; geht mit Alkalien gelbe, lösliche Verbindungen ein. Durch Säuren wird es zersetzt.

Coffein aus *Coffea arabica*, Theein aus *Thea Bohea* und Guaranin aus *Paullinia sorbilis* sind vollkommen identisch, $C_{16}H_{10}N_4O_4$; man erhält es entweder aus einem Decocte grüner Kaffeebohnen oder grünen oder schwarzen Thees dadurch, dass man dasselbe mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, und dann zu der filtrirten Flüssigkeit noch so lange frischgefälltes Bleioxyd zusetzt, als dieses noch gefärbt wird; das etwa noch in Lösung befindliche Blei wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft; durch Umkrystallisiren wird der Stoff leicht entfärbt.

Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in heissem und in Aether; es löst sich leicht in Säuren, wird aber aus diesen Lösungen nicht durch Alkalien gefällt; beim Erhitzen schmilzt

es und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Digerirt man diesen Stoff mit Baryt, so bildet sich kohlensaurer, ameisensaurer und cyansaurer Baryt.

Wird Theein mit Salpetersäure verdunstet, so hinterlässt es eine gelbe Masse, die durch Ammoniak roth wird (ähnlich der Harnsäure); in Wasser löst sie sich dann mit rother Farbe auf, durch Aetzkali wird sie nicht blau, wie bei der Harnsäure, sondern zerstört.

Piperin, $C_{35}H_{20}NO_6$, bildet farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln, wenig in Wasser, in Alkohol gar nicht löslich, löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe auf.

Peucedanin, C_4H_2O, wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* erhalten, krystallisirt in glänzend weissen Prismen, von scharfem Geschmack, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; von Alkalien, nicht von Säuren, wird es aufgelöst.

Theobromin, $C_9H_5N_3O_2$, wird aus den Cacaofrüchten erhalten, wenn deren wässriges Decoct mit Bleizucker gefällt und abgedampft wird; aus dem Rückstand wird es durch Alkohol ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt; es ist weiss, krystallinisch, luftbeständig, ist in Wasser schwerlöslich, und in Alkohol und Aether noch weniger löslich; verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren, ausser mit Gerbsäure; diese Verbindung löst sich in heissem Wasser und in Alkohol; auch durch Sublimat wird es gefällt.

Imperatorin, $C_{24}H_{12}O_5$, aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium*, krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Oelen auflösen.

Cubebin, $C_{17}H_9O_5$, aus den Früchten von *Piper Cubeba* erhalten, krystallisirt in Nadelbüscheln, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, löslich in heissem Alkohol, etwas löslich in Aether, leicht in Essigsäure, fetten und flüchtigen Oelen.

Paridin, $C_{12}H_{10}O_6 + HO$, findet sich in *Paris quadrifolia*, glänzende Krystallblättchen, von hintennach beissendem Geschmacke, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich, Schwefelsäure färbt es roth, Alkalien zerstören es beim Erwärmen.

Narcein, $C_{28}H_{20}NO_{12}$, findet sich im Opium; nachdem aus der wässrigen Opiumlösung durch Ammoniak Morphium und Narkotin und durch Barytwasser die Mekonsäure gefällt worden ist, lässt man die mit Ammoniak übersättigte

Flüssigkeit einige Tage stehen; das in Krystallen angeschossene Narcein wird ausgepresst und umkrystallisirt. Farblose Nadeln, von bitterm Geschmack; löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt bei 92°, wird bei höherer Temperatur zersetzt; es scheint mit Säuren keine bestimmten Verbindungen einzugehen, wird durch wasserhaltige Mineralsäuren, vorzüglich Salzsäure, blau gefärbt, bei grosser Verdünnung verschwindet die Farbe, kann aber durch Zusatz von Chlorcalcium wieder hergestellt werden.

Mekonin, $C_{10}H_5O_4$, findet sich im Opium; man erhält es, wenn man die Mutterlauge, aus welcher das Narcein krystallisirte, abdampft, den Rückstand mit Aether extrahirt, und nach Verdunstung desselben das Mekonin mit Wasser auszieht. Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Säulen, von scharfem Nachgeschmack, schmilzt bei 90°, verflüchtigt sich bei 155° ohne Zersetzung; leichter in kochendem als in kaltem Wasser löslich, noch leichter in Alkohol und Aether, ätherischen Oelen und Alkalien; von Salzsäure und Essigsäure wird es unzersetzt aufgelöst; in Schwefelsäure ist das Mekonin auflöslich, hinterlässt aber beim Abdampfen eine grasgrüne Masse; von Salpetersäure wird es in einen sauren, krystallinischen Körper verwandelt.

Salicin, $C_{42}H_{29}O_{22}$ (oder $C_{28}H_{19}O_{15}$, oder $C_{14}H_9O_7$), findet sich in der Rinde mehrerer Bäume, den Geschlechtern *Salix* und *Populus* angehörend; man bereitet es, wenn man die pulverisirte Rinde mit Wasser auskocht, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt wurde, die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft; farblose Säulen, von bitterm Geschmack; es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, in kochendem in jedem Verhältnisse auf, auch in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt über 100°, und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Wird Salicin einige Stunden in einer Auflösung von Synaptas digerirt, so zerfällt es in Traubenzucker und eine durch Schütteln mit Aether extrahirbare Substanz, *Saligenin*, $C_{28}H_{16}O_8$; diese schiesst aus der Aetherlösung in perlmutterglänzenden Tafeln an, löslich in Wasser, färbt Eisenoxydsalze tief indigblau, verwandelt sich durch verdünnte Säuren in Saliretin.

Wird Salicin mit verdünnten Säuren längere Zeit gekocht, so bilden sich zwei harzartige Substanzen, die sich nur durch 1 At. Wassergehalt unterscheiden, neben Bildung

von Krümelzucker; das *Saliretin*, $C_{30} H_{14} O_7 + HO$, ist weiss, in Wasser und Ammoniak unlöslich, in Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslich; das Salicin lässt sich hiernach als eine Verbindung von Saliretinhydrat mit krystallisirtem Traubenzucker ansehen ($C_{30} H_{15} O_8 + C_{12} H_{14} O_{14} = C_{42} H_{29} O_{22}$).

Durch Schwefelsäure wird das Salicin roth gefärbt; wird dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so bildet sich *Olivin*, $C_7 H_3 O_2$, ein krystallinisches olivenfarbenes Pulver, welches nur von concentrirter Schwefelsäure mit violetter und von kochender Salpetersäure mit rother Farbe gelöst wird. Wird dagegen das Salicin in verdünnterer Schwefelsäure aufgelöst, so bildet sich *Rufinschwefelsäure*, $C_{14} H_7 O_5$, welche mit Kalk ein rothes, sehr zerfliessliches Salz giebt. Behandelt man es mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, so wird es in Ameisensäure und ein dem Benzoësäurehydrat isomeres flüchtiges Oel, *Salicylwasserstoff* zerlegt (s. d. Art. Salicyl).

Von Chlor wird das Salicin in einen gelben, krystallinischen Körper, *Chlorsaliretin*, $C_{21} H_{13} Cl_2 O_{11}$, verwandelt, welcher pfefferartig schmeckt und riecht, und in Spiritus leicht löslich ist.

Cnicin, $C_{28} H_{18} O_{10}$, findet sich in fast allen *Cynarocephaleen*, krystallisirt in weissen Nadeln, geruchlos, bitter, schmelzbar, bei höherer Temperatur zersetzt es sich, leichter in siedendem als kaltem Wasser löslich, wenig in Aether, leicht in Alkohol.

Populin wird aus der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* dadurch erhalten, dass man das wässrige Decoct mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, und die filtrirte Flüssigkeit abdampft. Es krystallisirt in sehr dünnen, seidenglänzenden Nadeln, löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem, leicht in heissem Alkohol; wird von Säuren gelöst, und durch Alkalien wieder gefällt, schmilzt leicht, und giebt bei der trocknen Destillation brenzliches Oel und Benzoësäure.

Phlorrhizin, $C_{42} H_{29} O_{24}$ oder $C_{28} H_{17} O_{14}$, findet sich in der Wurzelrinde von Birnen-, Pflaumen- und Aepfelbäumen, wird durch Auskochen mit Wasser oder Spiritus erhalten, krystallisirt in Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, und zersetzt sich bei höherer Temperatur, neben brenzlichem Oel, Benzoësäure liefernd; es löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Wird Phlorrhizin bis

190° erhitzt, so bildet sich *Rufin*, $C_{14}H_7O_5$, eine rothe spröde Masse, in Alkohol; aber nicht in Aether löslich, bildet mit Schwefelsäure *Rufinschwefelsäure*. Kocht man Phlorrhizin mit verdünnten Mineralsäuren, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, *Phloretin*, $C_{30}H_{15}O_8$ oder $C_6H_3O_2$; nebenbei hat sich Traubenzucker gebildet. Das Phloretin krystallisirt in farblosen Blättchen, schmeckt süsslich, schmilzt bei 180°, am leichtesten in Weingeist löslich; von Alkalien wird es aufgelöst. Das Phlorrhizin ist, wie man sieht, Salicin + 2 O; kann aber vielleicht auch Phloretin + Krümelzucker sein.

Phlorrhizin absorbirt Ammoniakgas und färbt sich durch Luft und Wasser gelb, orange, roth und endlich blau; dieser blaue Körper, $C_{32}H_{25}N_2O_{22}$, ist in Wasser löslich, in zurückgeworfenem Lichte kupferroth, und kann durch desoxydirende Körper, gerade wie Indigblau, zu einer farblosen Masse reducirt werden, die an der Luft wieder blau wird. Aus der wässrigen Lösung des blauen Körpers wird durch mit Alkohol verdünnte Essigsäure das *Phlorrhizein*, $C_{42}H_{29}N_2O_{26}$, als rothes Pulver oder durchscheinende, rothe, harzähnliche Masse gefällt; es schmeckt bitterlich, löst sich nur in kochendem Wasser und zwar mit rother Farbe auf. Das Phlorrhizein entsteht, indem 2 Aequ. Ammoniak und 8 Aequ. Sauerstoff vom Phlorrhizin aufgenommen und 6 At. Wasser wieder abgegeben werden (denn $C_{42}H_{29}O_{24} + H_6N_2 + 8O - H_6O_6 = C_{42}H_{29}N_2O_{26}$).

Limon, $C_{42}H_{25}O_{13}$, findet sich in den Kernen der Citronen, Apfelsinen, krystallisirt in Nadeln, in Wasser, Aether und Ammoniak schwer löslich, leichter in Mineralsäuren, Alkohol und Essigsäure; in Kalilösung so wie in concentrirter Schwefelsäure, mit welcher es eine rothe Lösung bildet, löst es sich unverändert auf und wird wieder in früherer Gestalt niedergeschlagen; lässt sich bis 200° ohne Gewichtsverlust erhitzen; die alkoholische Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, concentrirte Salpetersäure verändert es eben so wenig als Chromsäure.

Orcin, $C_{18}H_7O_3 + 5HO$, wird aus der *Variolaria dealbata* durch Ausziehen mit kochendem Alkohol, Erkaltenlassen, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation erhalten; krystallisirt in vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen, schmeckt ekelhaft süsslich, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich unverändert destilliren, löst sich in Wasser und Alkohol; von Salpetersäure wird es blutroth gefärbt. Beim

Kochen mit verdünnten Säuren bleibt das Orcin unverändert. Orcin absorbirt eine grosse Menge Ammoniakgas und verwandelt sich in Berührung mit Wasser und Luft in eine violette Lösung, aus welcher durch Essigsäure ein prächtig rother Körper, das *Orcein*, $C_{18}H_{10}NO_8$, gefällt wird. Er entsteht, indem 1 Aequ. Orcinhydrat 1 Aequ. Ammoniak und 5 At. Sauerstoff aufnehmen, dafür aber 5 At. Wasser wieder abgeben (denn $C_{18}H_7O_3 + H_3N + 5\,O = C_{18}H_{10}NO_8$). Das Orcein löst sich in Alkalien mit blauer Farbe auf, durch Schwefelwasserstoff wird es entfärbt.

Athamantin, $C_{24}H_{15}O_7$, findet sich in den Wurzeln und halbreifen Samen von Ath. Oreoselinum, wird daraus durch Extraction mit Alkohol gewonnen, dessen Extract mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit Thierkohle gereinigt wird; weisse atlasglänzende Masse oder grosse vierseitige, rechtwinklige Prismen, von ranzig seifenartigem Geruche und ranzig bitterlichem Geschmacke; aus seiner in der Wärme gesättigten Lösung in Aether oder Alkohol scheidet es sich in ölartigen Tropfen aus, die später erst erstarren, schmilzt bei $+79^0$, zersetzt sich bei höherer Temperatur und liefert dabei Valeriansäure. Durch Salzsäuregas wird es in Valeriansäure und *Oreoselon*, $C_{14}H_5O_3$, zerlegt.

Das *Oreoselon* krystallisirt in kleinen Warzen, weiss, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich; in Alkohol, Aether und Alkalien löst es sich mit gelber Farbe auf, schmelzbar, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

Mit Alkalien erhitzt, löst sich das Athamantin mit brauner Farbe auf und zerfällt ebenfalls in Valeriansäure und ein verändertes Oreoselon.

Asparagin, $C_8H_8N_2O_6$, findet sich in mehrern Wurzeln, namentlich in *Asparagus*, *Paris quadrifolia* und *Althaea oficinalis*, wird aus der letztern durch Extraction mit Wasser gewonnen; es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Säulen mit 1 At. Wasser verbunden; von ekelerregendem Geschmack, leicht in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether und absolutem Alkohol; durch Kochen mit starken Basen wird es in eine eigenthümliche Säure, *Asparaginsäure*, und Ammoniak verwandelt. Diese Säure $= C_8H_5NO_6$, krystallisirt mit 2 At. Wasser in kleinen Nadeln, löst sich leicht in kochendem Wasser und Spiritus, röthet Lackmus, zersetzt sich beim Erhitzen.

Amygdalin, $C_{40}H_{27}NO_{22}$, findet sich hauptsächlich in den bittern Mandeln, ist aber auch in den Kernen anderer Drupaceen gefunden worden; in amorpher Gestalt ist es in den Blättern von Prunus laurocerasus und in der Rinde von Prunus Padus gefunden worden; man erhält es durch Extraction der vom fetten Oel gehörig abgepressten Bittermandelkleie mit kochendem Alkohol (von 93%); das Amygdalin, welches nicht schon von selbst beim Erkalten des Alkohols sich abscheidet, wird durch Aether daraus gefällt; es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung wasserfrei in silberglänzenden Schuppen, aus der wässrigen Lösung mit 6 At. Wasser in durchsichtigen Prismen, von schwach bitterm Geschmack, ist leicht in Wasser und Spiritus löslich, unlöslich in Aether, wird aus seinen Lösungen durch Metallsalze nicht gefällt; durch Kochen mit starken Basen bildet es eine eigenthümliche Säure, *Amygdalinsäure*, und Ammoniak; mit oxydirenden Mitteln behandelt liefert es Blausäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Benzoësäure. Durch gelindes Erwärmen mit Wasser und Pflanzeneiweiss, besonders dem der emulsiongebenden Samen, wird das Amygdalin in Blausäure, flüchtiges Bittermandelöl, Ameisensäure, Zucker und Wasser verwandelt ($C_2HN + C_{28}H_{12}O_4 + C_7H_5O_5 + C_4H_2O_6 + 7\,HO = C_{40}H_{27}NO_{22}$).

Gaultherin findet sich in der Rinde der *Betula lenta* (aber nicht in der *Gaultheria procumbens*); es ist noch nicht rein und krystallisirt erhalten worden, löst sich nicht in Alkohol, nicht in Aether, schmeckt leicht bitterlich; es giebt eine emulsinähnliche Substanz in der Rinde der Betula lenta, durch welche das Gaultherin in das bekannte Gaultheriaöl oder salicylsaures Methyloxyd (vergl. S. 284) zerlegt wird. Wird Gaultherin mit Barytwasser gekocht, so bildet sich eine krystallisirbare, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure, die *Gaultherinsäure*.

Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2$, findet sich vorzüglich im Harne vierfüssiger Thiere; man hat ihn aber auch im Blute und in andern thierischen Flüssigkeiten gefunden; künstlich erzeugt er sich beim Verdunsten einer Lösung von cyansaurem Ammoniak ($H_3N.HO.C_2NO = C_2H_4N_2O_2$), oder durch gegenseitige Zersetzung von Cyan und Wasser; man verschafft sich denselben meist, indem man Harn bis zur Syrupsconsistenz abdampft, dann mit Alkohol auszieht, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, durch Thierkohle entfärbt, und mit einer heissen Lösung von Oxalsäure

fällt. Den oxalsauren Harnstoff zersetzt man durch kohlensauren Kalk, und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ab. *Künstlich* erhält man ihn am besten, wenn man 28 Th. trocknes Blutlaugensalz mit 14 Th. Braunstein mengt und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; die Masse entzündet sich und verglimmt; der Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und mit 20½ Th. trocknem schwefelsaurem Ammoniak vermischt; schwefelsaures Kali scheidet sich aus, in der Lösung bleibt Harnstoff, welcher durch Auflösen in Alkohol von schwefelsauren Salzen vollends gereinigt wird.

Der Harnstoff krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen oder seidenglänzenden Nadeln, ist farb- und geruchlos, von salzig kühlendem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt über 100° ohne Zersetzung, über 120° verwandelt er sich in Ammoniak und Cyanursäure ($C_6 H_{12} N_6 O_6 = H_9 N_3 + C_6 H_3 N_3 O_6$), schnell erhitzt giebt er auch Cyansäure; sehr langsam erhitzt, liefert er ein glänzend weisses Pulver, $C_4 H_6 N_4 O_4$, welches in Wasser unlöslich, in Alkalien und Säuren leicht löslich ist. Mit einigen Säuren geht er krystallisirbare Verbindungen ein, namentlich mit Salpetersäure, Oxalsäure und Milchsäure; in einem Strome von trocknem Salzsäuregas bildet sich eine blättrige harte Verbindung beider, $C_2 H_4 N_2 O_2 + HCl$, die an der Luft und im Wasser in Salzsäure und Harnstoff zerfällt; durch concentrirte Säuren, so wie durch kaustische Alkalien, wird er unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Ammoniak und Kohlensäure ($C_2 H_4 N_2 O_2 + H_2 O_2 = H_6 N_2 + C_2 O_4$), von salpetriger Säure in Kohlensäure und Stickstoff ($C_2 H_4 N_2 O_2 + N_2 O_6 = 4 HO + 2 CO_2 + 4 N$) zerlegt. Durch Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird er in Cyansäure und Ammoniak umgewandelt. Er macht Salmiak in Würfeln, Kochsalz in Oktaëdern krystallisiren. Man vergleiche übrigens unten: *Urenoxyd-Ammoniak.*

Kreatin wird aus dem wässrigen Fleischextracte durch kochenden Alkohol erhalten, aus dem es in gelblich weissen, kleinen Würfeln krystallisirt, die in Wasser und Alkohol nur wenig löslich sind, und in der Hitze unter Ammoniakentwicklung zerstört werden; mit Salpetersäure färben sie sich hochgelb.

Xanthin, $C_{10} H_5 N_5 O_2$ (früher *Harnoxyd*, auch *harnige Säure* genannt), findet sich zuweilen in eigenthümlichen Blasensteinen, aus denen es durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure gewonnen wird; auch im Guano

ist es entdeckt worden; aus diesem erhält man es durch Kochen desselben mit Kalkmilch, beim Neutralisiren der filtrirten Flüssigkeit fällt es mit Harnsäure nieder, von welcher es durch kochende Salzsäure getrennt wird; salzsaures Xanthin fällt aus der von Harnsäure abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten in Krystallen nieder.

Es bildet ein weisses Pulver oder gelbliche, wachsglänzende Massen, löst sich wenig in Wasser, nicht in Alkohol und Aether; von Ammoniak wird es leichter aufgelöst, als Harnsäure; mit Natron geht es eine krystallinische Verbindung ein; aus seiner Lösung in fixen, kaustischen Alkalien wird es durch Salmiak nicht gefällt, durch Kohlensäure dagegen als weisses Pulver; in Säuren, namentlich Salzsäure, löst es sich leicht auf und bildet damit krystallinische Verbindungen, die jedoch beim Erwärmen leicht zersetzt werden.

Verdunstet man über Xanthin Salpetersäure, so hinterbleibt eine gelbe Masse, welche durch Ammoniak nicht geröthet wird. Bei der trocknen Destillation entwickelt das Xanthin viel Blausäure, giebt aber keine Cyanursäure.

Allantoin, $C_4 H_3 N_2 O_3$, ist in der Allantoisflüssigkeit der Kuh gefunden worden; es wird daraus schon durch blosses Abdampfen in Krystallen gewonnen; auch bildet es sich bei der Zersetzung der Harnsäure mit Bleihyperoxyd.

Es krystallisirt in rhombischen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, wird leicht von Alkohol aufgelöst, röthet Lackmus nicht, verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen; löst sich beim Kochen in kohlensauren und ätzenden Alkalien, und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus; es wird von concentrirten ätzenden Alkalien unter Aufnahme von 3 At. Wasser in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt ($C_4 H_3 N_2 O_3 + 3 HO = 2 C_2 O_3 + H_6 N_2$); mit Schwefelsäure gekocht entwickelt es Kohlensäure und Kohlenoxyd und hinterlässt in Lösung schwefelsaures Ammoniak ($C_4 H_3 N_2 O_3 + 3 HO + 2 SO_3 = 2 H_3 N . SO_3 + 2 CO_2 + 2 CO$).

Wird Allantoin mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich ohne Gasentwicklung Salpetersäure, Harnstoff und *Allantoinsäure*, $C_{10} H_7 N_4 O_9$, eine weisse, zähe Substanz, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich; sie kann als aus Harnsäure mit 3 At. Wasser betrachtet werden ($C_{10} H_4 N_4 O_6 + 3 HO = C_{10} H_7 N_4 O_9$).

Cystin, *Blasenoxyd*, $C_6 H_6 N S_2 O_4$, findet sich in einigen Harnsteinen, aus welchen man es durch Auflösen in Ammoniak und freiwilliges Verdunsten in farblosen sechsseitigen Blättchen krystallisirt erhält; es schmilzt beim Erhitzen nicht, entzündet sich aber an der Luft und verbrennt mit bläulich grüner Flamme, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich in verdünnten Mineralsäuren und in Oxalsäure, so wie in ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien.

Zersetzungsproducte organischer Körper.

Es ist im Eingange der organischen Chemie gezeigt worden, dass man in Folge der neueren Forschungen in diesem Felde sich überzeugt hat, dass auch in organischen Körpern nähere und entferntere Bestandtheile zu unterscheiden sind, von denen man die ersteren *zusammengesetzte* oder *organische Radicale* genannt hat. Diese aus mehrern Elementen oder Atomen von Elementen zusammengesetzten Körper sind für die organische Chemie das, was die 60 noch unzersetzten Radicale für die anorganische Chemie sind; gleich den Elementen der letztern vereinigen sich die zusammengesetzten Radicale unter einander, und können in ihren Verbindungen oft die Stelle anorganischer Elemente vertreten. Es scheint eine sehr grosse Menge solcher organischen Radicale zu geben, die, sich selbst in mannigfaltigen, aber bestimmten Verhältnissen vereinigend, jene grosse Mannigfaltigkeit der organischen Körper bedingen und erklären.

Aus der Zusammengesetztheit der organischen Elemente ist leicht ersichtlich, warum sich nicht die Gesetze der anorganischen Chemie in voller Ausdehnung auf die Verhältnisse organischer Verbindung übertragen lassen. Die anorganischen Verbindungen müssen dauernder, fester sein, da ihre Elemente selbst unzersetzbar oder wenigstens sehr schwer zu zersetzen sind, und diese selbst, durch ziemlich kräftige Verwandtschaften zusammengehalten, äussern Einflüssen leichter widerstehen. Dagegen liegt schon in der Zusammensetzung

der organischen Körper selbst der Keim ihrer Zersetzung; denn einestheils können die Radicale selbst, wegen ihrer meist nur geringen verwandtschaftlichen Verhältnisse, in verschiedene Beziehungen zu einander treten, und so zu verschiedenen Umwandlungen den Anlass geben; anderntheils werden aber auch die Elemente der Radicale besondere Anziehungen unter sich zeigen, und so, andre Gruppirungen der Atome bedingend, durch Umsetzung der Bestandtheile oder Zersetzung der ursprünglichen Verbindung neue Körper hervorbringen.

Im Allgemeinen kann man aber annehmen, dass keine organische Substanz, eben so wenig wie eine anorganische, von selbst durch die eigene, verschiedene Anziehung ihrer Elemente zersetzt werde, sondern es findet für die durch Chemismus an einander abgelagerten Atome dasselbe Gesetz der Trägheit statt, wie für die physikalisch gruppirten Molecüle; eine freiwillige Zersetzung, im engsten Sinne des Worts, ist bei organisch gruppirten Molecülen eben so wenig denkbar, als sich annehmen lässt, dass ein im Gleichgewicht befindlicher, ruhender Körper ohne Veränderung der auf ihn wirkenden Kräfte selbst eine Veränderung erleide. Die organischen Molecüle sind nur in so fern einer andern Anordnung, einer andern Gruppirung der Elementaratome fähig, als äussere, wenn auch noch so wenig wahrnehmbare, Einflüsse die den einzelnen Elementen sowohl als Radicalen inwohnenden Verwandtschaften modifiziren. Wie sich die mechanischen Molecüle des kohlensauren Kalks, des Quecksilberjodids, der arsenigen Säure, des Schwefels u. s. w. leicht in verschiedene Formen gruppiren, und durch geringe Veränderungen physischer Agentien in anderen Gestalten erscheinen; eben so leicht und leichter noch entsteht in den chemischen Massentheilchen der organischen Körper bei den geringsten Veränderungen äusserer Agentien eine solche Bewegung, dass sie sich zu neuen Aggregaten gruppiren.

Die nähern Bestandtheile der organischen Körper erleiden hier zwar zunächst eine Veränderung, allein oft erstreckt sich die Bewegung bis auf die Elementaratome, so dass aus jener Lagenveränderung nicht immer auf die frühere Lage der Radicale in der nun zersetzten Verbindung, auf die Radicale selbst, geschlossen werden kann; denn es ist klar, dass verschiedene Kräfte eine verschiedene Anordnung der Theile bedingen müssen. Indessen kann auch nicht geläugnet werden, dass die organischen Molecüle nach einer Richtung hin

genauer zusammenhängen, als nach der andern, und somit äussern Agentien von dieser Seite mehr Widerstand darbieten als von einer andern.

So wie die meisten krystallisirten Körper nur nach gewissen Richtungen hin spaltbar sind, in diesen Richtungen also weniger genau zusammenhängen, so lässt sich auch der Zusammenhang chemischer Molecüle nach manchen Richtungen hin leichter aufheben als nach anderen. Wir schliessen dann, dass schon ursprünglich in den Verbindungen der Zusammenhang mehrerer Molecüle fester war, als der der getrennten, und denken uns gewöhnlich die letztern als nähere Bestandtheile der zersetzten Verbindung, als Radicale; doch lässt sich dies nicht immer mit so grosser Bestimmtheit behaupten. In der anorganischen Chemie, wo die zusammengesetzten Körper ziemlich constant nur nach einer Richtung hin spaltbar sind, nehmen wir daher die nähern Bestandtheile derselben als ziemlich genau gekannt an; nicht so genau lässt sich diess bei organischen Körpern bestimmen, da diese in der Regel nach mehrern Richtungen hin spaltbar sind. Bei organischen Körpern muss man daher von der leichtern Theilbarkeit derselben in gewissen Richtungen und von andern Verhältnissen auf die Natur ihrer Grundlagen schliessen.

Die Zersetzungsproducte organischer Körper führen uns also erst zu einer genaueren Würdigung ihrer Natur und Zusammensetzung; aus den Zersetzungsproducten werden wir die Radicale zu suchen oder wenigstens zu errathen haben. Im Ganzen sind bis jetzt nur wenige organische Körper und ihre Zersetzungsproducte so genau untersucht, das man mit Bestimmtheit auf ihre nähern Bestandtheile, auf ihre Radicale, schliessen könnte: indessen hat sich aus den bereits bekannten Thatsachen doch so viel ergeben, dass für die Bewegung der chemischen Massentheilchen in organischen Körpern eben so bestimmte Gesetze existiren, wie für die Umänderung der mechanischen Molecüle. Die Art der Zersetzung einer organischen Substanz muss daher nach den verschiedenen Einflüssen verschieden sein, sich aber in jedem Falle nur nach bestimmten, jetzt nur noch zu ahnenden Gesetzen richten.

Zersetzung organischer Körper durch atmosphärische Einflüsse.

Den Begriffen Gährung und Fäulniss ging in neuerer Zeit das logische Moment ganz verloren, da mehrere sogenannte freiwillige Zersetzungen bekannt wurden, die sich nicht füglich mit den nach früher bekannten Thatsachen bestimmten Begriffen in Einklang bringen liessen. Man bezeichnete die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure und Wasser mit dem Namen einer eigenthümlichen Gährung, und stand an, der Zersetzung des Gerbstoffs in Gallussäure und Kohlensäure denselben Namen beizulegen. Die Umwandlung der Holzfaser in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff unter Wasser, die Zersetzung ebenderselben in Ulmin, Wasser und Kohlensäure an der Luft nannte man Fäulniss, und scheute sich, die Zersetzung der wasserhaltigen Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, die des Cyans mit Wasser in Oxalsäure und Ammoniak eine Fäulniss, die Umwandlung des flüchtigen Bittermandelöls an der Luft in Benzoësäurehydrat eine Verwesung zu nennen. Man unterschied die freiwillige Zersetzung des Käsestoffs von der des Harnstoffs, und die des Harnstoffs von den freiwilligen Zersetzungen anorganischer Körper, des Wasserstoffhyperoxyds, der Nitroschwefelsäure u. s. w., ohne dabei wesentliche Momente, sprechende Unterschiede hervorzuheben und hervorheben zu können, da doch alle diese Processe ihrer innern Natur nach völlig identisch sind.

Die Zersetzungen der organischen Körper sind aber sämmtlich verschieden nach der Art ihrer Zusammensetzung, wie nach der Art der auf sie einwirkenden, atmosphärischen Agentien: doch gelten unter gleichen Bedingungen gleiche Gesetze. Anders werden die organischen Molecüle in Bewegung gesetzt durch blosse Mitwirkung flüssigen Wassers, anders durch Mithülfe etwas höherer Temperatur, anders bei vollkommnem Zutritt von Sauerstoff. Es ist leicht einzusehen, dass die bei freiwilligen Zersetzungen entstandenen Producte wieder in neue verwandtschaftliche Beziehungen zu einander treten müssen, wodurch neue Umwandlungen der einzelnen Materien bedingt werden, die ebenfalls wieder nach den äussern Einflüssen verschieden ausfallen müssen. Die Zersetzungsproducte werden sich endlich, in der einfachsten Gruppirung ihrer Elementaratome, in solche Körper auflösen oder umwandeln, die man gewöhnlich für anorganische Stoffe

ausgiebt, nämlich in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff (CH_2) und Ammoniak.

Liebig, dem wir besonders geläuterte Begriffe über die freiwilligen Zersetzungen organischer Körper verdanken, will *Gährung*, *Fäulniss*, *Verwesung* und *Vermoderung* in folgender Weise unterschieden wissen.

Fäulniss nennt er die Zersetzung eines Körpers in Wasser und durch Wasser, wobei die Elementaratome der Substanz sich unter einander auf eine neue Weise, nach verschiedenen Anziehungen gruppiren, und wobei Wasser theils aufgenommen, theils zersetzt wird.

Verwesung ist dagegen die Zersetzung feuchter, organischer Substanzen unter Zutritt des Sauerstoffs der Luft; der letztre vereinigt sich in diesem Falle anfangs nur mit dem Wasserstoff der organischen Substanz und bildet freies Wasser; zurück bleibt das Oxyd einer Kohlenwasserstoffverbindung, welche aber meist zugleich Kohlensäure verliert; der Sauerstoff dieser rührt aber nicht aus der atmosphärischen Luft her, sondern es ist der vorher gebundene Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Substanz zu Kohlensäure vereinigt hat; zurück muss alsdann ein sehr kohlenstoffreicher Körper bleiben.

Atmosphärischer Sauerstoff kann sich mit dem Kohlenstoff einer Substanz nur dann erst verbinden, nachdem deren Wasserstoff vollständig oxydirt ist.

Unter Veränderung der äussern Verhältnisse kann ein faulender Körper in Verwesung und ein verwesender in Fäulniss übergehen. Den gemischten Process, durch welchen organische Substanzen bei mangelhaftem Luftzutritt und Abwesenheit von Wasser sich nach der Art beider vorerwähnten Processe zersetzen, nennt man Vermoderung.

Unter Gährung versteht Liebig nur die Arten von Fäulniss und Verwesung, bei welchen sich kein Geruch oder wenigstens kein unangenehmer verbreitet.

Weinige, geistige Gährung.

Bedingungen: *a*) Ein gährungsfähiger Zucker oder eine einen solchen enthaltende Substanz: *Rohrzucker*, *Krümelzucker*, *Schleimzucker*, *Schwammzucker*, *Milchzucker*.

Milchzucker und Rohrzucker verwandeln sich erst in Schleimzucker, ehe sie in die weinige Gährung übergehen. Der das Licht nach

Rechts polarisirende Krümelzucker so wie der das Licht nach Links polarisirende Schleimzucker zersetzen sich unmittelbar in Alkohol und Kohlensäure.

b) Ferment oder eine Protëinverbindung, z. B. Kleber, Eiweiss, Thierfaserstoff, Thierschleim; jedoch scheint sich aus den Protëinoxyden so wie aus Leim keine Hefe bilden zu können. Das eigenthümliche Ferment, die sogenannte *Hefe*, bildet sich erst bei der Gährung selbst; während des Processes erscheint sie theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils setzt sie sich daraus ab; im feuchten Zustande ist sie licht graugelblich, schmierig, getrocknet hornartig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, geht an der Luft leicht in Fäulniss über, und entwickelt dann deutlich den Geruch nach altem Käse.

Wird Hefe im frischen Zustande unter dem Mikroskop betrachtet, so zeigt sie sich aus sphärischen Körnchen bestehend, von denen meist eines an das andre angesetzt erscheint; unter den sphärischen Kugeln finden sich auch viele, welche birnförmig zugespitzt sind, und andre, an denen kleinere Kügelchen derselben Art anhaften. Diese Kügelchen, die sich oft in den schönsten Arborescenzen verbreiten, sind wahrhafte Pflänzchen, aus an einander gereihten Zellen bestehend; wie jede eigentliche Zelle, so hat auch hier jedes Kügelchen seinen Kern, *Nucleus*, der meist flach und rund, bei einer gewissen Einstellung des Mikroskops blass rosenroth gefärbt und der Wand der Zelle anhaftend ist; einzelne Kügelchen haben auch zwei, ja drei Kerne. Neben dem Kerne ist in jedem Kügelchen noch granulöse Materie enthalten. Das Studium ihres Wachsthums und ihrer Vermehrung hat ihre vegetabilische Natur zur Genüge dargethan. Vielleicht giebt es zwei Arten dieses Pflänzchens, das eine, welches in der sogenannten Oberhefe, die nur bei + 35° gut gedeiht, gefunden wird, bildet nur Arborescenzen oder zusammenhängende Haufen von Zellen, während das andre, in der nur zwischen 0° und + 7° gedeihenden Unterhefe befindlich, in isolirten Zellen wächst und aus lauter einzelnen kernhaltigen Kügelchen von verschiedener Grösse besteht. Nie entstehen Hefezellen ohne Zucker.

Die Hülle der Hefezellen widersteht den meisten chemischen Agentien, nur von concentrirten Säuren und Kalilauge wird sie zerstört, zeigt aber recht starke endosmotische Erscheinungen bei genauerer Beobachtung nach Anwendung verschiedener Flüssigkeiten. Diese Hülle ist dem Stärkmehl und Dextrin isomer =

$C_{12} H_{10} O_{10}$, während der granulöse Inhalt der Zelle eine schwefelhaltige Protëinverbindung ist.

Mit Wasser ausgesüsst, verliert die Hefe auf einige Zeit ihre gährungserregende Kraft; ein heisser Aufguss derselben kann auch erst nach einiger Zeit Zucker in Gährung versetzen; durch Austrocknen wird ihre Eigenschaft, Gährung zu erzeugen, sehr vermindert. Alkohol hebt ihre Gährungskraft gänzlich auf, so wie auch Schwefel; Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, arsenige Säure, salpetersaures Silberoxyd, Holzessig, Gerbstoff, Senföl und Senfmehl.

c) Wasser. Dieses muss in einem bestimmten Verhältnisse zur Hefe und zum Zucker stehen; eine sehr concentrirte Zuckerlösung gährt anfangs gut, der sich bildende Alkohol hebt aber bald die Gährungskraft der Hefe auf; zu viel Wasser, im Verhältniss zum Zucker, bewirkt, dass die Gährung nur langsam fortschreitet und leicht in die saure übergeht.

d) Temperatur zwischen 15 und 25°; unter 15° geht die geistige Gährung nur langsam vor sich und hört endlich ganz auf; über 25° geht sie leicht in die saure über.

e) Luftzutritt; bei bereits vorhandener Hefe ist kein Luftzutritt erforderlich; ist dagegen eine Zuckerlösung nur kleberhaltig, oder will man sie mittelst einer andern stickstoffhaltigen Substanz in Gährung versetzen, so muss anfangs Luft zu der Flüssigkeit zutreten können; eine sehr kleine Menge Sauerstoff reicht hin, den Kleber in Ferment zu verwandeln, und so eine Flüssigkeit zur Gährung zu disponiren.

Process. Unter diesen Bedingungen tritt die Gährung sehr bald ein, die Flüssigkeit trübt sich, und es steigen immerwährend kleine Bläschen von Kohlensäure auf; zugleich erhöht sich die Temperatur der Flüssigkeit; je nach dem Temperaturgrade und den übrigen Bedingnissen ist die Gährung in kürzerer oder längerer Zeit vollendet (in 48 Stunden oder mehrern Wochen), die Flüssigkeit wird wieder klar, indem sich die Hefe absetzt.

Da durch die schlagendsten Versuche dargethan worden ist, dass die weinige Gährung ohne jene Hefezellen nicht von Statten gehen kann, dass in ausgekochten, mit geglühter Luft in Berührung befindlichen Flüssigkeiten trotz aller übrigen Gährungsbedingungen keine geistige Fermentation eintritt, und dass endlich nur von den Hefezellen unmittelbar die Entwicklung von Kohlensäure und Alkohol ausgeht: so

unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nur durch die Vermittlung der Hefezelle möglich sei.

Trennt man eine eingeschlossene bis + 100° erhitzte, gährungsfähige Flüssigkeit, z. B. Weinmost, durch eine thierische Blase von einer bereits in einiger Gährung begriffenen, also mit Hefezellen versehenen Flüssigkeit: so tritt in der abgeschlossenen gährungsfähigen Flüssigkeit durchaus keine Veränderung, d. h. weder Hefebildung noch Gasentwicklung ein, während das äussere Liquidum zu gähren fortfährt und doch auch eine lebhafte Communication beider Flüssigkeiten durch Endosmose stattfindet.

Berzelius leitete bisher die Zersetzung des Zuckers durch Hefe von einer *Contactwirkung* her, Liebig von der Mittheilung der chemischen Bewegung von Seiten der Hefe als eines in Zersetzung begriffenen Körpers.

Die Producte der Weingährung sind Kohlensäure, Alkohol, Hefe und etwas Ammoniak. Der krystallisirte Rohrzucker nimmt bei der Gährung noch 1 At. Wasser auf, der Krümelzucker wird wasserfrei (beide $= C_{12} H_{12} O_{12}$), um sich in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln ($C_{12} H_{12} O_{12} = 2\ C_4 H_6 O_2 + 4\ C O_2$).

Diese Körper sind nicht präformirt, als Radicale, im Zucker enthalten, denn sonst könnte der Zucker mit Salpetersäure unmöglich Oxalsäure liefern, da durch Salpetersäure keine Reduction der Kohlensäure denkbar ist; der Zucker enthält auch keinen Alkohol, sonst würde er wohl mit Säuren Aether geben.

Wie erwähnt, erzeugt sich bei der Gährung selbst die Hefe aus den stickstoffhaltigen Materien süsser Flüssigkeiten, allein wenn eine reine Zuckerlösung mit bereits gebildeter Hefe in Gährung versetzt wird, so zeigt sich, dass hierbei auch die Hefe selbst eine Zersetzung erleiden müsse; denn die alsdann zurückbleibende hefeähnliche Substanz enthält keinen Stickstoff mehr; man findet denselben an Wasserstoff gebunden als Ammoniak in der Flüssigkeit.

Bei der Gährung verschiedener Pflanzensäfte bilden sich neben den erwähnten Producten noch andere Körper, die je nach der angewendeten Flüssigkeit verschieden sind; so findet sich *Oenanthsäureäther* im Wein, *Fuselöl* im Branntwein. Vergl. unten Amyl.

Pflanzensäfte, aus Weintrauben, Aepfeln, Johannisbeeren u. s. w., die von selbst in die weinige Gährung übergegangen sind, nennt man nach Absatz der Hefe Weine.

Bier wird aus gekeimter Gerste, *Malz* (und Waizen), bereitet,

indem man eine Infusion derselben mit Hefe versetzt, so dass nicht aller Zucker in Alkohol verwandelt werden kann; die gegohrne Flüssigkeit enthält ausser Alkohol und Zucker Dextrin, Pflanzenleim und, wenn Hopfen angewendet wurde, den bittern Extractivstoff desselben (*Lupulin*).

Branntwein entsteht, wenn eine gegohrne Flüssigkeit von den nicht flüchtigen Theilen derselben abdestillirt wird.

Alkohol, $C_4H_6O_2$, erhält man meist aus dem gewöhnlichen, von einer gegohrnen Malzinfusion abdestillirten Branntwein; dieser besteht seinem grössten Theile nach aus Wasser und Alkohol; oft enthält er etwas Essigsäure und besonders sogenanntes Fuselöl.

Destillirt man den Branntwein, so geht zuerst wegen der grössern Flüchtigkeit des Alkohols eine Flüssigkeit über, die 75 bis 80% davon enthält, das spätere Destillat enthält 60 bis 70%, dann geht immer schwächerer Weingeist über und endlich Wasser.

Durch wiederholte Destillation kann der Weingeist nur bis auf 85 bis 90% Alkoholgehalt concentrirt werden. Durch Schütteln und Destilliren über Gyps, verwittertem Glaubersalz oder kohlensaurem Kali können ihm dann nur noch 4 bis 5% Wasser entzogen werden; ganz wasserfrei wird er nur durch Behandlung mit geglühtem Chlorcalcium erhalten.

Vom Fuselöl befreit man ihn am besten im Grossen durch blosse Digestion mit frisch geglühter, grob zerschlagener Holzkohle, im Kleinen durch Destillation über Aetzkali.

Der absolute (d. h. wasserfreie) Alkohol ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruch und brennend scharfem Geschmack, spec. Gew. bei $15^0 = 0{,}7947$; er ist noch bei keiner Temperatur zum Gefrieren gebracht worden, kocht bei 78^0 (28′ Bar.), verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, und zieht aus der Luft Wasser an; mit Wasser gemengt verdichtet er sich und entbindet Wärme; mit Wasser lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen.

Der Branntwein enthält nicht über 50% Alkohol; Weingeist (*Spiritus vini rectificatus*) enthält 60%, höchst rectificirter Weingeist (*Spiritus vini rectificatissimus*) 80 — 85%, alkoholisirter 90 — 95%.

Entzündet verbrennt der Alkohol mit blauweisser, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser.

Leitet man Alkohol mit Luft durch schwach glühende Röhren, oder bringt man seinen Dampf in Berührung mit erhitztem Platindraht oder mit kaltem Platinschwamm oder Platinmohr, so wird er in Kohlensäure, Essigsäure, Aldehyd-

säure und Wasser verwandelt; verdünnter Weingeist liefert in der Glühlampe Aldehyd, Acetal, Essigsäure und Essigäther. Wird der Alkohol durch stark glühende Glasröhren geleitet, so liefert er Aldehyd, Kohlenwasserstoffarten (HC und H_2C) und Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert der Weingeist ölbildendes Gas, mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Fluorkiesel *Aether* (s. d. Art. Aethyl), mit den meisten andern Säuren die sogenannten *Naphthen.*

Körper, welche leicht Sauerstoff abgeben, verwandeln ihn meist in Aldehyd und Essigsäure; ätzende Alkalien löst er auf, färbt sich aber allmählig damit rothbraun.

Er löst alle an der Luft zerfliesslichen Salze, ausser kohlensaurem Kali, auf, und die meisten Chloride; von den organischen Körpern dient er den meisten Säuren, Alkaloiden, Zuckerarten, Harzen, ätherischen Oelen und Fetten (im Kochen) als Lösungsmittel; mit einigen Salzen, z. B. salpetersaurem Kalk, salpetersaurer Talkerde, Manganchlorür, Zinnchlorür und Chlorcalcium, geht er, wie das Wasser, Verbindungen in bestimmten Proportionen ein *(Alkoholate).*

Fuselöl ist je nach der Substanz, aus der es erhalten wurde, verschieden. Das *Fuselöl aus Getreide* bleibt grösstentheils nach der Destillation des Branntweins zurück; es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, talgartig, von scharfem Geschmack und Geruch, leichter als Wasser, löst sich wenig in demselben, leicht in Alkohol und Aether, kann für sich nicht unzersetzt umdestillirt werden.

Es besteht nach Mulder aus *önanthyliger Säure*, $C_{14}H_{13}O_2 + HO$, *Oenanthsäureäther* und einem eigenthümlichen, etwas consistenteren Oele, *Kornöl, Oleum siticum*, $C_{24}H_{17}O$.

Das *Fuselöl aus Kartoffeln*, $C_{10}H_{12}O_2$, ist im reinen Zustande farblos, von widrigem Geschmacke, leichter als Wasser, kocht bei 132°, erstarrt bei — 19°, ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol löslich, verbrennt mit leuchtender Flamme (vergl. unten Amyl).

Fuselöl des Weins, Oenanthsäureäther, $C_{18}H_{18}O_3$, wird bei der Destillation der Weinhefen gegen Ende des Destillirens erhalten, kann auch künstlich durch Digestion von Oelsäure mit Salpetersäure, und Destillation der rückständigen Fettsäure mit einer Aethermischung erhalten werden; dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. = 0,862,

von starkem, betäubendem Geruche und scharfem Geschmacke, siedet über 225°; ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; giebt mit ätzenden Alkalien behandelt, *Alkohol* und *Oenanthsäure*, $C_{14}H_{13}O_2 + HO$.

Diese Säure ist farb-, geruch- und geschmacklos, bei + 13° butterartig weiss, darüber flüssig, verliert das Hydratwasser über 260°, wird bei 295° unzersetzt destillirt, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus, verbindet sich schwierig mit Basen zu neutralen Salzen; bildet meist saure Salze.

Schleimige Gährung.

Unter schleimiger Gährung verstand man früher jene unvollkommene, völlig abnorme Gährung des Mostes, wobei sich kein Alkohol, sondern eine schleimige Masse bildet; die Flüssigkeit ist dabei trübe, dick und fadenziehend. Später begriff man unter schleimiger Gährung auch jene spontanen Zersetzungsprocesse, die in einigen rohrzuckerhaltigen Pflanzensäften bei gewöhnlicher Temperatur oder in einer Temperatur von 35 bis 40° eintreten und längere Zeit (Monate lang) dauern; bei diesen Processen entwickelt sich viel Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, in der Flüssigkeit findet sich später, nachdem sie wieder klar geworden ist, Mannazucker und Milchsäure.

Milchsäuregährung.

Bedingungen: *a*) Eine stickstofffreie Substanz, wie Stärkmehl, Zucker, Dextrin; am leichtesten gehen Dextrin und Milchzucker in diese Gährung über, langsamer Rohrzucker und noch später Stärkmehl; letztre werden nicht erst in Krümel- oder Fruchtzucker verwandelt.

Ob Gummi und Pflanzenschleim dieser Gährung fähig sind, ist noch zweifelhaft.

b) Ferment. Es hängt lediglich von dem Grade der Zersetzung ab, in welcher der stickstoffhaltige, als Ferment dienende Körper begriffen ist, ob er Stärkmehl in Dextrin und Zucker, oder ob er diese oder Zucker in Milchsäure, oder ob er jene Substanzen in Milchsäure und Mannazucker; oder ob er endlich den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerlegt. Das Ferment muss *stickstoffhaltig* sein.

Alle Protëinverbindungen, und selbst leimgebende Gewebe, können bei der Milchgährung als Ferment dienen, nach-

dem sie im feuchten Zustande einige Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren.

Auch coagulirte Protëinverbindungen bedingen die Milchgährung; merkwürdig ist aber, dass sie nur ein Viertel der Menge Zucker in Milchsäure verwandeln, die sonst durch die löslichen Protëinverbindungen in Milchsäure umgesetzt wird. 100 Th. lösliches Protëin mit ungefähr 485 Th. Oel wandeln 2463 Th. Zucker, 100 Th. gekochtes Protëin mit 122 Th. Fett, nur 615,7 Th. Zucker, 100 Th. Sehnenleim aber blos 312 Th. Zucker in Milchsäure um. Protëinoxyde können bei der Milchgährung nicht als Fermente dienen; Gährungspilze oder Vibrionen werden beim reinen Verlauf des Processes nicht im Fermente gefunden.

Diastase ist nichts als eine in Zersetzung begriffene Protëinverbindung, welche Stärkmehl in Dextrin und Zucker verwandelt; hat diese an feuchter Luft gelegen, d. h. ist diese einen Grad weiter zersetzt, so wandelt sie das Stärkmehl wie den Zucker in Milchsäure um. Am besten kann man als Ferment für die Milchgährung eine thierische Harnblase benutzen, die einige Tage feucht an der Luft gelegen hat; hat sie zu lange gelegen, so verwandelt sie Zucker in Alkohol und Kohlensäure.

Ohne Fett bringen die Protëinverbindungen keine Milchgährung hervor.

Am meisten beschleunigen unter den Fetten folgende diesen Gährungsprocess: Butyrin, Hircin, Phocänin, phosphorhaltige Fette des Dotteröls und Gehirns. Thierische Häute und Leim bringen auch ohne Fett die Umwandlung des Zuckers zu Stande.

c) Wasser. Auch hier, wie bei jeder Gährung, muss die gehörige Menge Wasser zugegen sein.

d) Temperatur. Am vortheilhaftesten hat man bis jetzt zur Milchgährung eine Temperatur zwischen 30° und 40° gefunden.

Durch eine Temperatur von 100° wird die Milchgährung völlig aufgehoben, tritt aber nach 24 bis 48 Stunden wieder ein.

e) Der Sauerstoffzutritt ist hier, ganz wie bei der weinigen Gährung, nur insofern nöthig, als der Sauerstoff die Zersetzung des als Ferment dienenden Körpers bedingt.

Diastase, welche 2 bis 3 Tage an feuchter Luft gelegen hat, verwandelt Stärkmehl und Zucker auch ohne allen Luftzutritt und ohne Einwirkung irgend eines Gases in reine Milchsäure.

Process. Die Milchgährung ist nichts als ein Fäulnissprocess, wobei die Elemente jener stickstofffreien Substanzen

sich nur so umlagern, dass unter Aufnahme von Wasser Milchsäure gebildet wird.

Zuweilen wird nicht reine Milchsäure gebildet, sondern zugleich Mannazucker; der Rohrzucker oder das Stärkmehl zerfallen in Milchsäure und Mannit: $C_{12} H_{11} O_{11} + HO = C_6 H_7 O_7 + C_6 H_5 O_5$.

Wenn diese Säure sich nicht mit einem andern Zersetzungsprocesse vereinigt, entweicht kein Gas. Wir finden hier nur eine Bestätigung der Liebig'schen Ansicht über die Natur des Ferments; es ist klar, dass es hier der Act der Umwandlung einer stickstoffhaltigen Substanz ist, der die Milchsäure bedingt, nicht aber der simple Contact oder eine katalytische Kraft.

Das Ferment behält so lange seine umwandelnde Kraft, als noch unzersetztes Protëin und unzersetztes Fett oder unveränderte Leimsubstanz vorhanden ist. Die Protëinverbindungen werden hierbei sowohl in Protëinoxyde als andre Zersetzungsproducte verwandelt; die Fette gehen meist in Fettsäuren über. Gasentwicklung findet bei der reinen Milchgährung nicht statt oder nur in geringem Grade.

Der Milchzucker der Milch verwandelt sich bei der allmähligen Umwandlung des Käsestoffs deshalb nicht vollständig in Milchsäure, weil die gebildete Säure den noch unzersetzten Käsestoff vor der Zersetzung schützt, die noch ferner nöthig ist, um allen Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln. Durch wiederholtes Sättigen der sauer gewordenen Flüssigkeit mit Alkali kann aller Milchzucker der Milch in Milchsäure verwandelt werden.

Buttersäuregährung.

Bedingungen: *a*) Milchsäure oder alle diejenigen Substanzen, aus denen Milchsäure durch Gährung hervorgehen kann.

b) Ferment. Als solches können ganz dieselben stickstoffhaltigen Körper, wie bei der Milchgährung dienen, nur dass sie einen Grad weiter in ihrer Zersetzung fortgeschritten sind.

Gährungspilze oder andere organische Formen werden bei regelmässigem Verlauf dieser Gährung nicht im Fermente beobachtet.

c) Wasser ist auch hier in gehöriger Menge nothwendig.

Am besten scheint die Proportion zu sein, dass die Zuckerlösung ungefähr 8^0 bis 10^0 B. hat.

d) Temperatur gleich wie bei der Milchgährung; doch geht die Buttergährung auch noch bei + 10° von Statten.

e) Sauerstoffzutritt ist hier in sehr geringem Masse nothwendig; ist die Gährung einmal eingeleitet, so geht sie ohne allen Luftzutritt von Statten.

Auch bei der Buttergährung ist es nothwendig, dass die gebildete freie Säure von Zeit zu Zeit gesättigt werde, weil sonst durch jene der Fortgang der Gährung verhindert wird.

Process. Bei dieser Gährung zerfällt die Milchsäure in Buttersäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff.

2 At. Milchsäurehydrat ($C_{12} H_{12} O_{12}$) zersetzen sich in 1 At. Buttersäurehydrat $= C_8 H_8 O_4 + 4 CO_2 + 4 H$.

Essigsäuregährung

ist die Oxydation des Alkohols in spirituösen Flüssigkeiten zu Essigsäure.

Bedingungen: *a*) Alkohol. Meistens sind nur geistige Flüssigkeiten der sauren Gährung fähig; doch scheint Zucker auch unmittelbar in dieselbe übergehen zu können.

b) Ferment. Zur sauren Gährung ist nicht, wie zur weinigen, ein stickstoffhaltiges Ferment erforderlich; eine kleine Menge Essigsäure oder eine Pflanzensäure reicht hin, um die saure Gährung hervorzurufen. Indessen können auch stickstoffhaltige Körper, wie Kleber, Eiweiss, saure Hefe denselben Process in spirituösen Flüssigkeiten bedingen.

Die *Essigmutter*, oft als Ferment empfohlen, ist eine sich aus dem Essig absetzende, gallertartige Substanz, welche bei der mikroskopischen Untersuchung aus einer Schimmelpflanze (*Mykoderma Aceti Pers.* oder *Hygrocrocis Ag.*) bestehend erkannt wird. Diese bildet sich im reinen Essig, der nur noch einige Salze, Zucker, Gummi und besonders etwas Protëin enthält, eben so wohl als in Essig, in dem Vegetabilien aufbewahrt werden. Die Umsetzung von Essigsäure und Protëin in diese Pflanze ist auf chemischem Wege verfolgt worden; concentrirte Essigsäure oder verdünnte Kalilauge ziehen nämlich daraus alles Protëin aus, so dass nur noch der Pflanzenzellstoff übrig bleibt.

1 At. Protëin $= C_{40} H_{31} N_5 O_{12}$ bilden mit
4 At. Cellulose $= C_{96} H_{84} O_{84}$

$=$ Mykoderma $= C_{136} H_{115} N_5 O_{96}$.

Die Entstehung der Cellulose aus Essigsäure ist leicht erklärlich, nämlich $6 C_4 H_3 O_3 + 3 HO = C_{24} H_{21} O_{21}$.

Dieses Pflänzchen ist zur Vollführung der sauren Gährung nicht unerlässlich nothwendig.

c) Wasser in hinreichender Menge; denn nur verdünnte Weine und Branntweine säuern.

d) Temperatur zwischen 30 und 35°. Bei der Schnellessigfabrikation steigert man die Temperatur bis 38 und 40°.

e) Zutritt von atmosphärischer Luft (d. h. von Sauerstoff) ist das wichtigste Erforderniss der sauren Gährung. Es ist daher bei der Essigbereitung nothwendig, dass der gährenden Flüssigkeit eine möglichst grosse Oberfläche gegeben, und gehöriger Luftwechsel eingeleitet werde.

Auf dieses Princip ist die Schnellessigfabrikation in den sogenannten *Essigbildern* gegründet. Auf mit Essig durchtränkte Buchenspäne, die sich in mit mehrern Luftlöchern versehenen Fässern befinden, wird verdünnter Branntwein gegossen bei 35°.

Process. Die Erscheinungen der langsam verlaufenden sauren Gährung gleichen ziemlich denen der Weingährung; die Flüssigkeit wird trübe, die Temperatur steigt, es entwickeln sich Bläschen von kohlensaurem Gas, auf der Oberfläche bildet sich eine kahnige Haut und Essigmutter setzt sich ab.

Bei der Schnellessigfabrikation so wie bei der Behandlung von Weingeist mit Platinschwamm wird keine Kohlensäure gebildet; die Entwicklung derselben hat bei der gewöhnlichen Essigbereitung nur in der Zersetzung anderer beigemengter organischer Substanzen ihren Grund.

Der Alkohol verwandelt sich durch blosse Sauerstoffabsorption in *Wasser* und *Essigsäure:* $C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_3O_2 + 3HO$. Bei unvollkommnem Luftzutritt wird keine Essigsäure, sondern *Aldehyd* gebildet. Der Alkohol scheint sich demnach bei der sauren Gährung nur gradweise in Essigsäure zu verwandeln.

Ein At. Alkohol nimmt 2 At. Sauerstoff auf, und bildet Aldehyd: $C_4H_6O_2 + 2O = C_4H_4O_2 + 2HO$, das Aldehyd geht aber an der Luft in Aldehydsäure und Essigsäure über: $C_4H_4O_2 + O = C_4H_3O_2 + HO$ und $C_4H_3O_2 + O = C_4H_3O_3$.

Berzelius sucht die Ursache der sauren Gährung in einer *katalytischen Kraft* des Ferments; nach Liebig ist die Essigsäure eine *Verwesung des Alkohols*, bedingt

durch andere, in ähnlichen Zersetzungsprocessen begriffene Körper.

Verwesung. Fäulniss. Vermoderung.

Bedingungen: *a*) Eine Temperatur über dem Gefrierpunkte. Unter diesem Punkte findet keine Art von Zersetzung statt; am vollkommensten erhalten sich alle organischen und organisirten Substanzen unter 0°; die Cadaver vorweltlicher Thiere haben sich Jahrtausende hindurch unversehrt im Polareise erhalten. Wenig über dem Frostpunkte sind kaum Spuren von Zersetzung bemerkbar; erst über 10° nehmen Fäulniss und Verwesung ihren Anfang, haben einen schnellen Fortgang und ein schleuniges Ende.

b) Gegenwart von Wasser. Die Fäulniss im engern Sinne des Worts kann nur unter Wasser statt finden, indem dieses den reichlichen Zutritt von Sauerstoff verhindert, und selbst in die Zersetzung mit eingeht. Allein auch bei der Verwesung ist die Gegenwart von Wasser unbedingt nothwendig. Daher schützt man organische Körper vor allerlei Zersetzung, wenn man ihnen alles Wasser entzieht, sei es durch Austrocknen bei gelinder Wärme oder im Luftzug; oder wende man Körper an, die, das Wasser der organischen Substanz anziehend, die Einwirkung der Feuchtigkeit auf dieselben verhindern. Auf letztre Weise mag es geschehen, dass Alkohol, Zucker, Kohlen und Salze, wie Kochsalz, Salpeter und dergl. *fäulnisswidrig*, *antiseptisch* wirken.

d) Zutritt von atmosphärischer Luft. Die Gegenwart von Sauerstoff ist unbedingt nothwendig, um die der *Verwesung* eigenthümlichen Eigenschaften hervorzubringen; ist doch die Verwesung nichts andres als ein langsamer Oxydationsprocess, eine unmerkliche Verbrennung. Es scheint zwar, als ob zur *Fäulniss* der Luftzutritt nicht erforderlich sei, ja als ob derselbe sogar durch Umhüllung der organischen Substanz mit Wasser verhindert werden müsste; allein man hat noch keinen Körper in *Fäulniss* übergehen sehen, der vorher nicht durch eigne theilweise *Verwesung* oder durch Berührung mit einer verwesenden Substanz zur Zersetzung disponirt worden wäre.

Der Sauerstoff scheint den ersten Anstoss zu geben, um eine Störung im Gleichgewichte der in der organischen Substanz zusammengruppirten Molecüle einfacher und zusam-

mengesetzter Art hervorzubringen. Körper, die entweder auf mechanische Weise den Luftzutritt verhindern, z. B. Wachs, Fett, Harz, Kalkbrei, oder solche, die den hinzutretenden Sauerstoff binden, seien sie fest oder gasförmig, z. B. Stickstoffoxyd, schweflige Säure, Schwefelblumen, Eisenfeilspäne, pflegen daher zur Erhaltung organischer Substanzen angewendet zu werden. *Verwesung und Fäulniss* werden von organischen Substanzen abgehalten, wenn dieselben in hermetisch verschlossenen Gefässen kurze Zeit bis zu wenigen Graden über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden (Appert's Methode): es tritt hier keine Verwesung ein, da der im Gefässe enthaltene, gasige Sauerstoff bei jener Temperatur mit der organischen Substanz verbunden, und so unfähig gemacht wird, die *Verwesung* und ***darauf folgende*** *Fäulniss* der organischen Substanz einzuleiten.

In *sauerstofffreien Luftarten* geht die Verwesung in Fäulniss oder Vermoderung über; die Gase selbst dienen dabei oft mit zur Erzeugung neuer Verbindungen.

e) Berührung mit bereits in Verwesung begriffenen Körpern. Eine Menge stickstofffreier organischer Substanzen unterliegt in reinem Zustande keiner freiwilligen Zersetzung, selbst wenn Wasser und reine (ausgeglühte staubfreie) Luft hinlänglich zutreten können. Die organischen Säuren und Pflanzenbasen, Stärkmehl und mehrere andre Körper gehen ebensowenig in Fäulniss oder Verwesung über, als Zucker allein sich in Alkohol und Kohlensäure zersetzt; wie hier die Hefe die Zersetzung bedingt, so dort die Fäulniss eines bereits in Zersetzung begriffenen, namentlich stickstoffhaltigen Körpers. So wie der Wasserstoff bei seiner Verbrennung, wenn er mit Stickstoff gemengt ist, denselben zu gleicher Verbindung mit Sauerstoff bestimmt, so wie das mit Silber legirte Platin schon in reiner Salpetersäure, wie das Silber allein, aufgelöst wird, so wie das sich zersetzende Wasserstoffhyperoxyd die Oxyde der edeln Metalle zu gleicher Sauerstoffabgabe anregt: so ruft erst ein bereits verwesender Körper in vielen andern eine ähnliche chemische Action, eine ähnliche Zersetzung, Verwesung oder Fäulniss, hervor (Liebig).

Daher verwandelt sich Harnbenzoësäure im faulenden Pferdeharn sehr bald in reine *Benzoësäure* und andere Producte, Harnstoff im sich zersetzenden Urin, oder wenn er in gährenden Zuckerflüssigkeiten aufgelöst ist, in *Kohlensäure* und *Ammoniak*, Amygdalin unter ähnlichen Verhältnissen in

Blausäure und andere Körper und Asparagin in *Asparaginsäure* und *Ammoniak*.

Besonders sind es stickstoffhaltige Körper, welche andere Substanzen zu solchen Zersetzungen anregen; denn sie selbst sind zur Zersetzung sehr geneigt, theils weil sie meist sehr zusammengesetzt sind, weil die grosse Anzahl ihrer locker zusammengehaltenen Molecüle leichter einen Anstoss zur Veränderung der gegenseitigen Lage erhält, theils weil ihre Elemente noch mannigfaltigeren Anziehungen unter einander folgen, als die der stickstofffreien Körper.

Daher kommt es, dass vorzüglich stickstoffhaltige Substanzen, die bereits in Zersetzung begriffen sind, so leicht gleiche Metamorphosen in andern organischen Körpern hervorzubringen vermögen. Diese stickstoffhaltigen Substanzen, wie Muskelfleisch, Eiweiss, Urin, sind dazu noch meist Gemenge mehrerer Substanzen, so dass in ihnen um so leichter die mannigfachen Verwandtschaften der verschiedenartigen, zusammengesetzten und einfachen Grundlagen rege werden müssen. Deswegen sind auch Flüssigkeiten, die mehr als eine organische Substanz, und namentlich eine stickstoffhaltige enthalten, um so geneigter zur Verwesung und Fäulniss. Darum lassen sich Cadaver auch schon länger aufbewahren, wenn die Gefässe derselben mit reinem Wasser ausgespritzt worden sind, da durch Entfernung des sich so leicht zersetzenden Blutes die übrigen Theile vor dem schnellen Eintritt einer gleichen Metamorphose verwahrt werden.

Aus dieser Ursache mag wenigstens zum Theil auch der Grund herzuleiten sein, weswegen starkem Luftzuge ausgesetzte Substanzen weniger leicht in Verwesung übergehen, da hierdurch die gebildeten Zersetzungsproducte weggeführt oder alsbald zerstört werden; auf letztere Weise muss auch die antiseptische Wirkung des Chlors, Chlorkalks und der Chromsäure zu erklären sein. Einen ähnlichen Grund mag die fäulnisswidrige Kraft einiger Substanzen haben, wie Mineralsäuren, Holzessig, Gerbstoff, arsenige Säure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Zinnchlorür u. a. m. Diese Körper, selbst in geringen Mengen angewandt, verhindern wohl zunächst die Metamorphose einiger, in einem Körper enthaltenen, leicht zersetzbaren Substanzen, indem sie sich mit diesem chemisch verbinden, und ihre Elemente auf gleiche Weise zusammenhalten, wie die Elemente der Salpetersäure, Unterschwefelsäure und vieler andern Säuren nur durch die Gegenwart von Wasser oder einer Base zusammen-

gehalten werden können. So verhindert man auch die Zersetzung von Pflanzensäften dadurch, dass man die in ihnen enthaltenen stickstoffreichen Körper durch Fällung oder Coagulation daraus entfernt.

Bei genauerer Untersuchung des Fäulnissprocesses ergiebt sich nun auch, dass, sobald das Gemisch nur einige Communication mit der Atmosphäre hat, in demselben stets vegetabilische oder animalische Organismen durch das Mikroskop wahrzunehmen sind; ja man hat das Auftreten von Infusorien und zwar der Vibrionen als wesentliche Bedingung der Fäulniss ansehen wollen: allein da diese Thierchen als organische und organisirte Körper doch endlich selbst wieder hinwegfaulen, so schien trotz der täglichen Erfahrung, die solche Thierchen stets in faulenden Stoffen nachweisen lässt, jene Ansicht noch einer Modification zu bedürfen. Helmholtz hat nun durch schlagende Versuche dargethan, dass jene Thierchen, die Vibrionen die Fäulniss an sich nicht nur sehr beschleunigen, sondern dass sie diesen Process auch wesentlich modificiren, dass sie aber keineswegs die alleinigen Erreger der Fäulniss sind. *Faulige Effluvien sind hiernach die eigentlichen Erreger der Fäulniss, während durch das Auftreten der Vibrionen die Art der Zersetzung wesentlich verändert wird.*

Helmholtz brachte eine fäulnissfähige Flüssigkeit in ein Gefäss, dessen Oeffnung mit einer Blase verschlossen wurde; hierauf erhitzt bis + 100° und mit der verschlossenen Oeffnung in eine faulende Flüssigkeit getaucht, konnte die fäulnissfähige Flüssigkeit mittelst Endosmose durch die Base wohl faulige Effluvien, aber keine Vibrionen aufnehmen; die Fäulniss trat hier in der so abgeschlossenen Flüssigkeit in der That eben so schnell ein, als wenn sie mit dem faulenden Gemisch in unmittelbarer Berührung gewesen wäre; allein das Ansehen der auf diese Weise (ohne Zutritt von Vibrionen) faulenden Masse war ein ganz andres, als bei der gewöhnlichen Fäulniss. Die Flüssigkeit blieb vollkommen klar, Fleischstücke zerflossen nicht zu Brei, wurden consistenter und behielten selbst die Querstreifung der Muskelprimitivbündel bei; von Vibrionen oder mikroskopischen Pflänzchen war nichts zu entdecken.

Manche Stoffe, z. B. Harnstoff, Blausäure, zersetzen sich auch in ausgeglühter Luft ohne Zutritt von Effluvien oder Infusorien.

Process. Die Natur jener Processe, die man mit den Namen: *Verwesung*, *Fäulniss*, *Vermoderung*, belegt hat, ist im Wesentlichen schon oben angedeutet worden. Es

versteht sich von selbst, dass die Art und die Menge der Zersetzungsproducte verschieden sein müssen, nicht nur nach den Verhältnissen, unter welchen die Metamorphose selbst vor sich geht, sondern auch nach der Verschiedenheit der Zusammensetzung einer jeden organischen Substanz: jedoch lässt sich im Allgemeinen dem Obigen etwa noch Folgendes hinzufügen.

Bei der Verwesung stickstofffreier organischer Körper verbindet sich zunächst ein Theil des Wasserstoffs derselben mit Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft zu Wasser; hierauf vereinigt sich entweder ein Theil Kohlenstoff mit einem entsprechenden Theile des in der organischen Substanz gebundenen Sauerstoffs und entweicht als Kohlensäure; oder es tritt ein Theil Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft noch an die organische Substanz und bildet eine höhere Oxydationsstufe. Ein Beispiel der letztern Art ist die Umbildung des Alkohols in Essigsäure: auf die erstere Weise geht die Verwesung des Holzes von Statten.

2 Aequ. Cellulose $= C_{48} H_{42} O_{42}$ zerfallen durch 14 At. Sauerstoff aus der Atmosphäre in 1 Aequ. Ulminsäure $= C_{40} H_{14} O_{12}$, 8 Aequ. Kohlensäure $= C_8 O_{16}$ und 28 At. Wasser $= H_{28} O_{28}$.

Bei der Verwesung vegetabilischer Substanzen findet oft eine so schnelle und heftige Sauerstoffabsorption statt, dass durch die Verdichtung des Sauerstoffs sich die Temperatur bedeutend erhöht, ja sich bis zur Selbstentzündung steigern kann, wie man dies schon oft bei feuchtem Heu, Mehl u. s. w. beobachtet hat.

Bei der Fäulniss stickstofffreier Körper wirken blos die Elemente der organischen Substanz selbst so wie die des Wassers nach ihren verschiedenen chemischen Anziehungen auf einander; der Kohlenstoff theilt sich hierbei meist in den Wasserstoff und Sauerstoff der organischen Substanz und des Wassers; es entstehen hierdurch neben Kohlensäure verschiedene Kohlenwasserstoffverbindungen oder Oxyde derselben. Ein Beispiel dieser Art von Zersetzung bietet wiederum die Fäulniss der Holzfaser dar.

1 At. Cellulose zersetzt sich mit 3 At. Wasser in 12 At. Kohlensäure und 12 At. Sumpfluft.

1 At. Cellulose	$= C_{24} H_{21} O_{21}$	12 At. Kohlensäure	$= C_{12} O_{24}$
3 At. Wasser	$= H_3 O_3$	12 At. Sumpfluft	$= C_{12} H_{24}$
	$C_{24} H_{24} O_{24}$		$C_{24} H_{24} O_{24}$

Bei unvollkommnem Luftzutritt und Mangel an Wasser findet Vermoderung statt; einem solchen Process sind z. B. die unter der Erdoberfläche verschütteten Vegetabilien unterworfen; die Bildung der Steinkohlen und Braunkohlen hat in einer Vermoderung jener ungeheuren Gewächse der Vorwelt ihren Grund; bei vielen dieser organischen Massen mag im Anfange der Zersetzung Zutritt von Sauerstoff statt gefunden haben, und nach dem Gesetze der Verwesung der Substanz eine Menge, wo nicht aller, Wasserstoff entzogen worden sein; später erst erzeugten sich vielleicht unter Mithülfe einer höhern Temperatur jene Massen von Kohlensäure, die wir so oft sich aus Kohlenflötzen entwickeln sehen. War die Luft hingegen schon vom Anfange der Zersetzung an ausgeschlossen, so erzeugte sich im Gegentheil eine grössre Menge von Kohlenwasserstoff, das als Grubengas bekannt ist.

Die spontanen Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper sind im Allgemeinen denselben Gesetzen unterworfen, wie die der stickstofffreien, nur dass bei ihnen noch die besonderen Anziehungen des Stickstoffs zum Wasserstoff ins Spiel kommen. Die thierischen Körper, meist mehr noch mit Wasser getränkt, als die vegetabilischen, sind in der Regel mehr zum Processe der Fäulniss, als zu dem der Verwesung geneigt, zumal da der Stickstoff, überall seine Verwandtschaft zum Wasserstoff geltend machend, um so mehr die Zersetzung des Wassers bedingt.

So geht der Harnstoff bei seiner Fäulniss mit 2 At. Wasser in kohlensaures Ammoniak über ($C_2 H_4 N_2 O_2 + H_2 O_2 = H_6 N_2 + C_2 O_4$).

Nur wenn sehr reichlicher Luftzutritt statt findet, wird die Ammoniakbildung verhindert und es entweicht freies Stickstoffgas; ist in diesem Falle noch eine starke Salzbasis zugegen, so wird dadurch zugleich die Salpetersäurebildung bedingt.

Bei der eigenthümlichen Fäulniss der stickstoffhaltigen Substanzen geht zwar der Kohlenstoff auch nach Art der Fäulniss stickstofffreier Körper Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff ein, es erzeugen sich reichliche Mengen von Kohlensäure, Kohlenwasserstoffarten und deren Oxyden, doch immer herrscht die Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das *Ammoniak*, vor, das wohl meist auch der Träger der abscheulichen Gerüche faulender Körper ist; dazu gesellen sich, wenn die organische Substanz

Schwefel oder Phosphor enthielt, noch die übelriechenden Verbindungen von Wasserstoff mit diesen Elementen.

Da die Zusammensetzung stickstoffhaltiger Substanzen in der Regel weit complicirter ist, als die stickstofffreier, so müssen auch die Zersetzungsproducte derselben weit mannigfaltiger sein, als bei jenen. Es wird der Perioden hier mehrere geben, wo aus den Zersetzungsproducten sich neue Producte erzeugen, bis am Ende der Metamorphose sich die organische Masse in Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und einen dem Humus ähnlichen Körper aufgelöst hat; es werden erst Myriaden von Würmern in den anfänglichen Zersetzungsproducten, in dem zusammenfallenden, verjauchenden Körper ihre Nahrung finden, ehe der ganze organische Complex sich in seine anorganischen Atome zerlegt hat.

Vielleicht dürfte die Bildung von *Fettwachs*, *Adipocire* in thierischen Körpern, die längere Zeit in feuchter Erde gelegen haben, eine Art von *Vermoderung* jener stickstoffhaltigen Substanzen seien; es ist wenigstens nicht ganz unwahrscheinlich, dass das durch Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen entstandene Ammoniak zur Bildung der im Fettwachs gefundenen Fettsäuren aus dem Fett und anderen organischen Substanzen Anlass gegeben hat.

Bekanntere Producte freiwilliger Zersetzungen.

Humus und Humussäure. Der ***Humus***, *Dammerde*, ist eines der Hauptproducte der Fäulniss und Verwesung von Pflanzenstoffen und macht einen wesentlichen Bestandtheil der fruchtbaren Ackererde aus.

Wird der Humus mit Wasser behandelt, so hinterlässt er einen braunen unlöslichen Körper, den sogenannten Moderstoff, und eine kohleartige Materie: in Auflösung ist das sogenannte Humusextract, welches keine Reaction auf Lackmus zeigt, und meist aus auflöslichen, humussauren Salzen besteht. Durch längeres Kochen des Humus mit Wasser erhält man die freie Humussäure; auch lässt sie sich durch Behandeln des Humus mit Kalilauge und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure erhalten. Am reinsten stellt man Humus und Humussäure dar, wenn man Zucker längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht; die Humussäure löst man in Ammoniak, worin der Humus ungelöst bleibt; durch

Salzsäure wird die Humussäure aus der Ammoniakverbindung gefällt.

Je nach der Einwirkung der äussern Agentien erhält man braune oder schwarze Körper; erstere nennt Mulder *Ulmin* = $C_{40}H_{16}O_{14}$ und *Ulminsäure* = $C_{40}H_{14}O_{12}$; letztere *Humin* = $C_{40}H_{15}O_{15}$, *Huminsäure* = $C_{40}H_{12}O_{12}$ und *Geïnsäure* = $C_{40}H_{12}O_{14}$. Diese Stoffe lassen sich sehr leicht in einander überführen; sie sind, wie man sieht, nur dem Wassergehalte nach verschieden; Ulmin und Humin sind amorph, geschmack- und geruchlos, in Wasser löslich. Die Ulmin- und Huminsäuren sind amorph, geschmacklos, in Wasser und Alkohol wenig löslich, röthen Lackmus, bilden mit Alkalien lösliche, mit andern Basen unlösliche Salze; die braune Ulminsäure wird durch concentrirte Säuren und Alkalien in die schwarze Huminsäure verwandelt. Durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat geben sie Ameisensäure und Kohlensäure unter Wasserstoffentwicklung. Mit Chlor und Salpetersäure geben alle diese Stoffe ähnliche Producte.

Quellsäure und Quellsatzsäure. Diese Säuren erzeugen sich vorzüglich bei der Fäulniss vegetabilischer Substanzen; sie sind in mehrern Quellwässern, im Bergmehl (kieselerdehaltige Skelete von Infusionsthierchen), in Eisenochern und Sumpferzen und besonders auch in der Ackererde mit Ammoniak verbunden gefunden worden; man erhält sie aus diesen Substanzen durch Auskochen mit Kalilauge; die mit Essigsäure im Ueberschuss versetzte Lösung wird mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt; das quellsatzsaure Kupferoxyd fällt nieder, während das quellsaure Salz in Lösung bleibt; letzteres wird durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen; diese Metallsalze zersetzt man einzeln mit Schwefelwasserstoff.

Reine Quellsäure, $C_{24}H_{12}O_{16}$, ist eine gelbliche Masse, nicht krystallinisch, von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, im Wasser und Alkohol löslich, röthet Lackmus, zersetzt sich beim Erhitzen und entwickelt, mit Kali erhitzt, Ammoniak. Sie bildet mit Basen leicht- und schwerlösliche, nicht krystallisirbare Salze; durch längeres Stehen an der Luft geht sie über in

Quellsatzsäure, $C_{48}H_{12}O_{24}$. Diese stellt trocken eine schwarzbraune, gesprungene Masse dar, die beim Reiben ein dunkelrothes Pulver giebt; sie schmeckt zusammenziehend, ist in Alkohol und Wasser ziemlich auflöslich, röthet Lackmus; ihre Salze sind von schwarzbrauner Farbe, und gleichen rück-

sichtlich ihrer Löslichkeit den quellsauren; durch Erhitzen wird diese Säure zersetzt, und entwickelt ammoniakalische Producte.

Merkwürdig ist, dass die oben genannten sieben Stoffe nicht nur in jeder fruchtbaren Ackererde als Zersetzungsproducte verwesender Vegetabilien gefunden werden, sondern dass dieselben auch meistens künstlich durch Säuren, durch Alkalien und auch durch blosse Hitze aus vegetabilischen Stoffen und selbst aus Protëinverbindungen dargestellt werden können. Man hat nämlich dieselben Stoffe aus Cellulose, Zucker, Stärkmehl, Gummi, Phlorrhizin und Protëin erhalten, wobei diese eben so gut aus der Atmosphäre Sauerstoff aufnehmen, als bei der natürlichen Verwesung.

Honigstein, $Al_2O_3 + 3\,C_4O_3 + 18\,HO$, ist wohl mit zu den Zersetzungsproducten zu rechnen, die sich bei der Vermoderung vegetabilischer Substanzen, bei der Bildung fossiler Kohle erzeugt haben; indessen ist er nur in der Braunkohle zu Artern gefunden worden; er krystallisirt in gelben, durchsichtigen Oktaëdern, wird beim Reiben negativ electrisch, und besteht aus Alaunerde und einer eigenthümlichen Säure, der

Honigsteinsäure, Mellithsäure, $C_4O_3 + HO$; diese erhält man aus dem Fossile durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak, Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker, und Zersetzen des honigsteinsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt in verworrenen Nadeln, schmeckt stark sauer, ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, röthet Lackmus, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender rusender Flamme, verkohlt bei der Destillation, wird durch Salpetersäure nicht verändert; aus alkoholischen Lösungen ist sie nicht wieder krystallisirt zu erhalten; ihre Salze sind unlöslich, ausser denen der Alkalien.

Erhitzt man mellithsaures Ammoniak auf 150°, so lange als noch Ammoniak entweicht, so verwandelt es sich in zwei neue, stickstoffhaltige Körper, einen indifferenten, in Wasser unlöslichen, *Paramid* genannt, und in ein in Wasser lösliches Ammoniaksalz = *euchronsaures Ammoniak*.

Paramid, C_8HNO_4, ist weiss, amorph, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser, nur in heisser Schwefelsäure löslich; beim Erhitzen verkohlt es; durch langes Kochen mit vielem Wasser wird es in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt ($C_8HNO_4 + 2\,HO$

$= H_3N + C_8O_6$). Durch Behandlung mit Alkalien wird es in Ammoniak und Mellithsäure zerlegt.

Euchronsäure, $C_{12}NO_6 + 2HO$, wird aus dem Ammoniaksalze durch Salpetersäure oder Salzsäure ausgeschieden; sie krystallisirt in geschobenen, vierseitigen Prismen; löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, röthet Lackmus, bei 200° verliert sie 2 At. Wasser; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt; durch Salzsäure und Salpetersäure wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; im verschlossenen Raume mit Wasser bis 200° erhitzt, verwandelt sie sich in doppeltmellithsaures Ammoniak. Wird in eine Lösung von Euchronsäure metallisches Zink gestellt, so bedeckt sich dasselbe augenblicklich mit einem prächtig blauen Ueberzug; durch Salzsäure lässt sich der blaue Körper vom Zink trennen; er bildet dann ein schwarzes Pulver, welches beim gelindesten Erwärmen weiss und in Euchronsäure wieder verwandelt wird.

Die Braunkohlen, *Lignite*, finden sich meist unter Sand und Thon unfern der Erdoberfläche; sie scheinen vorzüglich durch Vermoderung von Dikotyledonen entstanden zu sein. Ihrer Farbe nach sind sie sehr verschieden, lichtbraun bis schwarzbraun gefärbt; die schönste braune Farbe giebt die *Umbra;* sie zeigen meist noch ziemlich deutliche Holzgestalt; sehr feste und glasige Braunkohle nennt man *bituminöses Holz;* sie enthalten eine braune, extractartige, dem Humus ähnliche Masse, oft Eisenvitriol, Bittersalz, Alaun, Schwefelblei und vorzüglich Schwefeleisen, dessen Oxydation oft Selbstentzündungen veranlasst; deshalb hinterlassen sie bei der Verbrennung viel Asche; bei der trocknen Destillation geben sie dieselben Producte, wie das Holz. In den Braunkohlen findet man oft eingeschlossen: *Retinit*, *Bernstein* und *Bergtalg*.

Die Steinkohlen, *Schwarzkohlen*, haben wohl ein höheres Alter als die Braunkohlen; sie scheinen meist das Vermoderungsproduct von urweltlichen Monokotyledonen, namentlich Farrenkräutern, Lykopodien und Equiseten zu sein; sie kommen meist in grossen Lagern vor, die mit Schieferthon und Sandstein abwechseln; es zeigt sich an ihnen keine Holztextur mehr, sie sind weit compacter und dichter als Braunkohle, schwerer als Wasser; ihrem Kohlenstoffgehalte nach sind sie sehr von einander verschieden; die schwerste, dichteste und kohlenstoffreichste Steinkohle ist der *Anthracit*.

Alle Steinkohlen enthalten mehr oder weniger Wasserstoff,

etwas Sauerstoff und auch Stickstoff; ihrem verschiedenen Gehalte an Wasserstoff verdanken sie ihr verschiedenes Verhalten in der Hitze, einige zerfallen bei der Destillation zu Pulver, *Sandkohle*, andere sintern etwas zusammen, *Sinterkohle*, und noch andere bilden nach dem Glühen schwarze, geschmolzene, glasige Massen, *Backkohle;* letztere enthalten am meisten Wasserstoff und geben die grösste Menge ölbildendes Gas; die Rückstände der ausgeglühten Backkohle nennt man *Coaks.*

Idryl, C_3H; der sogenannte *Stupp* wird in Idria als Nebenproduct bei der Verarbeitung bituminöser Quecksilbererze gewonnen; aus diesem wird es durch Alkohol ausgezogen, in concentrirter siedend heisser Essigsäure gelöst und dann in Alkohol umkrystallisirt; weisse, lockre Masse, aus feinen Krystallblättchen bestehend, ohne Geruch und Geschmack; schmilzt bei + 86° und sublimirt sich unzersetzt; in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Essigsäure löst es sich nur bei der Siedehitze leicht auf; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit goldgelb; alle Lösungen irisiren stark.

Idrialin, $C_{42}H_{14}O$, sublimirt sich unterm Schmelzen des Idrianer Quecksilberlebererzes; man erhält es jedoch besser durch Auskochen des Lebererzes mit reinem Terpenthinöl; aus dem Oel schiesst das Idrialin in feinen farblosen Krystallen an, schmilzt schwierig und zersetzt sich dabei; unlöslich in Wasser und wenig in Alkohol und Aether; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit indigblauer Farbe aufgelöst.

Bergtalg. Man findet hiervon verschiedene Arten, fast alle sind aber den bisherigen Untersuchungen nach sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen; so ist der *Hatchetin* oder *Scheererit* ein Gemeng von polymeren Stoffen $= CH_2$, der *Ozokerit* von Stoffen, deren Zusammensetzung $= CH$; ein anderer Bergtalg wurde aus Stoffen bestehend gefunden, deren Zusammensetzung $= C_2H$ war.

Zersetzung organischer Körper durch Wärme.

Im Allgemeinen folgt die Umwandlung organischer Körper beim Erhitzen denselben Gesetzen, die wir bei der Fäulniss kennen gelernt haben; findet zumal die Zersetzung der organischen Substanz bei erhöhter Temperatur im Wasser oder wenigstens im feuchten Zustande statt, so sind die Er-

scheinungen dieser Metamorphose fast nur dem Grade des Bedingnisses, nicht dem Wesen des Processes nach verschieden.

Wie sich Blausäure bei der Fäulniss in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt, so zerfallen im Wasser Oxalursäure bei 100° in Oxalsäure und Harnstoff ($C_6 H_3 N_2 O_7 + HO = C_4 O_6 + C_2 H_4 N_2 O_2$) und Asparagin bei 150° in Asparaginsäure und Ammoniak ($C_8 H_8 N_2 O_6 + HO = H_4 NO + C_8 H_5 NO_6$).

Durch gelindes Erwärmen mancher Substanzen wird schon eine Störung im Gleichgewichte der näheren oder entfernteren Bestandtheile und somit eine Umlegung der Atome bewerkstelligt; das vorsichtige Erwärmen bis zum Schmelzpunkte, das *Rösten* mancher organischen Substanzen, giebt hierzu deutliche Beispiele.

So wird das Stärkmehl beim Rösten in Gummi, der Rohrzucker in Schleimzucker verwandelt.

Ganz so wie bei der Fäulniss findet auch beim Erhitzen organischer Körper ohne Wasser entweder eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und den Sauerstoff der Substanz statt, indem sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und eine den ganzen Wasserstoff enthaltende Substanz erzeugt; oder der Sauerstoff der Substanz bildet mit einem Theile Wasserstoff und Kohlenstoff Wasser und Kohlensäure, wobei Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen abgeschieden werden.

Indessen wirkt die Wärme, vorzüglich bei Abwesenheit von Wasser und verhindertem Luftzutritt, d. h. bei der *trocknen Destillation*, zugleich disponirend; sie bedingt nämlich vorzüglich die Bildung solcher Substanzen, die bei höherer Temperatur Gasform annehmen; denn die Zersetzungsproducte selbst sind sehr verschieden nach der Temperatur, der eine organische Substanz ausgesetzt wurde. Es lassen sich in dieser Hinsicht sogar gewisse Perioden der Zersetzung unterscheiden.

In der ersten Periode bei Anwendung der geringsten Hitzegrade entstehen gewöhnlich neben Wasser und Kohlensäure jene Säuren, die man mit dem Namen der brenzlichen belegt und die meist ein einfacheres Radical haben, als der zersetzte Körper; oder es bilden sich leicht entzündliche, wasserstoffreiche Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest werden, *Brandharze*, *Brandöle*, *fettartige Körper* u. s. w.

In der zweiten Periode bei gesteigerter Temperatur

werden diese Körper selbst wieder zersetzt, der Sauerstoff der gebildeten *Brenzsäure* verbindet sich mit einem Theile Wasserstoff zu Wasser, ein andrer Theil Sauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und Kohlensäure; es entstehen neue sauerstoffarme Körper, Kohlenwasserstoffverbindungen fester, flüssiger und gasiger Art; zugleich findet auch in diesem Grade Abscheidung von Kohle statt.

In der letzten Periode der Zersetzung, bei den stärksten Hitzegraden, bilden sich nur rein anorganische Verbindungen; Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas, Sumpfluft, reines Wasserstoffgas und Kohlenstoff scheiden sich ebenfalls aus.

Nicht alle Körper durchlaufen bei ihrer Zersetzung diese drei Perioden; je zusammengesetzter ein organischer Körper ist, je zusammengesetzter seine Radicale selbst sind, desto vielfacher, desto mannigfaltiger, desto verschiedenartiger werden seine Zersetzungsproducte bei verschiedenen Temperaturen sein.

Der ganze Verlauf der trocknen Destillation besteht in der wiederholten Bildung von Radicalen, die, je länger und je mehr sie der Hitze ausgesetzt sind, immer um so einfacher werden, bis sie sich endlich zu ganz einfachen, binären, anorganischen Verbindungen constituiren. Dies gilt insbesondere von den thierischen, stickstoffhaltigen Körpern, die meist zusammengesetztere Radicale haben. Bei ihnen lassen sich daher jene verschiedenen Perioden weniger genau unterscheiden; doch behauptet auch hier schon in dem ersten Grade der Stickstoff seine Verwandtschaft zum Wasserstoff, während auf der andern Seite sich meist Kohlensäure, Wasser, Kohlenwasserstoffverbindungen und Oxyde derselben erzeugen.

Daher erkennt man stickstofffreie organische Körper meist daran, dass sie bei der trocknen Destillation sauer reagirende Producte liefern, während die Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Körper alkalisch reagiren.

Jene Producte der trocknen Destillation organischer Körper vermehren sich noch, wenn der zersetzten Substanz ein anorganischer Körper beigemengt war, welcher zugleich prädisponirend wirkte. (S. unten).

Destillationsproducte organischer Säuren.

Die Zersetzungen organischer Säuren in der Wärme sind zur Zeit am genauesten studirt worden, theils weil ihre

Radicale meist einfacher und demnach ihre Producte weniger complicirt sind, theils weil ihre Zusammensetzung selbst am genauesten bestimmt werden kann. Bei den meisten organischen Säuren hat man gefunden, dass in der ersten Periode der trocknen Destillation in der Regel neue Säuren mit einfacherem Radicale, *Brenzsäuren*, unter Abgabe von Wasser oder Kohlensäure oder von beiden gebildet werden; ja es hat sich herausgestellt, dass in dieser ersten Periode sehr wesentliche Unterschiede in den Zersetzungsproducten bei oft einander sehr naheliegenden Temperaturgraden statt haben.

Gallussäure liefert bei 210° Pyrogallussäure und Kohlensäure, bei 250° Metagallussäure, Kohlensäure und Wasser, Aepfelsäure bei 150° Fumarsäure und Wasser, bei 200° Equisetsäure und Wasser, Weinsäure und Traubensäure, bei 190° Brenzweinsäure, Wasser und Kohlensäure, über 200° Brenztraubensäure und dieselben Nebenproducte.

In der Regel wird bei der trocknen Destillation der Säuren zugleich die Ausscheidung von etwas Kohle und die Bildung von einer bräunlichen, öligen Substanz bemerkt; diese Erscheinungen sind immer von einer theilweisen Zersetzung der Brenzsäure selbst herzuleiten, wie sich von selbst ergiebt, wenn man die Zusammensetzung der Brenzsäure mit der der ursprünglichen Säure vergleicht.

Die Brenzsäuren, so wie sie ausser den erwähnten Säuren auch *Citronensäure*, *Mekonsäure*, *Chinasäure* und *Schleimsäure* liefern, sind meistens nur bei der Temperatur flüchtig, bei welcher sie gebildet wurden; werden sie viel über jene Temperatur hinaus erhitzt, so zersetzen sie sich nach den oben angeführten Regeln.

Die wichtigsten flüchtigen, durch Destillation nicht zersetzbaren Säuren sind; *Essigsäure*, *Ameisensäure*, *Bernsteinsäure* und *Benzoësäure;* dieselben werden aber zerlegt, wenn man sie durch glühende Röhren leitet, oder wenn man sie an Basen bindet und erhitzt. (S. unten).

Destillationsproducte der Pflanzenalkaloide.

Wegen der höchst complicirten Zusammensetzung der Pflanzenbasen ist das Verhalten dieser Körper bei der trocknen Destillation noch wenig untersucht. Die bisherigen Beobachtungen über ihre Zersetzung in der Hitze haben nur gelehrt, dass diese den Destillationen anderer stickstoffhaltiger Körper nicht unähnlich ist.

Destillationsproducte der Fette.

Unterwirft man die Fette und fetten Oele vorsichtig der trocknen Destillation, so fangen sie bei 300° bis 320° an, in eine dem Sieden ähnliche, wallende Bewegung zu gerathen, wobei sich zunächst Wasserdämpfe entwickeln, die als die Producte der ersten Zersetzung anzusehen sind; denn schon hat das Fett nach ihrem Entweichen eine Veränderung erlitten. Bald darauf entwickeln sich auch Kohlensäure, entzündliche Gasarten und Dämpfe; sammelt man die letzteren in einer wohl abgekühlten Vorlage, so findet man meist die den einzelnen Fettarten entsprechenden Fettsäuren, vorzüglich *Elaïnsäure*, *Margarinsäure* und *Stearinsäure*, neben diesen aber auch noch eine flüchtige, die Augen und Nase sehr reizende Substanz, *Acroleïn*, und eine flüchtige, in Wasser lösliche, Lackmus röthende Fettsäure, *acidum sebacicum*, $C_{10} H_8 O_3$, so wie auch grössere oder geringere Mengen von Benzoësäure und Essigsäure.

Erhitzt man diese Zersetzungsproducte von Neuem bei höherer Temperatur, oder unterwirft man die Fette selbst einer sehr jäh steigenden Hitze, glüht man sie z. B. mit Sand, Ziegelmehl, Coakspulver und dergl., oder lässt man sie auf rothglühende, feste Körper fliessen: so erfolgt sogleich eine vollkommene Zersetzung, indem sich hier aus den sauerstoffarmen Körpern fast nur leicht entzündliche Kohlenwasserstoffverbindungen, namentlich ölbildendes Gas und demselben analog zusammengesetzte Körper (*Triyl*, $C_3 H_1 ½$, und *Ditetryl*, $C_2 H_2$), erzeugen.

Destillationsproducte der Harze.

Die Harze verhalten sich im Allgemeinen in der Hitze als sehr kohlenstoff- und wasserstoffreiche Körper, den Fetten nicht unähnlich; werden sie nämlich vorsichtig in verschlossenen Gefässen erhitzt, so liefern sie ausser ein wenig Wasser und den gewöhnlichen gasigen Producten vorzüglich sogenannte *Brandsäuren* und *Brandöle*, d. h. Körper, welche, den Harzen gleich, in Wasser unlöslich, auflöslich in Alkohol, meist Lackmus röthen und sich mit Basen verbinden können, auf der andern Seite aber Körper, die rücksichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften, sehr den in der Natur vorkommenden ätherischen Oelen gleichen, und auch nicht den widrigen Geruch der gewöhnlichen Zersetzungsproducte organischer Körper haben. Diese

Brandöle sind höchst wahrscheinlich nach der Art und Zusammensetzung des zersetzten Harzes höchst verschieden.

Fremy erhielt ein solches Oel bei vorsichtig geleiteter Destillation eines Harzes; dasselbe, von ihm *Resineïn* genannt = $C_{20} H_{15} O$, ist farblos, von schwachem Geruch, siedet bei 250°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Ganz wie die Fette, werden die Harze durch schnell gesteigerte Temperatur unter Zurücklassung von wenig Kohle hauptsächlich in ölbildendes Gas und flüssige und feste, flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen zersetzt.

Einige Körper letzterer Art, welche es gelungen ist aus dem bei der Leuchtgasbereitung durch Fichtenharz (von *Pinus maritima*) beim Abkühlen erhaltenem Oele abzuscheiden, sind folgende:

Harznaphtha, $C_7 H_4$, ein farbloses, flüchtiges Oel, welches in der Kälte nicht erstarrt, bei 108° unzersetzt überdestillirt, in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen auflöst.

Harzthran, Retinol, $C_8 H_4$, ein farbloses Oel, welches bei 240° siedet, und vorzüglich gut den Schwefel auflöst.

Retisterin, $C_{16} H_7$, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 67° schmelzen und bei 325° sieden, in Wasser unlöslich sind, sich aber in kochendem Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen leicht auflösen.

Dracyl und Draconyl. Wird Drachenblut der trocknen Destillation unterworfen, so bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Benzoësäure, Essigsäure, und ein schwärzlich rothes Oel. Destillirt man letzteres wiederholt bei + 180°, so erhält man das Oel farblos. Dieses zerfällt unter 186° oder beim Destilliren mit einem fetten Oel in 2 Kohlenwasserstoffe.

Das *Dracyl*, $C_{14} H_8$, ist farblos, von ätherartigem Geruch, brennendem Geschmack, spec. Gewicht = 0,804 (bei + 23°), kocht bei + 106°, erstarrt bei — 20° noch nicht, bricht das Licht stark, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, entzündlich, luftbeständig; rauchende Salpetersäure erzeugt in der Kälte eine schwere, gelbe, nach Bittermandelöl riechende, süsse Flüssigkeit, *Nitrodracyl*, $C_{14} H_7 NO_4$; beim Erhitzen mit Salpetersäure im Ueberschuss bildet sich *Nitrodracylsäure*, $C_{16} H_6 NO_8$, weisse sternförmig gruppirte Nadeln, ihre Salze detoniren beim Erhitzen.

Das *Draconyl*, $C_{14} H_7$, weiss, fest, von Perlmutterglanz, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Kali, löslich in fetten und flüchtigen Oelen; für sich allein nicht flüchtig; rauchende

Salpetersäure bildet *Nitrodraconyl*, $C_{14} H_6 NO_4$, eine gelblich-weisse, käsige Substanz, die in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien unlöslich ist.

Toluin, $C_{14} H_8$, wird durch trockne Destillation des Harzes aus dem Tolubalsam erhalten; es ist farblos, dünnflüssig, spec. Gewicht = 0,87 (bei + 18°), siedet bei + 108°, unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, löslicher in Aether. Mit Chlor bildet es verschiedene Verbindungen = $C_{14} H_7 Cl$, $C_{14} H_6 Cl_2$, $C_{14} H_6 Cl_3$, $C_{14} H_5 Cl_7$ und $C_{14} H_2 Cl_6$; mit rauchender Schwefelsäure bildet es *Toluidschwefelsäure*, $C_{14} H_7 SO_2 + SO_3 + 3 HO$, mit Salpetersäure das *Protonitrobenzoën* oder *Nitrotoluid*, $C_{14} H_7 NO_4 = C_{14} H_7 O + NO_3$ und *Binitrobenzoën* oder *Binitrotoluid*, $C_{14} H_7 N_2 O_8 = C_{14} H_7 O_2 + 2 NO_3$. Wird das Nitrotoluid mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich eine organische, sauerstofffreie Base, das Toluidin, $C_{14} H_9 N$; dasselbe krystallisirt in grossen breiten Blättern, in Alkohol und Aether löslich, von weinartigem, aromatischem Geruche, färbt Dahlienpigment grün, verdampft bei allen Temperaturen; schmilzt bei + 40°, siedet bei + 198°, giebt gleich dem Anilin dem Fichtenholz eine gelbe Farbe, wird aber nicht durch Chlorkalk veilchenblau und durch Salpetersäure tiefroth; giebt mit den meisten Säuren krystallinische Salze; letztere enthalten alle wenigstens 1 At. Wasser, ausser den Verbindungen mit Wasserstoffsäuren.

Destillationsproducte des Holzes.

Die Zersetzungsproducte des Holzes bei der trocknen Destillation sind genauer untersucht als die meisten der vorerwähnten Körper, da zum Behufe des gewöhnlichen Lebens das Holz einem solchen Processe öfter unterworfen wird, um daraus *Kohlen*, *Theer* oder *Holzessig* zu gewinnen.

Die Zersetzungsproducte der Verkohlung des Holzes sind wie die aller anderen Körper, je nach der angewendeten Temperatur qualitativ und quantitativ höchst verschieden. Die Zersetzung des Holzes beginnt schon bei 150°, hierbei entwickelt sich vorzüglich Wasser und Kohlensäure; mit Erhöhung der Temperatur tritt immer wieder eine neue Gasentwicklung ein, bis in der Rothglühhitze alle Entmischung des Holzes beendigt ist; bei einer solchen langsamen Zersetzung des Holzes wird mehr Kohle, Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffgas erzeugt, aber weit weniger Theer und Holzessig, als bei einer Zersetzung in schnell vermehrter Hitze.

Es liegt am Tage, dass jene Producte auch zum Theil nach der Art des Holzes höchst verschieden sein müssen; denn obgleich die Holzfaser selbst in allen Holzarten ziemlich gleich ist, so müssen doch die Nebenbestandtheile, wie Harze, Gummi u. s. w. die Producte wesentlich verschieden machen. Immer hat man jedoch gefunden, dass bei der trocknen Destillation des Holzes sich im Anfange ein ziemlich reines Wasser, alsdann eine schwächer und später eine stärker saure Flüssigkeit, *Holzsäure*, und endlich eine Menge von brenzlichen Substanzen entwickelt, die sich zu einer braunen, zähen, dickflüssigen Masse, dem *Theer*, condensiren.

Holzsäure.

Die saure Reaction und der stechende Geruch jener wässrigen Flüssigkeit rührt von dem Gehalte derselben an Essigsäure her; diese ist zum Theil mit Brandharz und Brandöl verbunden; ausser diesen Körpern hat man in der gewöhnlichen Holzsäure noch eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz von brauner Farbe und stinkendem Geruch und eine spirituöse Flüssigkeit, den *Holzgeist*, gefunden.

Holzgeist, Holzspiritus. Wird die Holzsäure im Grossen noch einmal umdestillirt, und das zuerst Uebergehende besonders aufgefangen, so erhält man eine leichte, gelb gefärbte, geistig riechende Flüssigkeit, welche noch etwas Wasser, ein flüchtiges Brandöl, einen gelben Farbstoff und einen eigenthümlichen, spirituösen Körper, *Mesit*, enthält.

Das Mesit, $C_6 H_6 O_4$, ist dünnflüssig, von angenehmem ätherartigem Geruche, brennendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,919 bei + 22°, siedet bei 58°, lässt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen, so auch mit Alkohol und Aether; durch Behandlung mit Kalkhydrat oder anderen starken Basen wird dieser Körper in Essigsäure ($C_4 H_3 O_3$) und eine neue spirituöse Substanz, den eigentlichen *Holzgeist*, $C_2 H_4 O_2$, zerlegt.

Der durch Kohle und Kalk vom gelben Farbstoffe und durch Chlorcalcium vom Wasser befreite Holzgeist, *Holzalkohol*, ist farblos, dünnflüssig, von ätherartigem Geruche, von sehr brennendem Geschmacke, spec, Gew. = 0,798 bei + 20°, siedet bei 66°, lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen, ist entzündlich und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme; fein

vertheiltes Platin wird in seinem Dampfe glühend, hierbei bildet sich vorzüglich Ameisensäure und *Formal*.

Dieser Körper zeigt eine auffallende Analogie mit dem Alkohol, die noch mehr aus seinen Zersetzungsproducten ersichtlich wird; so giebt er, mit Schwefelsäure digerirt, ein ätherartiges Gas, *Methyloxyd, Holzäther*, das ein Atom Wasser weniger als er selbst enthält, und also in dasselbe Verhältniss zu ihm tritt, wie der Weinäther zum Weinalkohol; mit den meisten andern Säuren geht er, wie der Weinalkohol, flüchtige Verbindungen ein, Körper, die den Naphthen ganz analog zusammengesetzt sind. Von oxydirenden Körpern so wie von ätzenden Alkalien wird er auf eine dem Alkohol völlig ähnliche Weise zersetzt. Gleich diesem löst er insbesondere die an der Luft zerfliesslichen Mineralsalze auf, so wie auch alle in Alkohol löslichen, organischen Substanzen; auch verbindet er sich mit einigen Salzen, z. B. Chlorcalcium, wie gewöhnlicher Alkohol, in bestimmten Proportionen, doch unterscheidet er sich von diesem wieder dadurch, dass er mit wasserfreier Baryterde eine krystallinische Verbindung eingeht.

Theer.

Die bei der trocknen Destillation des Holzes und anderer vegetabilischer Substanzen später gesammelte, dicke, zähe, übelriechende Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus mit Essigsäure gesättigten Brandölen und Brandharzen; ausserdem hat Reichenbach aber noch mehrere eigenthümliche Substanzen durch wiederholte Destillationen und verschiedene Behandlung aus dem Theer selbst wieder ausgeschieden, von denen es sich meist nicht mit Bestimmtheit darthun lässt, ob sie Producte der ursprünglichen Destillation des Holzes oder erst Producte der wiederholten Destillation des Theers sind.

Brandöle sammeln sich fast bei jeder trocknen Destillation je nach der angewendeten Temperatur und der Art der zersetzten Substanz in verschiedener Menge und verschiedenen Eigenschaften an. Im Allgemeinen sind die zuerst übergehenden Oele farblos, dünnflüssig, von widrigem Geruche und brennendem Geschmacke, leicht entzündlich, mit gelber, rusender Flamme verbrennend. Viele derselben absorbiren aus der Luft Sauerstoff, und färben sich dann braun und schwarz, indem sie sich, wie die ätherischen Oele, verharzen; derselbe Process wird durch schwefelsaures Eisenoxyd bedingt, welches zu Oxydul reducirt wird.

In Alkohol, Aether und fetten Oelen sind sie leicht löslich, unlöslich in Wasser; mit Schwefelsäure bilden sie eigenthümliche Säuren, die selbst mit Baryt und Bleioxyd lösliche Salze geben; von Salpetersäure werden sie verharzt; für Harze und selbst für Caoutchouk sind sie gute Lösungsmittel; das letztre lassen sie, wenn sie harzfrei sind, beim Verdunsten mit allen seinen frühern Eigenschaften zurück.

Phenyloxyd, $C_{12} H_6 O_2$. Werden die Brandöle des Theers, welche zwischen + 150° und 200° überdestillirt sind, mit ganz concentrirter Kalilauge bis + 150° erhitzt, so bildet sich eine krystallinische Masse, die auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet; diese Kaliverbindung durch Salzsäure zersetzt, liefert ein Oel, *Phenyloxyd*; es ist eine farblose durchsichtige Flüskeit, erstarrt bei + 8° zu langen, vierseitigen Nadeln, die erst bei + 34° wieder schmelzen, spec. Gewicht bei + 18° = 1,065, siedet bei + 187°, wird in Wasser ein wenig gelöst, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, löst Schwefel und Jod auf, löst sich nicht in Ammoniak, leicht in fixen Alkalien, coagulirt Eiweiss. Mit Chlorgas liefert es Chlorindoptensäure; mit Salpetersäure liefert es *Phenicinsalpetersäure* (= $C_{12} H_3 N O_4 + N O_5 . H O$), so wie auch Pikrinsalpetersäure, mit Salzsäure färbt sie Tannenholz blau.

Brandharze gehen bei der trocknen Destillation meist später über als die Oele, jedoch geht mit den Oelen meist etwas Harz und mit den Harzen etwas Oel über; die Verhältnisse, in welchen diese beiden Gattungen von Körpern in den Destillationsproducten vorkommen, sind übrigens sehr verschieden. Die Brandharze ähneln im Allgemeinen sehr den gewöhnlichen Harzen, jedoch zerfallen sie selbst wieder in zwei Unterabtheilungen, von denen die eine jene Harze umschliesst, welche meist mit Essigsäure verbunden vorkommen, Lackmus röthen und andere saure Eigenschaften zeigen, während die andere die indifferenten Körper dieser Art umfasst.

Paraffin, ein dem ölbildenden Gase polymerer Körper, findet sich nicht blos im Holztheer, sondern auch in jenen theerartigen Massen, die sich bei der trocknen Destillation von andern vegetabilischen und animalischen Substanzen, von Braunkohlen, Alaunschiefern und Steinöl bilden.

Am besten erhält man es, wenn Buchentheer zur Trockenheit abdestillirt, und das in der Vorlage zu unterst befindliche Theeröl noch einmal destillirt wird, bis das übergehende dick zu werden anfängt; das nachher besonders aufgefangene Destillat ist Pa-

raffin, welches durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure bei 50° und Auflösen in kochendem Alkohol noch zu reinigen ist.

Das Paraffin ist weiss, krystallinisch, fettglänzend, ohne Geschmack und Geruch, schmilzt bei 43,7°, bildet bei höherer Temperatur weisse Dämpfe, und lässt sich unzersetzt destilliren, entzündet verbrennt es mit weisser, heller Flamme ohne Rus; es wird weder von Säuren, noch Alkalien, noch einem andern Körper zersetzt, löst sich nicht in Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Aether, flüchtigen Oelen und warmen fetten Oelen auf; lässt sich mit Schwefel, Phosphor, Wachs, Harz zusammenschmelzen.

Eupion findet sich, besonders dem Paraffin anhaftend, in verschiedenen Theerarten und besonders in den Destillationsproducten fetter Oele.

Durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und mit kaustischem Kali und sehr langsame Destillation wird es gereinigt.

Das Eupion bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, welche das Licht nur schwach bricht; leitet Electricität nicht, spec. Gew. = 0,655 bei 20°, ohne Geschmack; von schwachem, nicht unangenehmem Geruche, siedet bei 47°, destillirt unverändert über, löst sich in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, brennt mittelst eines Dochtes mit heller, nicht rusender Flamme, wird durch Mineralsäuren und ätzende Alkalien nicht zersetzt, lässt sich mit keinem Körper in bestimmten Proportionen verbinden, löst Jod, Schwefel, Phosphor, Fette und Harze ziemlich leicht auf.

Kreosot, $C_{14}H_9O_2$, findet sich in allen Destillationsproducten vegetabilischer und animalischer Körper; im Holzessig, der ihm seine antiseptische Kraft verdankt, findet sich ungefähr 1½ Procent davon, am meisten im Theer aus Torf.

Aus dem Holzessig erhält man es durch einen sehr complicirten Process; man sättigt nämlich den bis zu 70° erwärmten Essig mit verwittertem Glaubersalz, durch welches das brenzliche Oel abgeschieden wird; dieses Oel oder Buchentheer (welcher 20 bis 25% Kreosot enthält) wird zur Hälfte abdestillirt, und das Destillationsproduct noch einmal rectificirt, und in einzelnen Portionen aufgefangen; so lange die übergehende Masse auf Wasser schwimmt, enthält sie Eupion und ist zu entfernen; die später kommende, untersinkende besteht grösstentheils aus Kreosot; dieses wird mit kohlensaurem Kali gemischt und dann abdestillirt, das De-

stillat mit verdünnter Phosphorsäure vom Ammoniak befreit; so lange es noch durch Kali gebräunt wird, behandelt man es wiederholt mit Phosphorsäure und mit Kalilauge.

Das Kreosot ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, bricht das Licht sehr stark, von durchdringend widrigem Geruche und brennendem, ätzendem Geschmacke, spec. Gew. = 1,037 bei 20°, ist nicht zum Gefrieren zu bringen, siedet bei 203°, leitet Electricität nicht; wird nur wenig vom Wasser aufgenommen (1 Th. in 80 Th. Wasser), mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen; es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, an der Luft wird es nicht verändert, entzündet verbrennt es mit leuchtender, stark rusender Flamme: durch Körper, die den Sauerstoff leicht abgeben, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, Salpetersäure wird es oxydirt und verharzt; durch glühende Röhren geleitet wird es zersetzt; es löst Schwefel, Selen und Phosphor und eine Menge Salze, Alkaloide, Harze und fette Oele auf; Kalium oxydirt sich darin, von Schwefelsäure wird es roth, braun und endlich schwarz gefärbt; mit Essigsäure lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen; mit Alkalien geht es krystallinische Verbindungen ein; es fällt Gummi und Eiweiss, nicht aber Leim aus seinen Lösungen, wirkt blutstillend, schützt organische Körper vor Fäulniss.

Picamar ist der Körper, welcher allen empyreumatischen Stoffen den bittern Geschmack ertheilt.

Man gewinnt es aus dem Buchentheer (welcher 17 bis 20% davon enthält); indem man denselben destillirt, und durch Fractionirung des Destillates dasjenige besonders auffängt, welches am dichtesten, am schwersten ist; das in der Kälte vom Paraffin abgeseihte Product wird mit Kalilauge versetzt; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Picamarkali ab; diese werden abgepresst und wiederholt mit Kalilauge gelöst und umkrystallisirt, und endlich durch Phosphorsäure zersetzt und destillirt.

Das reine Picamar ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, von schwachem Geruche, ausnehmend bitterm, hintennach brennendem Geschmack, spec. Gew. = 1,1 bei 20°, siedet bei 280°; ist nicht zum Gefrieren gebracht worden; Wasser nimmt kaum 1/1000 davon auf, mit Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen; es löst Schwefel, Jod, Phosphor, Campher, Harze, Indigblau auf, geht mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde krystallinische Verbindungen ein, brennt mit Docht wie Oel.

Kapnomor bildet sich bei der trocknen Destillation der meisten Pflanzen- und Thierkörper.

Man stellt es dar, indem man die zuletzt übergehenden, im Wasser untersinkenden Theile des Destillats zur Sättigung der Essigsäure mit kohlensaurem Kali versetzt; hierbei scheidet sich ein Oel ab, welches durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge (von 1,20 spec. Gew.), Zersetzen durch Schwefelsäure und Destilliren gereinigt wird.

Das reine Kapnomor ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von angenehm gewürzhaftem Geruche und sehr stechendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,9775 bei 20^0, es bricht das Licht sehr stark, leitet Electricität nicht, siedet bei 185^0, löst sich etwas in heissem Wasser, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen auf und dient dem Schwefel, Phosphor, mehrern organischen Säuren, Fetten, Harzen, Caoutchouk und Indigblau als Lösungsmittel. An der Luft bleibt es unverändert; es verbrennt nur durch Dochte mit heller, aber rusender Flamme; mit Schwefelsäure bildet es eine purpurrothe Flüssigkeit; mit mehrern Salzen verbindet es sich; von Alkalien wird es verändert.

Cedriret wird aus dem rectificirten Brandöl des Buchentheers erhalten, indem man in demselben die Essigsäure zuerst mit kohlensaurem Kali sättigt, und dann das Ganze in Kalilauge digerirt, die alkalische Lösung wird mit Essigsäure neutralisirt und darauf destillirt, man fängt nur die letzten $^2/_3$ des Destillates auf; diese haben die Eigenschaft, sich in Berührung mit atmosphärischer Luft, noch schneller aber mit schwefelsaurem Eisenoxyd, roth zu färben, und sich in kleinen rothen Nadeln auszuscheiden. Sie sind in der Hitze weder schmelzbar noch flüchtig, entzündet verbrennen sie mit lodernder Flamme, von Schwefelsäure werden sie mit indigblauer, von Kreosot mit purpurrother Farbe aufgelöst; unlöslich sind sie in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Pittakal bildet eine dunkelblaue, feste, abfärbende Masse, die wie Indigblau einen kupferrothen Strich annimmt; sie ist geruch- und geschmacklos, verkohlt beim Erhitzen und liefert ammoniakalische Producte; im Wasser ist sie unlöslich, löst sich aber in Säuren, vorzüglich Essigsäure, aus welcher sie durch Alkalien in schön blauen, mikroskopischen Krystallnadeln wieder gefällt wird; man erkennt die Gegenwart dieses Körpers im Theeröl daran, dass dieses auf Zusatz von Barythydrat, da, wo es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, dunkelblau und endlich schwarz gefärbt wird.

Naphthalin, $C_{20}H_8$, scheint sich erst aus dem Theere von thierischen, vegetabilischen und einigen fossilen Stoffen theils durch höhere Temperatur, theils durch eine theilweise Oxydation zu bilden; man findet es daher im Rus, Ofenrauch und besonders in dem bei Erzeugung des Leuchtgases gebildeten Steinkohlentheer; es entsteht auch bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks neben dem Benzon.

Man bereitet es durch Rectification des Steinkohlentheers; die dabei erhaltenen kleinen Krystalle werden wiederholt in Alkohol gelöst, umkrystallisirt und sublimirt.

Das Naphthalin krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättchen, oder in langen, durchscheinenden Nadeln, von brennend aromatischem Geschmack und Geruch, es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 79° bis 85°, siedet bei 210°; mit Wasserdämpfen gemengt, destillirt es sehr leicht über; es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme, die einen dicken Rus erzeugt; in kaltem Wasser ist es unlöslich, von heissem wird etwas davon aufgenommen; in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht auflöslich. Von Essigsäure und Salzsäure wird das Naphthalin zu einer klaren, rothen Flüssigkeit aufgelöst; von heisser Salpetersäure wird es in eine neue krystallinische Substanz, *Naphthalinsäure*, umgewandelt; mit Schwefelsäure behandelt, liefert es mehrere Verbindungen, in denen theils Schwefelsäure, theils Unterschwefelsäure enthalten ist. Mit Chlor und Brom kann es sich in mehrern Verhältnissen verbinden; durch grössere Mengen wird ihm jedoch ein Theil Wasserstoff entzogen, und es bilden sich Chloride mit einem wasserstoffärmern Kohlenwasserstoff.

Paranaphthalin, $C_{15}H_6$, wird durch fractionirte Destillation aus dem Steinkohlentheer gewonnen; die zweite Hälfte des Destillats behandelt man nämlich mit etwas Terpenthinöl; das in diesem aufgelöste Paranaphthalin schiesst beim Abkühlen bis — 10° daraus in blättrigen Krystallen an; es schmilzt bei 180°, siedet über 300°, lässt sich selbst sublimiren, ohne bis zum Schmelzen erhitzt worden zu sein; es löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in Terpenthinöl; von Schwefelsäure wird es mit schmutziggrüner Farbe aufgelöst; von Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt.

Aus dem Steinkohlentheer sowohl als aus andern Destillationsproducten hat man noch eine Menge Stoffe dargestellt, die bald mehr bald weniger genau untersucht sind; hierher gehören z. B. *Chrysin*, *Pyrin*, *Anilin*, *Leukolin*, *Pyrrhol* u. s. w.

Anilin, $C_{12}H_7N$, *Kyanol*, *Benzidam*, *Krystallin*, kann auf sehr verschiedene Weise gebildet und dargestellt werden; aus dem Steinkohlentheeröl erhält man es durch Schütteln mit Salzsäure; die saure Flüssigkeit wird mit Kalkmilch versetzt und destillirt, zuerst geht das Anilin und später das Leukolin über; das Anilin bildet sich rein durch Erhitzen der Anthranilsäure; behandelt man Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich ebenfalls Anilin ($C_{12}H_5NO_4 + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO + C_{12}H_7N$). Es entsteht auch, wenn Salicylamid oder Protonitrobenzoën durch Erhitzen von phensaurem Ammoniak in hermetisch verschlossenem Raum bei + 200° bis 300° über rothglühenden Kalk geleitet wird.

Das *Anilin* ist eine ölartige Flüssigkeit, vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von aromatischem Geruche; spec. Gew. = 1,028, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, siedet bei + 182°, in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; färbt sich an der Luft gelb und verharzt; Georginenpapier wird dadurch grün gefärbt; es coagulirt Eiweiss; eine Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde wird durch wenige Tropfen veilchenblau gefärbt, durch Salpetersäure indigblau; wirkt auf Thiere sehr giftig; es ist eine ziemlich starke Salzbasis und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Leukolin, $C_{18}H_8N$, ist ein ölähnliches Liquidum, von angenehmem Geruch, brennendem Geschmack, spec. Gewicht = 1,081, noch stärker lichtbrechend als Anilin, siedet bei 239°, leitet Electricität gar nicht, färbt Georginenpigment grün, wird an der Luft gelb und verharzt sich, verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme; löst sich wenig in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; es coagulirt Eiweiss nicht; wird durch unterchlorigsauren Kalk nicht blau; es ist eine starke Salzbasis, die aber weniger krystallisirbare Salze giebt.

Kienöl. Bei der Destillation harzreicher Hölzer sammelt sich in der zuerst übergehenden Flüssigkeit ein Harz an, welches mit Wasser destillirt das sogenannte Kienöl giebt; dasselbe ist anfangs wasserklar, wird aber an der Luft sehr bald gelb und dicklich, riecht unangenehmer als Terpenthinöl; es ist eine Auflösung von Brandharz in einem Gemeng von Brandöl und Terpenthinöl.

Verwandt mit diesem ist das zur Fabrikation künstlichen Rums und des Juchtenleders angewendete *Birkenöl*.

Caoutchoukōl wird durch trockne Destillation des Caoutchouks erhalten; das rectificirte Oel ist farblos, spec.

Gew. = 0,68, sehr flüchtig, löst Harze und Caoutchouk sehr leicht auf, verbindet sich auch mit Fetten. Es ist ein Gemeng mehrerer Oele von verschiedener Flüchtigkeit, die meist die Zusammensetzung des Terpenthinöls zu haben scheinen; man hat deren zwei etwas genauer untersucht, und sie *Caoutchin* und *Heveïn* genannt.

Steinkohlentheeröl wird durch Destillation des Steinkohlentheers mit Wasser erhalten; es ist blassgelb gefärbt, spec. Gew. ungefähr 0,93, wird allmählig an der Luft braunroth, ist von äusserst widrigem Geruche, sehr flüchtig, ein sehr gutes Lösungsmittel für Harze und Caoutchouk.

Bernsteinöl. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins sammeln sich im Halse der Retorte Krystalle von Bernsteinsäure und in der Vorlage ein braungelbes Oel an, welches aus einem mehr und einem weniger flüchtigen Oel, Brandharz und Brandsäure und einem krystallisirbaren, flüchtigen Harze, *Bernsteincampher*, besteht. Das Bernsteinöl wird meist zu medicinischem Behufe angewendet, und zu dem Zwecke entweder mit Wasser oder so rectificirt, dass nur die ersten $^2/_3$ davon aufgefangen werden *(Oleum succini rectificatum)*; es ist alsdann farblos oder blassgelblich, spec. Gew. ungefähr 0,80.

Mit 3 Theilen rauchender Salpetersäure vermischt, liefert das unrectificirte Oel den *künstlichen Moschus*, ein braungelbes, weiches Harz, welches nach Moschus riecht und Lackmus röthet.

Hirschhornöl, *Oleum cornu cervi foetidum*, *Oleum animale empyreumaticum*, wird nicht blos durch trockne Destillation des Hirschhorns, sondern auch aus den meisten andern thierischen Substanzen, Knochen, Fleisch, Blut u. s. w. gewonnen. Die anfangs übergehende Flüssigkeit ist gelb, dünnflüssig, das darauf folgende wird aber immer dicker und brauner; das Destillat enthält ausser dem flüchtigen Oele Harze, Extractivstoffe, Brandsäure, Paraffin, Eupion, und besonders Ammoniak, an Essigsäure, Blausäure und Kohlensäure gebunden.

Wird dieses unreine Oel noch einmal einer Destillation bei sehr niedriger Temperatur oder mit Wasser gemischt unterworfen, und blos der zuerst übergehende, farblose oder gelbliche Theil aufgefangen, so erhält man das *Oleum animale Dippelii*, *Oleum animale aethereum*. Dieses ist farblos, dünnflüssig, von abscheulichem Geruche, wird am Lichte und an der Luft gelb, bräunlich und dickflüssig; von Wasser wird es nur wenig aufgenommen, löst sich leicht in

Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; es reagirt alkalisch und wird durch Salpetersäure verharzt.

Es scheint selbst ein Gemeng mehrerer ölartiger Körper zu sein.

Assamar ist ein Product des Röstens organischer Körper, das die Ursache des bittern Geschmacks der Rinde gerösteter Speisen, Brot, Braten u. s. w. ist; man zieht das spirituöse Extract gerösteten Waizenbrotes mit absolutem Alkohol aus, der Rückstand des alkoholischen Extracts wird mit etwas Wasser versetzt, durch Aether trennt man es dann noch von Fett, durch Behandlung mit Kalkmilch erhält man es als gelbe Masse, gummiartig, spröd, von rein bitterm, angenehmem Geschmacke, zieht an der Luft schnell Wasser an, löslich in Wasser und in heissem Weingeist, durch Aether wird es aus alkoholischer Lösung gefällt; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; Eisen und Bleisalze fällen es nicht.

Kohle.

Es ist erwähnt worden, dass bei der trocknen Destillation der meisten organischen Körper eine grössere oder geringere Quantität Kohle zurückbleibt. Da die Mehrzahl der organischen Körper in der Hitze erst schmilzt, so bekommt die zurückbleibende Kohle meist das Ansehen einer geschmolzenen, blasigen oder zellenförmigen Masse, von mehr oder weniger Glanz. Aus nicht schmelzenden, kohlenstoffreichen Körpern erhält man dagegen meist eine glanzlose Kohle, die sich als Skelet des zersetzten Körpers darstellt.

Die Eigenschaften der Kohle sind nun aber sehr verschieden theils nach der Art des verkohlten Stoffes, theils nach dem Temperaturgrade, dem die Kohle zuletzt ausgesetzt wurde, theils nach den Substanzen, die ihnen noch beigemengt sind. Es ist schon oben (S. 36) von der Eigenschaft der Kohlen, Gase und Miasmen zu absorbiren, und Farbstoffe so wie Extractivstoffe auf sich niederzuschlagen, die Rede gewesen. Die Pflanzenkohle steht der Thierkohle rücksichtlich ihres Absorptionsvermögens für luftförmige Stoffe voran, ja die Kohle in der Hitze schmelzender Körper entbehrt jener Eigenschaft ganz, sobald sie noch eine glänzende, zusammenhängende Masse von geschmolzenen Ansehen bildet, und nicht weiteren Behandlungen unterworfen worden ist; denn nur die Porosität der Kohle ist es, welche ein grösseres oder geringeres Vermögen für Gasabsorption bedingt. Kohle mit grösseren Poren, z. B. die des Korkes, absorbirt weniger Gas, als solche mit kleineren Poren, z. B. Buchsbaumkohle.

Sehr dichte Kohle dagegen, deren Poren nur äusserst klein oder nicht zugänglich sind, entbehren jenes Vermögens ganz, z. B. Graphit und jene Kohle, die sich absetzt, wenn ätherische Oele durch glühende Porzellanröhren geleitet werden. Die Gasabsorption und Condensation frisch ausgeglühter Kohle geschieht zuweilen so schnell und so heftig, dass die Kohlen ins Glühen gerathen, und sich an der Luft von selbst entzünden.

Rücksichtlich der *Eigenschaft, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien auszuscheiden*, wird dagegen die vegetabilische Kohle von der animalischen bedeutend übertroffen; indessen hat auch diese jene Eigenschaft nur in geringem Grade oder gar nicht, so lange sie noch nicht mit einem kohlensauren Alkali zusammengerieben und von Neuem ausgeglüht worden ist; auch hier ist die Porosität die Hauptbedingung.

Die Kohle schlägt aber nicht blos organische Substanzen, wie Farb- und Riechstoffe, nieder, sondern auch einige mineralische Körper, z. B. Kalkwasser, Jod aus Jodkaliumlösung, salpetersaures Bleioxyd und eine Menge basischer Metallsalze; Silber schlägt sie aus seinen Lösungen auf sich regulinisch nieder.

Der *Temperaturgrad, dem eine Kohle ausgesetzt* wird, bedingt erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften derselben; im Allgemeinen hat man gefunden, dass durch sehr heftiges Glühen die Kohlen um ein Bedeutendes dichter werden (z. B. künstlicher Graphit in den Hohöfen), und folgende Eigenschaften erlangen: Electricität zu leiten, in Berührung mit Zink negativ electrisch zu werden, und die Wärme so gut zu leiten, dass sie sich nur sehr schwer entzünden lassen, indem die ganze Kohlenmasse erhitzt sein muss, damit sie sich an einer Stelle entzünden könne. Es ist aber bekannt, dass die gewöhnlichen, nicht sehr hohen Hitzegraden ausgesetzt gewesenen, Kohlen schlechte Leiter für die Electricität und Wärme sind, und dass sie in Berührung mit Zink keine Electricität erzeugen.

Die Verschiedenheit der Kohlen hängt endlich auch von den ihnen *beigemengten Theilen* ab; in jeder Kohle lassen sich immer noch Spuren von Wasserstoff nachweisen; der Verkohlungsrückstand der reinsten organischen Substanz ist noch nicht reiner Kohlenstoff. So gross auch die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Wasserstoff ist, und so leicht sich bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Körper Ammoniak ent-

wickelt, so finden wir doch in dem Verkohlungsrückstande aller thierischen Körper noch an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff, dessen Gegenwart sich durch Glühen der Kohle mit starken Basen aus der Bildung von *Cyan* ersehen lässt.

Enthielt die organische Substanz noch mineralische Stoffe, unterwarf man ganze organische Gewebe oder organisirte Stoffe der trocknen Destillation, so werden sich im Verkohlungsrückstande jene Mineralstoffe theils unzersetzt, theils verändert wiederfinden.

Chlormetalle und phosphorsaure Salze lassen sich meist unverändert aus der Kohle mit Wasser oder Säuren ausziehen, Kieselerde durch Alkalien. Dagegen werden die schwefelsauren Salze gewöhnlich als Schwefelmetalle wieder gefunden; manche Kohle entwickelt daher mit Salzsäure übergossen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff; vorzüglich findet man aber in der Kohle kohlensaure Salze, da die meisten Verbindungen von organischen Säuren mit Mineralbasen sich durch Glühen in kohlensaure Salze verwandeln, solche Verbindungen aber gerade sehr häufig in thierischen und pflanzlichen Organismen vorkommen.

Unter allen vegetabilischen Stoffen wendet man am häufigsten das Holz an, theils um die zu verschiedenen Zwecke erforderliche Kohle zu erhalten, theils um Holzessig, Theer und andere Destillationsproducte zu gewinnen. Die ***Verkohlung des Holzes*** geschieht entweder bei sehr mangelhaftem Luftzutritt in Meilern oder Haufen, oder bei vollkommen abgehaltenem Luftzutritte in *Oefen* oder *Cylindern*.

Unter Meilern versteht man aus Holzkloben conisch oder halbkuglich zusammengesetzte Haufen, in deren Mitte, dem *Quandel*, ein hohler Raum gelassen ist; von dem aus, vermittelst glühender Kohlen, der Meiler angezündet wird. Man unterscheidet stehende und liegende Meiler; die ersteren gleichen abgestumpften Kegeln, indem die meisten der Kloben bei solchen fast vertical mit nur sehr geringer Neigung nach dem Quandel zu aufgestellt sind. Bei den liegenden Meilern sind nur einige Kloben um den Quandel herum vertical aufgestellt, die übrigen liegen horizontal, divergirend um den Quandel herumgeschichtet. Jeder Meiler wird, um den Luftzug zu verhindern, mit Sand, Rasen oder feuchten Kohlen (*Kohlenlösche*), bedeckt.

Die Verkohlung des Holzes in Haufen, *liegenden Werken*, unterscheidet sich von der Meilerverkohlung nur dadurch, dass eine Masse in einer langen Reihe horizontal

liegender Holzkloben von einer Seite her angezündet werden, und sich nun von dem untern Ende nach dem obern, dem *Segel* (die Holzschicht ist nach dem hintern Theile zu ansteigend), die Verkohlung allmählig fortpflanzt, so dass also die Kohlen am untern Ende gezogen werden können, während nach dem Segel hin das Holz noch unverkohlt ist.

Bei der Meiler- und Haufenverkohlung gehen die flüchtigen Destillationsproducte meist verloren; man hat zwar Meiler in ummauerten Räumen und Gruben zu construiren versucht und angewendet, allein die Menge der Destillationsproducte war meist nicht gross und somit der Vortheil gering.

Es ist klar, dass bei unvollkommenem Luftzutritt nach dem einfachsten Gesetze chemischer Verwandtschaft sich der Wasserstoff meist mit dem hinzutretenden Sauerstoff zu Wasser vereinigen und somit eine geringere Menge Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugen wird. Es geht zugleich hieraus hervor, dass der Gewinn an Kohlenstoff, wenn nicht aller Sauerstoffzutritt aufgehoben ist, bei der Meiler- und Haufenverkohlung bedeutender sein muss, da hier weniger Kohlenstoff zur Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen consumirt werden kann. In dem Ebenerwähnten ist auch der Grund zu suchen, warum die Verkohlungsmethoden in ***Oefen*** und ***Cylindern*** weit weniger Kohle und weit mehr Holzsäure und Theer zu liefern im Stande sind.

Die Oefen bestehen aus grossen Kasten von Eisenblech oder gusseisernen Platten; sie müssen luftdicht verschlossen und mit einer Mündungsröhre versehen sein, von welcher die Dämpfe zunächst in einen Abkühlungsapparat geleitet werden; die flüssig gewordenen Producte werden gemeiniglich in einer Cysterne gesammelt, die gasigen Producte aber in die Flamme unter dem Ofen zur Vermehrung der Hitze geführt.

Die Verkohlung des Holzes in eisernen Cylindern wird theils in derselben Art und zu demselben Zwecke, wie die in Oefen, vorgenommen, theils in etwas anderer Weise zur Darstellung einer noch wasserstoffhaltigen, zum Schiesspulver tauglichen, Kohle angewendet. Im letztern Falle füllt man dünne eiserne Röhren oder Cylinder mit Stäben von weichem, porösem Holze und erhitzt sie unter immerwährendem Umdrehen nur bis zur Rothglühhitze. Die so erhaltene Kohle ist noch sehr wasserstoffhaltig, leicht entzündlich und leicht in Kalilauge löslich.

Daher es bei der Analyse des Schiesspulvers räthlich ist, den

Schwefel nicht mit ätzenden Alkalien, sondern mit Schwefelkohlenstoff auszuziehen.

Das Verkohlen, *Vercoaken, Abschwefeln* der Steinkohlen wird ebensowohl in Meilern und Haufen, als in verschlossenen Oefen auf ähnliche Weise wie die trockne Destillation des Holzes vorgenommen, wobei die Zwecke auch eben so verschieden sind wie dort, theils um eine zur Feuerung brauchbare, besonders vom Schwefel befreite Kohle zu erhalten, theils um den Steinkohlentheer, theils um das Leuchtgas zu gewinnen.

Auch Braunkohlen und Torf hat man einem Verkohlungsprocesse unterworfen.

Thierische Stoffe, wie Horn, Elfenbein, Knochen, Fleisch, Blut u. s. w. werden je nach der Art des zu erzielenden Productes theils in gusseisernen Cylindern, theils in eisernen Calcinirtöpfen, theils in eisernen Retorten der trocknen Destillation unterworfen. Auch in diesen Fällen leitet man meist die im Refrigerator nicht condensirten, elastisch flüssigen Körper auf die Feuerungsstelle, theils um die Hitze zu vermehren, theils um die abscheulich riechenden Miasmen zu zerstören. Man hat hierbei meist zwei Hauptzwecke im Auge: zuerst die Gewinnung von thierischer Kohle, *gebranntem Elfenbein*, welches theils zur Entfärbung, theils als schwarzfärbendes, unzerstörbares Mittel verwendet wird; auf der andern Seite dient dieser Process zur *Salmiakfabrication*, indem das hierbei sich bildende kohlensaure Ammoniak gesammelt, durch freie Schwefelsäure oder schwefelsaures Eisenoxydul in schwefelsaures Ammoniak verwandelt und dann weiter behandelt wird.

Der Bereitung des empyreumatischen kohlensauren Ammoniaks so wie der des Thieröles ist oben bereits Erwähnung gethan worden.

Unvollkommene Verbrennung organischer Körper.

Die meisten organischen Substanzen, namentlich diejenigen, die reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, aber arm an Stickstoff und Sauerstoff sind, lassen sich in atmosphärischer Luft entweder durch Anwendung hoher Hitzegrade oder durch Berührung mit einem brennenden Körper entzünden. Man darf jedoch nicht glauben, dass bei der Verbrennung organischer Körper, selbst bei dem vollkommensten Sauerstoffzu-

tritt, die Elemente derselben sich unmittelbar mit dem Sauerstoff vereinigen. Selbst aus den Mitteln, die nothwendig sind, um solche Stoffe zu entzünden, geht hervor, dass der vollkommenen Verbrennung derselben eine trockne Destillation vorangehen muss.

Durch einen bereits brennenden Körper werden gewöhnlich die zum Leuchten oder Heitzen bestimmten Materien auf eine der trocknen Destillation ganz ähnliche Weise zersetzt, und nun sind es zunächst die gasförmigen Zersetzungsproducte, welche sich entzünden, und die Art so wie die Form der Flamme bedingen. Die Verbrennungsproducte selbst, so wie ihre Elemente verbinden sich nun aber keinesweges zu gleicher Zeit mit dem zuströmenden Sauerstoff, sondern in der Regel entzünden sich zuerst die wasserstoffreichen Materien, und von deren Bestandtheilen zuerst der Wasserstoff selbst. Der Kohlenstoff verbindet sich nicht eher mit dem Sauerstoff, als bis aller Wasserstoff des dampfförmigen Körpers vollständig verbrannt ist; erst nachher entzünden sich, wenn noch Sauerstoff genug vorhanden ist, die bereits glühenden Kohlenstoffmolecüle. Nun ist aber bei der Verbrennung unserer gewöhnlichen Brennmaterialien der Luftzug meist nicht so stark, dass eine zur vollkommenen Verbrennung aller durch die Hitze bereits zersetzten Materien und namentlich des Kohlenstoffs hinreichende Quantität Sauerstoff zugeführt würde; daher gehen bei den gewöhnlichen Verbrennungen noch eine grosse Menge Kohlenstofftheilchen und kohlenstoffreicher Zersetzungsproducte unverbrannt fort, und schlagen sich meist aus der erkälteten Luft an feste Körper als *Rus* nieder.

An unsern gewöhnlichen leuchtenden *Flammen* wird der eben beschriebene Verbrennungsprocess, bei näherer Betrachtung der einzelnen Theile derselben, recht ersichtlich. In der Mitte der Flamme sieht man einen bläulichen Kegel, der aus den sich verflüchtigenden Zersetzungsproducten der organischen Substanz besteht und ganz dem aus den Gasröhren ausströmenden noch unzersetzten Leuchtgase entspricht; dieser bläuliche Theil ist gleichsam von einem leuchtenden Mantel umgeben; in diesem geschieht die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der zuströmenden Luft; die weiss glühenden unverbrannten Kohlenstoffmolecüle bedingen das Leuchten dieses Theils der Flamme. Die Verbrennung des Kohlenstoffs geht erst in dem, jene leuchtende Parthie einhüllenden, bläulichen Nebel vor sich.

Eine Flamme ist nur dann leuchtend, wenn *feste, feuerbestän-*

dige Theilchen in ihr ins Weissglühen gerathen sind: daher zum Theil der starke Glanz der Phosphorflamme. Findet nicht hinreichender Zutritt von Sauerstoff statt, so muss die Flamme an Leuchtkraft verlieren, indem die ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen nicht vollständig ins Glühen kommen können.

Bei der Bereitung des Ruses lässt man absichtlich den Sauerstoff nur sparsam zutreten, um die Verbrennung des Kohlenstoffs möglichst zu verhindern. So gewinnt man den *Kienruss* dadurch, dass man kieniges Holz, Theer oder Harz meist in Töpfen entzündet und nur spärlich Luft zutreten lässt; der hieraus sich entwickelnde, dichte Rauch wird in Hütten geleitet, welche mit einem langen meist liegenden Schornstein versehen sind; letzterer ist mit einer Kappe von Sackleinwand oder lockerm Flanell verschlossen; der Rus sammelt sich theils auf dem Boden und an den Wänden der Hütte, theils im Schornsteine an.

Man hat noch viele andere Methoden und Mittel, Rus zu verschiedenen Zwecken zu bereiten; so gewinnt man die feineren Sorten desselben durch Verbrennen von Weintrebern, Pfirsichkernen, Haselnüssen, vieler Oele, z. B. die *chinesische Tusche* aus dem Oele von *Sesamum orientale* und *Bignonia tomentosa*.

Der zum Schwärzen bestimmte Rus wird noch einmal in Büchsen von Eisenblech ausgeglüht, um die harzartigen und andere noch nicht vollkommen zersetzte Substanzen noch gänzlich zu zerstören.

Es ergiebt sich aus dem Obenerwähnten von selbst, dass der Rus nicht aus reinem Kohlenstoff besteht; er enthält in der Regel noch Brandöle, Brandharze, extractartige Substanzen und Aschentheilchen. Braconnot hat in den aus dem Ruse ausziehbaren Substanzen einen in Wasser löslichen Stoff gefunden, den er *Asbolin* genannt hat.

Zersetzung organischer Körper durch chemische Agentien.

Zusammengesetzte Radicale.

Wenn die organischen Körper schon durch die Einwirkung atmosphärischer Einflüsse, durch den Zutritt atmosphärischer Luft, durch die Gegenwart des amphoteren Wassers, durch oft so geringe Temperaturveränderungen in ihrer Zusammensetzung gestört, und die Aggregate ihrer Molecüle verändert werden: so ist es nicht zu verwundern, dass durch Anwendung chemischer Agentien noch viel leichter das Gleichgewicht in den einzelnen Molecülen zusammengesetzter organischer Körper gestört werden muss.

Sind die organischen Stoffe wirklich aus näheren und entfernteren Bestandtheilen zusammengesetzt, giebt es wirklich in ihnen verschiedene einfacher zusammengesetzte Grundlagen oder Radicale: so müssen diese gerade am häufigsten bei der Behandlung jener Materien mit stärker wirkenden chemischen Mitteln zum Vorschein kommen, oder wenigstens bestimmtere Zeichen von ihrer Gegenwart geben. Wenn nämlich die organischen Radicale das wirklich sind, wofür wir sie ausgaben: *zusammengesetzte Körper, die, den anorganischen Elementen gleich, mit einfachen Körpern sich verbinden*, so wie sich auch durch dieselben ersetzen lassen; wenn ferner die organischen Körper wirklich Verbindungen mehrerer solcher Radicale unter sich

oder mit Elementen sind: so müssen durch die Anwendung unserer stärkeren chemischen Agentien die organischen Materien zunächst in ihre Radicale zerlegt werden, indem diese, kräftigeren Verwandtschaften folgend, mit dem hinzugebrachten anorganischen Körper oder dessen Elementen zu neuen Verbindungen zusammentreten. Lässt sich auch das organische Radical nicht immer oder vielmehr nur selten isolirt darstellen, so kann man doch dessen Existenz mit derselben Sicherheit darthun, wie man von dem Bestehen der nur im basen- oder wasserhaltigen Zustande darstellbaren Körper der anorganischen Chemie: dithionige Säure, Mangansäure, Chlorsäure, Salpetersäure u. s. w. vollkommen überzeugt ist. Denn wie diese Körper bilden auch sie den integrirenden Bestandtheil einer fortlaufenden Reihe von Verbindungen, in denen sich neben ihnen theils ein einfaches, theils ein zusammengesetztes Radical befinden kann.

Einwirkung von Chlor und ähnlichen Elementen auf organische Körper.

In organischen Verbindungen lassen sich gewisse Elemente oder Atome derselben durch äquivalente Mengen anderer Elemente ersetzen; ohne dass die organische Verbindung eine andere Zersetzung erleide, tritt aus ihr ein Element heraus und an die Stelle desselben ein anderes Element.

Das Radical bleibt meist dasselbe; während der äussere Bestandtheil desselben sich verändert; so kann das eine Atom Wasserstoff des flüchtigen Bittermandelöls, des Benzoylwasserstoffs $= C_{10} H_5 O_2 + H$, durch ein Atom Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und selbst Cyan vertreten werden; denn man hat folgende Verbindungen darzustellen vermocht: $C_{14} H_5 O_2 + O$ (Benzoësäure); $C_{14} H_5 O_2 + Cl$; $C_{14} H_5 O_2 + Br$; $C_{14} H_5 O_2 + J$; $C_{14} H_5 O_2 + S$; $C_{14} H_5 O_2 + C_2 N$.

Im Mercaptan ist der Sauerstoff des Alkohols durch Schwefel ersetzt, nämlich $C_4 H_5 O + HO = C_4 H_5 S + HS$.

Nicht immer findet jedoch eine solche Vertretung eines Elementes durch ein anderes ohne Zersetzung des Radicals der organischen Verbindung statt; *oft zerfällt die organische Verbindung bei Einwirkung von Sauerstoff oder Chlor in Oxyde oder Chloride einfacherer Radicale.*

Alkohol, mit verschiedenen oxydirenden Mitteln behandelt, liefert

eine Menge Oxyde verschiedener Radicale, Acetal, Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Sauerkleesäure.

Zuweilen werden durch Einwirkung von Chlor auf eine organische Substanz einzelne oder auch alle Atome von Wasserstoff ausgetrieben, so dass es scheint, als wäre Chlor an die Stelle des Wasserstoffs getreten.

Aldehyd giebt mit Chlor behandelt Chloral und Salzsäure $C_4 H_3 O + 6 Cl = C_4 Cl_3 O + 3 HCl$. Essigsäure durch längere Einwirkung von Chlor die sogenannte Chloressigsäure und Salzsäure $C_4 H_3 O_3 + 6 Cl = 3 HCl + C_4 Cl_3 O_3$; Bittermandelöl giebt mit Chlorgas Chlorbenzoyl und Salzsäure $= C_{14} H_6 O_2 + 2 Cl = C_{14} H_5 O_2 Cl + HCl$.

Dumas hat auf diese und einige ähnliche Erfahrungen eine besondere Theorie begründet, die er Substitutionstheorie nennt. Die hierher gehörigen Erscheinungen fasst er lieber noch unter dem Namen Metalepsie zusammen. Jener Theorie nach glaubt er, dass es in der organischen Chemie gewisse *Typen* giebt, welche sich erhalten, wenn man auch in die Stelle des Wasserstoffs gleiche Aequivalente Chlor, Brom oder Jod einführt.

Obgleich diese Ansicht für den ersten Blick sehr viel Anziehendes hat, so stehen ihr doch bei näherer Betrachtung eine Menge Thatsachen und Gründe entgegen, die wenigstens zur Zeit ihre allgemeine Aufnahme in die Wissenschaft noch nicht gestatten. Abgesehen davon, dass es mit den bisher in der Chemie geltenden Begriffen unvereinbar ist, dass Wasserstoff durch Chlor ohne völlige Umwandlung der betreffenden Substanzen vertreten werden könne, so sind für jene Verbindungen noch mehrere Erklärungen ihrer theoretischen Zusammensetzung möglich, die in den bisher gültigen Gesetzen eine bessere Begründung finden.

Jenes *Chlorbenzoyl* lässt sich, wenn wir dessen Atomenzahlen verdreifachen, als eine Verbindung von 2 At. Benzoësäure mit 1 At. eigentlichem Chlorbenzoyl $= 2$ At. $C_{14} H_5 O_3 + 1$ At. $C_{14} H_5 Cl_3$ betrachten; eine Verbindung, welche der Zusammensetzung des flüchtigen Chromchlorids völlig entspricht. Dieses besteht bekanntlich aus 1 At. Chromsuperchlorid und 2 At. Chromsäure $= Cr Cl_3 + 2 Cr O_3$; dass dieses letztere wirklich so zusammengesetzt ist und nicht etwa $= Cr O_2 Cl$ angenommen werden darf, geht daraus hervor, dass das Superchlorid des Chroms in jener Verbindung durch entsprechende Chloride anderer Radicale ersetzt werden kann.

Die *Chloressigsäure* $= C_4 Cl_3 O_3 + HO$, lässt sich auch

als aus Oxalsäure und Kohlensesquichlorid zusammengesetzt betrachten (vergl. oben Chlorkohlenstoff S. 50).

Das *Chloral* = $C_4 Cl_3 O + HO$, entspricht 1 At. Formylchlorür und 1 At. Chlorkohlensäure (oder 2 At. Phosgen) = $C_2 HCl +$ (CO_2 . CCl_2).

Einwirkung von Säuren auf organische Körper.

Mit Säuren lassen sich viele organische Körper oder Oxyde organischer Radicale verbinden, so dass dadurch ein neutraler salzartiger Körper entsteht; viele solcher salzartigen Verbindungen geben aber weder durch doppelte noch durch einfache Wahlverwandtschaften mittelst der stärksten Mineralbasen den organischen Körper wieder ab, z. B. die Verbindungen des Aethyloxyds, Methyloxyds und dergleichen mit Säuren.

Viele zusammengesetzte Radicale oder deren Oxyde vereinigen sich aber mit einer Säure so, dass diese dadurch nicht gesättigt wird, sondern sauer zu sein fortfährt, und sich mit Basen verbindet, als ob der organische Stoff, der ihr anhängt, gar nicht existirte, d. h. die Säure behält ihre frühere Sättigungscapacität, während dagegen in dem übrigen Verhalten die Säure selbst oder deren Salze der freien Säure und ihren Salzen unähnlich sind. Solche Säuren nennt man gepaarte Säuren und den sie begleitenden Stoff Paarling.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ausser den Mineralsäuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure auch organische Säuren sich in ähnlicher Weise mit organischen Radicalen oder Oxyden paaren und analoge Säuren hervorbringen können; von der Oxalsäure und Ameisensäure sind bereits ähnliche Verbindungen bekannt.

Mandelsäure ist Ameisensäure mit dem Paarling Benzoylwasserstoff; (vergl. unten).

Häufig sind indessen in den gepaarten Säuren 2 At. Säure mit einem At. des Paarlings verbunden, so dass die Verbindung mehr einem sauren Salze gleicht, aus dem sich der hier Basenstelle vertretende Paarling nicht leicht oder gar nicht austreiben lässt, z. B. die oben erwähnte Aetherschwefelsäure.

Oft ist auch die eine Hälfte der einwirkenden Säure zersetzt worden und einzelne ihrer Grundstoffe in den Paarling eingetreten, z. B. Bernsteinschwefelsäure = $C_8 H_4 O_5$. SO_2

+ SO_3. Hierbei hat nun die Säure allerdings die Hälfte ihrer Sättigungscapacität eingebüsst.

Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf organische Körper lassen sich, so viel auch dieser Gegenstand schon untersucht worden ist, noch nicht allgemeinere Regeln feststellen. Rücksichtlich der concentrirten Schwefelsäure hat man am häufigsten folgende Verhältnisse gefunden: vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser entzieht sie entweder der organischen Verbindung das gebundene Wasser, oder sie disponirt den Sauerstoff der Verbindung sich mit dem Wasserstoff zu Wasser zu verbinden; ist Stickstoff in dem Körper enthalten, so bedingt sie auch Ammoniakbildung; zugleich wird ein stickstoffreicher, stickstofffreier oder stickstoffarmer Körper gebildet. Im andern Falle verliert die Schwefelsäure selbst Sauerstoff und verwandelt sich in schweflige Säure, indem sie einen Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs oxydirt. Hierbei bilden sich gepaarte Säuren verschiedener Art; gerade die Schwefelsäure giebt am häufigsten Anlass zur Bildung gepaarter Säuren. Oft giebt sie auch, besonders im verdünnten Zustande, nur zu einer Umsetzung der Atome und Radicale einer organischen Verbindung Anlass, ohne dass sie selbst an der Metamorphose Theil nimmt.

Gallussäure wird durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in *Ellagsäure* verwandelt, $C_7 H_3 O_5 - HO = C_7 H_2 O_4$.

Kocht man Benzoësäure mit Schwefelsäure ein, so bildet sich aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Benzoësäure Wasser und *Benzoëschwefelsäure*, $2 SO_3 + C_{14} H_5 O_3 = HO + C_{14} H_4 O_3 . SO_2 + SO_3$.

Zersetzt man Fette mit concentrirter Schwefelsäure oder digerirt man Oelzucker damit, so bildet sich immer *Glycerinschwefelsäure* $= C_6 H_7 O_5 + 2 SO_3$.

Rohrzucker und Stärkmehl werden von Schwefelsäure, ohne dass diese eine Veränderung erleidet, in *Krümelzucker* umgewandelt.

Salpetersäure, als ein Körper, der den Sauerstoff leicht an andere abgiebt, zersetzt die organischen Körper meist so, dass sich Oxyde einfacherer Radicale bilden; Stickstoffoxyd entweicht gewöhnlich. Wird durch die Salpetersäure nur der Wasserstoff einer Verbindung oxydirt, so erzeugt sich oft eine Verbindung der kohlenstoffreichen Substanz mit einer niedrigen Oxydationsstufe des Stickstoffs. Uebrigens liefert sie auch mit vielen Körpern gepaarte Säuren, in de-

nen sie sowohl unzersetzt als Salpetersäure enthalten ist, oder gepaarte salpetrige Säuren bildet.

Durch Digestion von einem Atom Milchzucker mit 2 At. Salpetersäure gehen von der letztern 6 At. Sauerstoff an den erstern, und bilden *Wasser* und *Schleimsäure*, $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,NO_5 = 2\,NO_2 + 2\,HO + C_{12}H_{10}O_{16}$.

Protëin wird durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure unter Aufnahme von 16 At. Sauerstoff in *Xanthoprotëinsäure*, *Sauerkleesäure*, *Wasser* und *Stickstoff* zersetzt, $C_{40}H_{31}N_5O_{12} + 16\,O = N + 5\,HO + C_2O_3 + C_{34}H_{26}N_4O_{14}$.

Wird Benzin in rauchende Salpetersäure eingetragen, so bildet sich *Wasser* und *Nitrobenzid*, $C_{12}H_6 + NO_5 = HO + C_{12}H_5NO_4$.

Werden stickstofffreie organische Substanzen mit ätzenden fixen Alkalien zusammengeschmolzen, so findet insofern eine Oxydation statt, als die organische Substanz dadurch zur Säurebildung disponirt wird; der Sauerstoff, der zur Oxydation nothwendig ist, wird hier durch Wasserzersetzung erhalten; gemeiniglich beobachtet man daher bei diesem Processe Wasserstoffentwicklung; mit dem Alkali verbunden bleibt dann Humussäure, Essigsäure oder Sauerkleesäure zurück.

Weinsäure zerlegt sich beim Schmelzen mit Kali in *Oxalsäure*, *Essigsäure* und *Wasser*, $C_8H_4O_{10} = C_4H_3O_3 + 2\,C_2O_3 + HO$.

Unterwirft man organische stickstofffreie Säuren mit überschüssigen, stärkern Basen der trocknen Destillation, so bleibt meist ein kohlensaures Salz zurück, während eine flüchtige Kohlenwasserstoffverbindung entweicht.

Benzoësaurer Kalk giebt beim Glühen *kohlensauren* Kalk und eine flüchtige Flüssigkeit, *Benzon*, $CaO \cdot C_{14}H_5O_3 = CaO \cdot CO_2 + C_{13}H_5O$. Wird krystallisirte Benzoësäure mit überschüssigem Kalk geglüht, so bildet sich *kohlensaurer* Kalk und *Benzin*, $C_{14}H_6O_4 + 2\,CaO = 2\,CaO \cdot CO_2 + C_{12}H_6$.

Werden stickstoffhaltige Substanzen mit Aetzkali zusammengeschmolzen oder mit Kalilauge gekocht, so erzeugt sich hierbei in der Regel Ammoniak, welches entweicht, und ein oder mehrere sauerstoffreichere Körper, die mit dem Alkali verbunden zurückbleiben

Amygdalin mit Kalilauge gekocht, liefert unter Aufnahme von Wasser *Ammoniak* und *Amygdalinsäure*, $C_{40}H_{27}NO_{22} + 2\,HO = H_3N + C_{40}H_{26}O_{24}$.

Zwei Atome Protëin, $C_{80} H_{62} N_{10} O_{24}$, werden durch Digestion mit Kalilauge unter gleichzeitiger Zersetzung von 9 At. Wasser, $H_9 O_9$, verwandelt in 2 At. *Erythroprotid*, $C_{26} H_{16} N_2 O_{10}$, 2 At. *Protid*, $C_{26} H_{18} N_2 O_8$, 2 At. *Leucin*, $C_{24} R_{24} N_2 O_8$, 4 At. *Ammoniak*, $H_{12} N_4$, 1 At. *Ameisensäure*, $C_2 H O_3$ und 2 At. *Kohlensäure*, $C_2 O_4$.

Durch Mineralsubstanzen, welche den Sauerstoff leicht abgeben, z. B. Chromsäure, Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, Eisenoxyd und dergl. werden viele organische Substanzen entweder in höhere Oxydationsstufen der Radicale verwandelt, oder sie werden in Oxyde einfacherer Radicale und indifferente Stoffe zerlegt, oder es wird Wasser gebildet und die höhere Oxydationsstufe eines einfachern Radicals.

Harnsäure mit Bleihyperoxyd digerirt giebt Harnstoff, Allantoin, Oxalsäure $= C_{10} H_4 N_4 O_6 + 2\,PbO_2 + 3\,HO = C_2 H_4 N_2 O_2 + C_4 H_3 N_2 O_3 + 2\,PbO \cdot C_2 O_3$.

Alkohol und Chromsäure liefern acetylige Säure und Wasser $= C_4 H_6 O_2 + 2\,CrO_3 = C_4 H_4 O_3 + 2\,HO + Cr_2 O_3$.

Cyan. C_2N. Cy.

Dieses zusammengesetzte Radical, welches rücksichtlich seiner Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit Elementen, wie Chlor, Brom und Jod zeigt, ist ein häufiges Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Körper, wenn diese bei höherer Temperatur mit starken Basen in Berührung kommen. Vorzüglich erzeugt sich das Cyan, wenn thierische (stickstoffhaltige) Kohle mit fixen Alkalien in verschlossenen Gefässen geglüht wird; auch bildet es sich, wenn man Ammoniak oder feuchtes Stickstoffgas über ein erhitztes Gemeng von Kohle mit kohlensaurem Kali leitet, so wie bei mehreren anderen Processen, wo Stickstoff und Kohlenstoff *in statu nascenti* zusammentreffen, und durch ein Alkali zur Verbindung disponirt werden.

Man bereitet das Cyan auf ähnliche Weise, wie den Sauerstoff, durch Erhitzen von Cyanquecksilber.

Das freie Cyan ist ein coërcibles Gas, spec. Gew. = 1,8064, farblos, von stechendem, widrigem Geruche, irrespirabel, wird vom Wasser, leichter noch vom Alkohol absorbirt, röthet Lackmus vorübergehend, lässt sich an der Luft entzünden und verbrennt mit rother Flamme; mit Sauerstoffgas gemengt und entzündet, explodirt es heftig. Die wäss-

rige Lösung des Cyans zersetzt sich allmählig in Ammoniak, Kohlensäure, Blausäure, Cyansäure, Harnstoff und eine braune Materie $= C_4HN_2O$ ($C_4N_2 + HO$), die sich in Essigsäure und Alkalien löst, und mit Metalloxyden unlösliche Verbindungen eingeht.

Paracyan ist ein dem Cyan polymerer (C_8N_4) Körper von schwarzer Farbe, welcher theils bei der Zerlegung des Cyansilbers in der Hitze, oder durch Behandlung des durch Erhitzen des Cyansilbers erhaltenen Paracyansilbers mit Salpetersäure, oder aus einer mit Chlorgas imprägnirten Lösung von Cyankalium, theils bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure sich ausscheidet; es ist nur in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löslich, so wie auch in Alkalien; die Lösungen sind braun gefärbt.

Beim Erhitzen des Paracyansilbers entwickelt sich ein Gas, welches dieselbe Zusammensetzung und dasselbe spec. Gew. wie das Cyangas hat, wirkt aber auf die Respirationsorgane viel reizender als Cyangas, wird bei — 4° flüssig, wird von Kalilauge absorbirt, färbt diese gelb, giebt aber mit Eisensalzen durchaus kein Berlinerblau; wahrscheinlich eine dritte polymere Modification des Cyans.

Oxyde.

Cyansäure, C_2NO + Aq. Dieser Körper bildet sich sehr häufig bei Zersetzung stickstoffhaltiger Materien, so wie auch beim Zusammenbringen von Cyan mit Alkalien, oder Erhitzen von Cyanverbindungen mit sauerstoffreichen Körpern.

Ohne Wasser und ohne Base kann diese Säure nicht bestehen; man gewinnt sie als Hydrat, wenn man Cyanursäure in einer Retorte gelind erwärmt, und die Dämpfe in einer unter 0° abgekühlten Vorlage auffängt.

Die Cyansäure bildet eine farblose Flüssigkeit, von äusserst stechendem, durchdringendem Geruche, bewirkt auf der Haut Blasen und Geschwüre, verflüchtigt sich sehr leicht, kann unzersetzt nur unter 0° bestehen, röthet Lackmus, zerlegt sich bald nach ihrer Darstellung in *unlösliche Cyanursäure, Cyamelid*, C_2HNO_2, in Berührung mit Wasser aber unter Aufnahme von 3 At. desselben in doppelt kohlensaures Ammoniak, $C_2NO + 3\,HO = H_3N + 2\,CO_2$.

Merkwürdig ist, dass diese so leicht zersetzbare Säure sich mit wasserfreier Salzsäure vereinigen lässt, wenn trocknes Chlorwas-

serstoffgas über cyansaures Kali geleitet wird; die Verbindung, $\dot{H}Cl + \dot{H}Cy$, bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Kohlensäure und Salmiak zerlegt wird.

Die unlösliche Cyanursäure, Cyamelid, ist ein weisser, porzellanartiger Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, und weder Lackmus röthet, noch sich mit Basen verbindet. Trocken destillirt verwandelt er sich wieder in Cyansäurehydrat.

Die cyansauren Salze sind im Wasser unlöslich, ausser den cyansauren Alkalien; letztere werden beim Kochen unter Ammoniakentwicklung in kohlensaure Salze verwandelt.

Aus den Salzen kann die Cyansäure nicht unzersetzt durch Säuren ausgeschieden werden, es bildet sich stets ein Ammoniaksalz, während Kohlensäure entweicht; durch doppelte und einfache Wahlverwandtschaft lässt sich die Säure jedoch leicht von einer Base auf die andere übertragen.

Am besten erhält man die cyansauren Salze aus dem cyansauren Kali; dieses wird am vortheilhaftesten bereitet, wenn man 2 Th. trocknes Blutlaugensalz mit Th. 1 trocknen Braunsteins mengt, das Gemeng in ein Häufchen formt, und dessen Spitze mit einer glühenden Kohle berührt; die Masse verglimmt alsdann nach ihrer Basis zu allmählig; der Verbrennungsrückstand ist: Manganoxydoxydul, kohlensaures Kali und cyansaures Kali; auch erhält man es leicht, wenn in schmelzendes Cyankalium so lange Bleioxyd eingetragen wird, als dieses noch reducirt wird; aus dem gepulverten Glühungsrückstande wird es mit Alkohol ausgezogen; aus der Lösung krystallisirt es in kleinen, farblosen Blättchen.

Aus der Lösung des cyansauren Kalis werden durch Blei- oder Silberoxydsalze cyansaures Blei- oder Silberoxyd in Form weisser Pulver niedergeschlagen; aus diesen Salzen erhält man durch Uebertragung der Säure an Ammoniak (mittels salzsauren oder schwefelsauren Ammoniaks) den ***künstlichen Harnstoff.***

Denn das ursprünglich sich bildende cyansaure Ammoniak setzt sich beim Stehen der Lösung an der Luft oder bei allmähligem Verdunsten derselben in Harnstoff um, $C_2 H_4 N_2 O_2 = H_3 N + C_2 N O + H O$. (S. S. 321 den Art. Harnstoff).

Cyanursäure, $C_6 H_3 N_3 O_6$. Diese Säure entsteht bei der trocknen Destillation der Harnsäure, bei der Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, durch Zersetzung löslicher cyansaurer Salze mit verdünnten Säuren, so wie bei mehrern andern Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper. Man erhält sie, wenn man Harnstoff schmilzt, bis er sich unter Ammoniakentwicklung in eine weisse trockne Masse verwandelt hat.

Drei Aequivalente Harnstoff geben drei Aequivalente Ammoniak aus und hinterlassen ein Aequivalent Cyanursäure ($C_6 H_{12} N_6 O_6 = H_9 N_3 + C_6 H_3 N_3 O_6$).

Die Cyanursäure ist wasserfrei ein weisses Pulver, oder bildet mit 4 At. Wasser schiefe rhombische Säulchen, ohne Farbe und Geruch, von geringem Geschmack, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser; von concentrirten Mineralsäuren wird sie ohne Zersetzung aufgelöst; sie röthet Lackmus nur schwach; zersetzt sich beim Erhitzen in Cyansäurehydrat. Die cyanursauren Salze werden durch stärkere Säuren zersetzt, indem sich die Cyanursäure unverändert ausscheidet.

Die Cyanursäure ist nach Liebig der Cyansäure polymer = $C_6 N_3 O_3 + H_3 O_3$, und verhält sich rücksichtlich ihrer Verbindungsverhältnisse gleich der Phosphorsäure, indem sie sich mit 1, 2 und 3 Atomen Basis verbinden kann; die Wasseratome können also ganz oder theilweise durch Basenatome ersetzt werden; sie gehört also zu den dreibasischen Säuren.

Knallsäure lässt sich im isolirten Zustande nicht darstellen; in ihren Salzen hat sie dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die Cyansäure. Sie bildet sich beim Erwärmen von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit überschüssiger Salpetersäure und Alkohol.

Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entstandene salpetrige Säure zerlegt sich bei Gegenwart jener Salze mit dem Alkohol in Knallsäure und Wasser, $N_2 O_6 + C_4 H_6 O_2 = C_4 N_2 O_2 + 6$ HO. Nimmt man mit Liebig die atomistische Zusammensetzung der Knallsäure = $C_4 N_2 O_2$ an, so kann sie sich mit 1 At. und mit 2 At. Basis verbinden; enthält die Knallsäure 2 At. Basis, so sind entweder 2 At. eines leicht reducirbaren Metalloxyds oder 1 At. eines solchen mit 1 At. eines schwer reducirbaren verbunden.

Nur durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft lässt sich die Knallsäure auf andere Basen übertragen. Versetzt man ein knallsaures Salz mit einer stärkeren Säure, so

entwickeln sich ausser Blausäure noch wenig untersuchte Producte. Alle knallsauren Salze zeichnen sich durch die Heftigkeit aus, mit welcher sie beim geringsten Stosse, Reiben und Erhitzen explodiren; alle enthalten aber noch Quecksilber oder Silber, so dass z. B. bei der Bildung des Kalisalzes durch doppelte Wahlverwandtschaft nur die Hälfte des edeln Metalls von der Knallsäure abgeschieden wird. Nur durch Zink wird aus dem Quecksilbersalze alles Quecksilber ausgefällt, so dass sich knallsaures Zinkoxyd bildet; aus diesem letztern lässt sich aber wiederum nur die Hälfte des Zinks abscheiden; so dass eigentlich alle knallsauren Salze entweder quecksilberknallsaure, silberknallsaure oder zinkknallsaure Verbindungen sind.

Knallsaures Quecksilberoxydul, $C_4 N_2 O_2 + 2 Hg_2 O$, wird erhalten, wenn man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. auflöst, und dann mit 11 Th. Weingeist (80 %) erwärmt; nachdem die Flüssigkeit selbst nach der Entfernung vom Wasserbade einige Zeit zu kochen fortgefahren, und sich etwas metallisches Quecksilber niedergeschlagen hat: scheidet sich das Salz in weissen, seidenartigen Nadeln aus; dieses löst sich in kochendem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten wieder krystallinisch aus; es explodirt beim Erhitzen oder der geringsten Berührung auf das heftigste.

Knallsaures Silberoxyd, $C_4 N_2 O_2 + 2 Ag O$, wird aus 1 Th. Silber, 10 Th. Salpetersäure und 20 Th. Alkohol, wie das Quecksilbersalz dargestellt; es krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, ist in heissem Wasser leichter, als in kaltem löslich; explodirt noch leichter, als das vorhergehende Salz.

Da die hier angenommene Polymerie der Knallsäure und Cyansäure die Explodirbarkeit der knallsauren Salze, so wie die stete Gegenwart des Silbers oder Quecksilbers in andern knallsauren Salzen nicht erklärt, so nimmt Berzelius in den cyansauren Salzen ein Stickstoffmetall an, zumal da solche Stickstoffmetalle jetzt nicht mehr zu den unbekannten Körpern gehören, und denkt sich z. B. die Constitution des cyansauren Kalis $= Ag N + K O . C_4 N O_3$.

Paracyansäure, *untercyanige Säure*, $C_8 N_4 O$, durch Erhitzen von Paracyan mit Salpetersäure erhalten; gelbes, geschmackloses Pulver, von saurer Reaction, bildet mit Basen Salze.

Verbindungen des Cyans mit Wasserstoff und andern Elementen.

Cyanwasserstoffsäure, *Blausäure*, HC_2N, HCy, bildet sich bei der Behandlung der Kerne, Blätter und Blüthen vieler Drupaceen mit Wasser, bei der trocknen Destillation einiger stickstoffhaltigen Substanzen, beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak ($H_3N + C_2HO_3 = 3HO + C_2HN$).

Wasserfreie Blausäure wird erhalten, indem man über in einer Glasröhre befindliches Cyanquecksilber trocknes Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas leitet; sie bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, spec. Gew. bei $+ 7^0 = 0{,}7058$, gefriert bei $- 15^0$ und siedet bei $26{,}5^0$, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Kälteentwicklung, von bittermandelartigem Geruche, und brennendem, hintennach kratzendem Geschmacke, äusserst giftig, lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mengen, röthet Lackmus nur schwach; zersetzt sich am Lichte sehr leicht unter Absatz einer braunen, stickstoffhaltigen Substanz und Ammoniakentwicklung; durch Behandlung mit mässig verdünnten Mineralsäuren wird sie in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt; mit Chlorgas behandelt, giebt sie Salzsäure und Cyanchlorid.

Im ***wasserhaltigen*** Zustande wird die Blausäure vorzüglich zu medicinischen Behufe dargestellt, theils aus einer Lösung von Cyanquecksilber und Schwefelwasserstoff, theils durch Zersetzung von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und dergl., jedoch so, dass das Präparat einen bestimmten Gehalt an Blausäure hat.

Nach den meisten Pharmakopöen muss in der wässrigen Blausäure ungefähr $^1/_{40}$ oder $2{,}5\,\%$ wasserfreier Säure enthalten sein. Den Gehalt der medicinischen Blausäure an wasserfreier Säure ermittelt man durch salpetersaures Silberoxyd; 5 Th. Cyansilber zeigen 1 Th. wasserfreier Blausäure an.

Die verdünnte Blausäure zersetzt sich eben so leicht allmählig, vorzüglich am Lichte, wie die wasserfreie; Gegenwart von Alkohol oder etwas freier Mineralsäure soll die Zersetzbarkeit etwas verringern; besonders soll sie aber durch eine geringe Beimengung von Ameisensäure haltbar werden.

Wie die Wasserstoffsäuren anorganischer Elemente, bildet auch die Cyanwasserstoffsäure, mit basischen Oxyden zusammengebracht, Wasser und Cyanmetalle. Die Verbindun-

gen des Cyans mit den Metallen der Alkalien werden durch Glühen nicht zersetzt, im Wasser sind sie löslich und bräunen Curcumäpapier; mit verdünnten Säuren versetzt, entwickeln sie Blausäure, selbst in Berührung mit Kohlensäure, daher sie schon an der Luft nach Blausäure riechen; bei ihrer Vereinigung mit andern Cyanmetallen verlieren sie diese Eigenschaften; beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali entwickeln sie Ammoniak und verwandeln sich in ameisensaure Salze. Die Verbindungen des Cyans mit den edeln Metallen verlieren beim Glühen das Cyan, die mit den unedeln schweren Metallen werden durch Glühen unter Stickstoffentwicklung in Kohlenstoffmetalle verwandelt; beide Arten von Verbindungen sind in Wasser unlöslich; durch verdünnte Sauerstoffsäuren werden sie nicht zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure digerirt, entwickeln sie Blausäure; mit überschüssiger Säure oder Alkalilauge gekocht, wird das Metall oxydirt und neben Ameisensäure Ammoniak gebildet.

Die Blausäure sowohl als die Cyanmetalle werden aus ihren Lösungen durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss gefällt, der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, wird aber von Aetzammoniak leicht aufgelöst, so wie auch von einer Lösung von Cyankalium.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt aus den Lösungen der Cyanmetalle einen weissen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, Niederschlag; durch Barytsalze wird keine Fällung hervorgebracht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird von Blausäure unter Abscheidung metallischen Quecksilbers in Quecksilbercyanid verwandelt.

Wird zu einer blausäurehaltigen Flüssigkeit *schwefelsaures Kupferoxyd* gesetzt, so entsteht kein Niederschlag; fügt man darauf aber noch ein Alkali hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der von Salzsäure unvollständig gelöst wird, ein weisser Körper, Kupfercyanür, bleibt zurück.

Wird Blausäure oder ein blausaures Alkali mit *schwefelsaurem Eisenoxydoxydul* und etwas Alkali versetzt, so entsteht ein blaugrünlicher Niederschlag, welcher in Salzsäure sich zum Theil auflöst, und ein dunkelblaues Pulver, Eisencyanürcyanid, hinterlässt.

Die Cyanmetalle können sich auch unter einander verbinden, und bilden die sogenannten Doppelcyanüre. Sämmtliche unlöslichen Cyanmetalle gehen mit den Alkali-

cyaniden lösliche Verbindungen ein, die meistens krystallisirbar, und den einfachen Cyanmetallen nicht unähnlich sind. Aus diesen Doppelverbindungen können durch Zusatz eines Metallsalzes andere unlösliche Doppelverbindungen gefällt werden.

$2\,KCy + FeCy$ und $2\,\dot{P}b\bar{A} = 2\,\dot{K}\bar{A}$ und $2\,PbCy + FeCy$.

Die löslichen Doppelcyanüre werden auf Zusatz von Alkalien nicht verändert; Säuren ersetzen das Alkalicyanmetall und schlagen das negative Cyanmetall nieder. ($KCy . AgCy + SO_3 + HO = KO . SO_3 + HCy + AgCy$).

Einige unlösliche Cyanmetalle, z. B. Eisencyanür $= FeCy$, Eisencyanid $= Fe_2Cy_3$ und Kobaldcyanid $= Co_2Cy_3$, haben die Eigenschaft, mit Cyanwasserstoffsäure verbunden, eigenthümliche Säuren zu geben, welche mehr oder weniger leicht krystallisirbar sind, sich leicht in Wasser auflösen, stark sauer schmecken (ohne eben sehr giftig zu sein), Lackmus bleibend röthen, und kohlensaure Salze unter Aufbrausen zersetzen; zu diesen sie von der Blausäure völlig unterscheidenden Eigenschaften kommt noch, dass die in ihnen enthaltenen Metalle weder von Schwefelwasserstoff, noch Schwefellebern, noch Alkalien präcipitirt werden.

Cyankalium, *Kaliumcyanid*, KCy. Das Cyangas kann sich mit Kalium unter Feuererscheinung verbinden, gleich den Verbrennungsunterhaltern. Gewöhnlich bildet sich das Cyankalium beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit kohlensaurem Kali; man bereitet es, wenn man wohlgetrocknetes, gewöhnliches Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, in einem eisernen Gefässe oder Tiegel bis zur Rothglühhitze bringt, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff Kohlenstoffeisen und Cyankalium bilden ($FeCy . 2\,KCy = FeC_2 + N + 2\,KCy$); die schwarze Masse laugt man mit kochendem Weingeist aus, welcher beim Erkalten das Cyankalium in Krystallen wieder abgiebt; besser noch wird es dargestellt, wenn man Blausäuredämpfe in eine Auflösung von Kali in Alkohol leitet, das Cyankalium scheidet sich hier sogleich aus; am besten, wenn man 8 Th. wasserfreies Blutlaugensalz mit 3 Th. wasserfreiem kohlensaurem Kali und etwas Kohle zusammenschmilzt ($K_4Cy_4 + Fe_2Cy_2 + K_2O_2 + 2\,CO_2 = 5\,KCy + KO . CyO + 2\,Fe + 2\,CO_2$).

Das Cyankalium krystallisirt in farblosen Würfeln oder Oktaëdern; schmilzt leicht und ist in der Glühhitze unzersetzbar, an der Luft geglüht verwandelt es sich

in cyansaures Kali; es ist in feuchter Luft zerfliesslich. Im feurigflüssigen Zustande ist dieser Körper eines der kräftigsten Reductionsmittel, z. B. für Eisenoxyd, Kupferoxyd und dergl. Beim Kochen der wässrigen Lösung verwandelt es sich in ameisensaures Kali und Ammoniak ($KC_2N + 4HO = KO . C_2HO_3 + H_3N$).

Cyannickel, NiCy, fällt beim Vermischen eines Nickeloxydsalzes mit Blausäure nieder; blassapfelgrün, enthält auf 2 At. Salz 3 At. Wasser, welche erst über + 180° ausgetrieben werden können; wasserfrei ist es hellbraun; mit andern Cyanmetallen giebt es, gleich dem Eisencyanür, Nickelcyanürmetalle, z. B. $KCy + NiCy + \dot{H}$, welches in honiggelben, rhombischen Säulen krystallisirt.

Cyanzink, *Zinkcyanid*, ZnCy; versetzt man Blausäure mit einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, oder Cyanammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so scheidet es sich in Form eines weissen Niederschlags aus; in Wasser und Weingeist völlig unlöslich, leicht löslich in Ammoniak; mit andern Cyanmetallen bildet es Doppelcyanüre, z. B. KCy + ZnCy, welches in farblosen Oktaëdern krystallisirt.

Cyankadmium, CdCy, durch Auflösen von Kadmiumoxydhydrat in Blausäure, schwer krystallisirbar; bildet mit andern Cyanmetallen Doppelcyanüre, z. B. mit Cyankalium = KCy + CdCy, welches in farblosen glänzenden Oktaëdern krystallisirt.

Cyanquecksilber, *Quecksilbercyanid*, HgCy, wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure bereitet, oder durch viertelstündiges Kochen einer Lösung von 2 Th. Kaliumeisencyanür in 15 Th. Wasser mit 3 Th. trocknen schwefelsauren Quecksilberoxydes; $2KCy + FeCy$ und $2HgO . SO_3 = FeCy + 2KO . SO_3 + 2HgCy$; beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Cyanquecksilber in farblosen, vier- und sechsseitigen Säulen aus; dasselbe ist wasserfrei, luftbeständig, in Wasser und Weingeist löslich.

Kocht man eine Lösung von Cyanquecksilber mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so bildet sich ein Oxycyanid = $HgCy + 3HgO$, welches in kleinen Nadeln krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist, und alkalische Reaction auf Pflanzenfarben zeigt.

Quecksilbercyanür, Hg_2Cy, existirt nicht.

Cyansilber, *Silbercyanid*, AgCy, ist ein blendend weisser, käsiger Niederschlag, wird durch Wasserstoffsäuren

zersetzt, löst sich leicht in Ammoniak, salpetersaurem Silberoxyd und in alkalischen Cyanmetallen. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt es, schwärzt sich, fängt mit einem Mal stark zu glühen an und verwandelt sich unter heftiger Gasentwicklung in das hellgraue, poröse *Paracyansilber*.

Cyanpalladium, *Palladiumcyanür*, PdCy, wird durch Präcipitation eines Palladiumoxydulsalzes mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetalle erhalten; ist hell rehfarben, unlöslich in Wasser, löst sich in Ammoniak, salpetersaurem Palladiumoxydul und alkalischen Cyanmetallen, damit Doppelverbindungen bildend.

Cyangold, *Goldcyanid*, Au_2Cy_3, erhält man durch Fällung einer säurefreien Lösung von Goldchlorid mit Cyankalium in Form eines gelblich weissen Niederschlags; in Cyankalium ist es leicht löslich.

Goldcyanür, Au_2Cy, existirt nicht.

Cyaneisen. Eisencyanür, FeCy, ist in reinem, freiem Zustande noch nicht vollkommen untersucht; um so bekannter sind seine Verbindungen mit andern Cyanmetallen.

Da das Eisencyanür, auf verschiedene Weise (durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium, durch Glühen von Ammoniumeisencyanür, durch Digestion von Eisencyanürcyanid mit Schwefelwasserstoffwasser) dargestellt, ganz verschiedene Eigenschaften zeigt, so ist man darüber noch nicht im Klaren, welches von diesen Präparaten das dem Oxydul entsprechende Eisencyanür sei.

Das Eisencyanid, Fe_2Cy_3, ist im freien Zustande völlig unbekannt, geht aber eine Menge Verbindungen mit andern Cyanmetallen ein.

Eisencyanürcyanid. Das Eisencyanür verbindet sich mit dem Cyanid selbst in mehrfachen Verhältnissen.

Das Eisencyanürcyanid von Pelouze, $FeCy + Fe_2Cy_3$, dem gewöhnlichen Oxydoxydul analog, wird erhalten, wenn man in eine kochende Lösung von Kaliumeisencyanür Chlorgas leitet; das sich hierbei ausscheidende grüne Pulver wird mit Salzsäure ausgekocht, dann ausgesüsst und gewaschen; es ist von grüner Farbe, wird bei 180° tief dunkelblau, indem es Wasser, Cyan und etwas Blausäure abgiebt.

Berlinerblau, *Pariserblau*, $3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3 + ?\,Aq$, bildet sich beim Fällen eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids mit einem löslichen Eisencyanürmetalle; es wird im Grossen am besten auf folgende Weise bereitet: 6 Th. Eisenvitriol und 6 Th. gewöhnliches Blutlaugensalz werden

in Wasser gelöst, mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 14 Th. rauchender Salzsäure gemischt und wohl umgeschüttelt; nach einiger Zeit setzt man dieser Mischung eine Lösung von Chlorkalk in Wasser zu, und wäscht nach einigen Stunden den Niederschlag sorgfältig aus; auch kann man den Niederschlag mit Salpetersäure auskochen.

Dieses Präparat ist tief dunkelblau, unlöslich in Wasser und Säuren, ausser in Oxalsäure, von welcher es zu einem schön blauen Syrup aufgelöst wird; wird es bei hoher Temperatur getrocknet, so bildet es eine kupferrothe Masse von blauem Strich; beim Erhitzen giebt es Wasser, blausaures und kohlensaures Ammoniak aus, zurück bleibt Kohlenstoffeisen; durch starkes Glühen an der Luft verglimmt es zu Eisenoxyd; am Sonnenlichte wird es allmählig weiss, im Dunkeln wieder blau; so wird es auch durch Schwefelwasserstoff entfärbt, an der Luft aber wieder blau; durch concentrirte Mineralsäuren wird es zersetzt; durch ätzende Alkalien wird ein alkalisches Eisencyanürmetall gebildet und Eisenoxyd ausgeschieden.

Turnbulls Blau, Ferridcyaneisen, 3 FeCy + $Fe_2 Cy_3$, wird durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit Kaliumeisencyanid erhalten; dieser Körper ist etwas heller blau als die vorhergehende Verbindung; es unterscheidet sich von dieser auch noch dadurch, dass es beim Kochen mit Kaliumeisencyanür sich in Kaliumeisencyanid und eine Verbindung von Eisencyanür mit Kaliumeisencyanür zerlegt.

Eisencyanürblausäure, *Wasserstoffeisencyanür*, *Ferrocyanwasserstoffsäure*, 2 HCy + FeCy + HO; frischgefälltes Kupfer- oder Bleieisencyanür wird mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff zusammengebracht, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelmetalle abfiltrirt, und im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet oder besser noch durch ein wenig Aether aus der wässrigen Lösung gefällt.

Diese Säure bildet feine weisse Schuppen, löst sich in Wasser und Alkohol, wird an der Luft blau, röthet Lackmus, scheidet beim Kochen ein weisses Pulver aus; sie vereinigt sich mit Basen und bildet dann die

Doppelcyanüre vom Eisen, *Ferrocyanüre*, *eisenblausaure Salze*. In diesen Verbindungen verhält sich das Cyan des Eisens zu dem des andern Metalls = 1 : 2. Durch Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, es bildet sich immer Kohlenstoffeisen, während das andere Cyanmetall, je

nach seiner Natur, wie oben angegeben, zersetzt wird oder unzersetzt bleibt. In Wasser löslich sind nur die Verbindungen des Eisencyanürs mit den alkalischen Cyanmetallen; diese können auch wasserfrei dargestellt werden, während die unlöslichen Doppelcyanüre sich nicht ohne theilweise Zerlegung entwässern lassen.

Die in Wasser unlöslichen Doppelcyanüre des Eisens sind in keiner Säure ohne Zersetzung auflöslich; um diese qualitativ zu untersuchen, müssen sie durch Digestion mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron in lösliches Kalium- oder Natriumeisencyanür und ein ungelöst bleibendes kohlensaures Salz verwandelt werden ($2\,PbCy\,.\,FeCy + 2\,KO\,.\,CO_2 = 2\,KCy\,.\,FeCy + 2\,Pb\,.\,CO_2$); hierauf untersucht man das kohlensaure Salz für sich; das lösliche Eisencyanürmetall erkennt man aber daran, dass es mit *salpetersaurem Silberoxyd* und *essigsaurem Bleioxyd* weisse, in Säuren unlösliche Niederschläge giebt, mit *Eisenoxydsalzen* aber eine tief dunkelblaue, mit Kupferoxydsalzen eine rothbraune Fällung liefert. Mit Eisenoxydulsalzen geben die Eisencyanürmetalle einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung $= KCy + 2\,FeCy$ ist. Diese Eisencyanürmetalle kommen übrigens auch in einer Modification vor, die grünliche, nicht krystallisirbare Salze giebt.

Um das Eisen in ihnen nachzuweisen, muss man, da es durch die gewöhnlichen Reagentien nicht fällbar ist, zu einer vollkommenen Zerstörung der Verbindung mittels rauchender Salpetersäure oder Königswasser seine Zuflucht nehmen; das salpetersaure Eisenoxyd oder Eisenchlorid ist dann sehr leicht in der Lösung aufzufinden.

Kaliumeisencyanür, *Cyaneisenkalium*, *Ferrocyankalium*, *gelbes Blutlaugensalz*, $2\,KCy + FeCy$, wird im Grossen durch Glühen stickstoffhaltiger Substanzen oder thierischer Kohle mit 2 bis 3 Th. kohlensaurem Kali in eisernen Gefässen, Auslaugen mit heissem Wasser, und Abdampfen erhalten.

Bei diesem Processe wird der Stickstoff durch das reducirte Kalium disponirt, sich mit dem Kohlenstoff zu Cyan zu vereinigen, und als solches mit dem Kalium zu verbinden; die beim Auflösen des Cyankaliums frei werdende Blausäure verbindet sich unter Wasserstoffentwicklung mit dem aus der organischen Substanz (Blut) oder dem eisernen Gefässe gebildeten, an Kohlenstoff gebundenen, Eisen zu Eisencyanür, welches sich dann mit dem unzersetzten Cyankalium vereinigt. Man setzt auch wohl zu der aus dem Glühungsrückstand erhaltenen Lauge eine Lösung verwitterten Eisenvitriols, und fällt so Berlinerblau.

Aus dem Berlinerblau erhält man meist im Kleinen durch Kochen mit kohlensaurem Kali, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren das reinste Blutlaugensalz.

Das Kaliumeisencyanür krystallisirt mit 3 At. Wasser in quadratischen Säulen oder Tafeln, ist rein citronengelb, als Pulver dagegen weiss, schmeckt bitterlich süsslich, verliert bei 100° sein Wasser, löst sich leicht in Wasser, woraus es durch Alkohol in glänzenden, gelblichen Blättchen gefällt wird; es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geht noch mit anderen Eisencyanüren Verbindungen ein.

Ammoniumeisencyanür, *Ferrocyanammonium, eisenblausaures Ammoniak*, $2\,H_4NCy + FeCy$, wird durch Digestion von Bleieisencyanür mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Seine Krystalle, welche 3 At. Wasser enthalten, sind dem krystallisirten Kaliumeisencyanür isomorph; es ist von gelblich weisser Farbe, luftbeständig, löst sich in kaltem Wasser, nicht in Alkohol; wird durch Kochen seiner wässrigen Lösung in Cyanammonium und Eisencyanür zerlegt; es bildet mit Salmiak ein in grossen, gelben Krystallen erscheinendes Doppelsalz $= 2\,H_4NCy \,.\, FeCy + H_4NCl + 3\,HO$.

Baryumeisencyanür, $2\,BaCy + FeCy + 6\,HO$, krystallisirt in gelben, rhombischen Prismen, ist in Wasser schwer löslich.

Viele unlösliche Doppelcyanüre geben, wenn sie mit concentrirten Lösungen von Kaliumeisencyanür digerirt werden, krystallinische Niederschläge, in welchen ein Atom Metall durch ein Atom Kalium ersetzt ist, z. B. $KCy + CaCy + FeCy$, $KCy + 3\,ZnCy + 2\,FeCy + 6\,HO$.

Eisencyanidblausäure, *Ferridcyanwasserstoffsäure*, Wasserstoffeisencyanid, $3\,HCy + Fe_2Cy_3$; wird Bleieisencyanid durch Schwefelwasserstoff oder verdünnte Schwefelsäure zerlegt, und die filtrirte Flüssigkeit vorsichtig abgedampft, so scheidet sich diese Säure in bräunlichen Krystallen aus, welche Lackmus röthen und sich an der Luft so wie in der Wärme bald zersetzen, indem sie ein blaues krystallinisches Pulver ($= Fe_2Cy_3 + 3\,\dot{H}$) ausscheiden.

Dieser Körper bildet mit basischen Oxyden Wasser und Eisencyanidmetalle, *Ferridcyanmetalle*, in welchen sich das an Eisen gebundene Cyan zu dem des andern Cyanmetalls $= 1 : 1$ verhält. Die Verbindungen des Eisencyanids mit den Cyaniden der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die übrigen Verbindungen unlöslich;

gegen Hitze verhalten sie sich ziemlich so wie die Eisencyanürmetalle.

Von den letztern unterscheiden sie sich vorzüglich dadurch, dass sie mit Eisenoxydsalzen keine Niederschläge, mit Eisenoxydulsalzen aber blaue Fällungen hervorbringen.

Kaliumeisencyanid, *Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz*, $3\,KCy + Fe_2Cy_3$, wird erhalten, wenn man durch eine Lösung von Kaliumeisencyanür so lange Chlorgas leitet, als noch die Lösung eines reinen Eisenoxydsalzes davon blau gefällt wird ($4\,KCy \,.\, 2\,FeCy + Cl = KCl + 3\,KCy \,.\, Fe_2Cy_3$); beim Abdampfen scheidet sich die Verbindung in wasserfreien morgenrothen Säulchen aus; sie ist luftbeständig, in Wasser leicht löslich; in einer Lichtflamme verbrennt sie unter Funkensprühen; von Chlorgas so wie von Schwefelwasserstoffgas wird sie sehr leicht zersetzt.

Dem Eisencyanid ganz analoge Verbindungen geht das Kobaltcyanid $= Co_2Cy_3$ ein, z. B. $3\,HCy + Co_2Cy_3$, $3\,KCy + Co_2Cy_3$; $3\,PbCy + Co_2Cy_3$ und dergl.

Constitution der Cyaneisenverbindungen nach Graham.

Prussin	$Pr = Cy_3$
Prussinwasserstoffsäure	$= Pr + 3\,H$
Prussineisenwasserstoff	$= Pr + (Fe + 2\,H)$
Prussineisenkalium	$= Pr + (Fe + 2\,K)$
Prussineisencalciumkalium	$= Pr + (Fe + Ca + K)$
Berlinerblau	$= 3\,Pr + (3\,Fe + 2\,Fe_2)$ oder $PrFe_3 + 2\,PrFe_2$

Constitution der Cyaneisenverbindungen nach Liebig.

Ferrocyan	$Cfy = FeCy_3$
Ferrocyanwasserstoffsäure	$= Cfy + 2\,H$
Ferrocyankalium	$= Cfy + 2\,K$
Ferrocyankaliumcalcium	$= Cfy + (Ca + K)$
Ferrocyanideisen, Berlinerblau	$= 3\,Cfy + 2\,Fe_2$
Ferridcyan	$= 2\,Cfy$
Ferridcyanwasserstoffsäure	$= 2\,Cfy + 3\,H$
Ferridcyankalium	$= 2\,Cfy + 3\,K$
Ferridcyaneisen, Turnbulls Blau	$= 2\,Cfy + 3\,Fe$.

Chlorcyan.

Man kennt zwei polymere Verbindungen von Cyan mit Chlor.

Gasförmiges Chlorcyan, CyCl, bildet sich, wenn man Chlorgas in wasserhaltige Blausäure leitet, oder mit befeuchtetem Cyanquecksilber im Dunkeln zusammenbringt; es ist ein durch geringen Druck oder einen Kältegrad von 18° fest werdendes Gas, von stechendem Geruche; condensirt krystallisirt es in Nadeln; wird von Wasser und Alkohol absorbirt, Eisenoxydulsalze färbt es grün. Dem Sonnenlichte ausgesetzt verwandelt sich dieses Gas in eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, aber auflöslich in Alkohol ist.

Festes Chlorcyan, $Cy_3 C_3$, wird erzeugt, wenn unter Einwirkung des Sonnenlichtes trocknes Chlorgas mit wasserfreier Blausäure zusammengebracht wird, oder wenn man Schwefelcyankalium durch Chlorgas zerlegt; es ist weiss, in Nadeln sublimirbar, von mäuseähnlichem Geruch und stechendem Geschmack, schmilzt bei 140°, verflüchtigt sich bei 190°; mit Wasser erwärmt, zerlegt es sich in Cyanursäure und Salzsäure; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Bromcyan, CyBr, aus Cyanquecksilber und Brom dargestellt, bildet kleine, weisse Würfel, die bei 15° sich schon verflüchtigen, und in Wasser und Alkohol löslich sind.

Jodcyan, CyJ; durch Erhitzen von Cyanquecksilber und Jod erhält man es in Nadeln sublimirt, es verflüchtigt sich bei 45°, und löst sich unzersetzt in Wasser, Alkohol und Aether auf.

Rhodan. C_2NS_2.

Dieses Radical, früher *Schwefelcyan* genannt, kann nicht isolirt dargestellt werden.

Rhodanwasserstoffsäure, *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, *Schwefelblausäure*, HC_2NS_2, findet sich in den Samen und Blüthen der Cruciferen, vorzüglich in den Senfsamen. Sie wird bereitet, wenn man Rhodanblei mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Rhodansilber durch Schwefelwasserstoffwasser zerlegt; wasserfrei aus trocknem Rhodanquecksilber und wasserfreiem Salzsäuregas erhalten, bildet sie gelbe Krystalle, welche aber an der Luft unter Entwicklung von Blausäure zu einem gelben Pulver von Xanthanwasserstoffsäure zerfallen. Mit Wasser verbunden bildet sie eine farblose Flüssigkeit, von saurem Geschmack, zersetzt sich so-

wohl an der Luft als beim Destilliren sehr leicht; vorzüglich leicht wird sie durch Chlor oder Salpetersäure zerlegt; mit Sauerstoffbasen bildet sie Wasser und

Rhodanmetalle, Schwefelcyanmetalle. Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Rhodan werden durch Glühen im verschlossenen Raume nicht zersetzt; die Verbindungen mit den schweren Metallen dagegen liefern Schwefelmetalle, Melam, Schwefelkohlenstoff und Schwefel. Die Rhodanide der Alkalien sind sämmtlich in Wasser löslich; die der schweren Metalle theils löslich, theils unlöslich; meist lösen sie sich in Weingeist auf.

Dass der ganze Schwefel des Rhodans diesem Radicale und nicht ein Theil desselben dem Wasserstoff angehöre, geht mit hoher Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass die Verbindungen der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle mit Rhodan durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, was nicht der Fall sein könnte, sobald diese schon in der Rhodanverbindung an Schwefel gebunden wären.

Mit Quecksilbercyanid gehen alle löslichen Rhodanmetalle krystallisirbare Verbindungen ein.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt aus den Lösungen der Rhodanwasserstoffsäure und ihrer Salze einen weissen, käsigen, nicht in verdünnter Salpetersäure, wohl aber in Aetzammoniak löslichen Niederschlag; *salpetersaures Quecksilberoxydul* wird so zerlegt, dass sich regulinisches Quecksilber ausscheidet und Quecksilberrhodanid bildet.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft der Rhodanwasserstoffsäure ist die, dass sie mit neutralen *Eisenoxydsalzen*, selbst noch bei sehr grossen Verdünnungen, eine blutrothe Färbung (keinen Niederschlag) giebt. Diese Eigenschaft hat sie jedoch mit der *Mekonsäure* und gewissermassen auch mit der *Essigsäure* gemein; von ersterer unterscheidet sie sich dadurch, dass sie durch Barytsalze nicht gefällt wird; von der Essigsäure durch ihre Reaction gegen eine Lösung, die schwefelsaures Eisenoxydul neben schwefelsaurem Kupferoxyd enthält; sie giebt nämlich damit einen weissen, körnigen Niederschlag von Kupferrhodanür $= Cu_2 + C_2NS_2$.

Rhodankalium, *Schwefelcyankalium, Kaliumsulphocyanid, schwefelblausaures Kali*, $K.C_2NS_2$. Wohlausgetrocknetes Kaliumeisencyanür wird mit der Hälfte Schwefel in einem gläsernen Gefässe bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; hierbei bildet sich vorzüglich Rhodankalium und Eisenrhodanür; man zieht die erkaltete Masse

mit kochendem Wasser aus, lässt das Eisen sich oxydiren, und fällt es dann aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Kali; die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft, und das Schwefelcyankalium durch Alkohol vom kohlensauren Kali getrennt. Man erhält es auch, wenn 46 Th. trocknes Kaliumeisencyanür mit 17 Th. trocknem kohlensaurem Kali und 32 Th. trocknem, säurefreiem Schwefel bis zum Schmelzen erhitzt werden ($K_6 Cy_6 . Fe_3 Cy_3 + 4 KO . CO_2 + 22 S = 9 KCyS_2 + 3 FeS + KO . SO_3 + 3 CO_2$).

Es bildet lange, gestreifte Säulen, die ohne Zersetzung geschmolzen werden können, und an der Luft zerfliesslich sind.

Wird Chlorgas in eine immer kühl gehaltene concentrirte Lösung von Rhodankalium geleitet, so bildet sich ein gelber Körper, früher *Schwefelcyan* genannt, dessen Zusammensetzung $= C_8 H_2 N_4 S_8 O$ ist, während aus der nicht abgekühlten Lösung oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodankaliumlösung ein anderer gelber Körper entsteht, der $= C_8 H_2 N_4 S_9 O$ zusammengesetzt ist.

Xanthan. $C_2 NS_3$.

Dieses Radical ist in isolirter Gestalt unbekannt.

Xanthanwasserstoffsäure, *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure*, $HC_2 NS_3$, wird durch Zersetzung trocknen Rhodankaliums mit der vierfachen Gewichtsmenge Salzsäure erhalten, indem die Rhodanwasserstoffsäure bei + 20° bis 30° sich in 24 Stunden vollständig in jene Säure und Blausäure oder deren Zersetzungsproducte umwandelt ($H_3 + C_6 N_3 S_6 = H_2 + C_4 N_2 S_6 + HC_2 N$); sie ist schwefelgelb, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, zersetzt sich über + 250°, löst sich in Wasser, besser noch in Alkohol und Aether, röthet Lackmus und giebt mit Basen schön gelbe Salze.

Rubean. $C_2 HNS_2$.

Dieses der Rhodanwasserstoffsäure isomere Radical bildet mit 1 Aeq. Wasserstoff die *Rubeanwasserstoffsäure*, $C_2 HNS_2 + H$; sie entsteht, wenn 2 Vol. Schwefelwasserstoff und 1 Vol. Cyangas gleichzeitig in concentrirten Alkohol geleitet werden ($C_2 N + H_2 S_2 = C_2 HNS_2 + H$), scheidet sich in schön orangerothen Krystallen ab, zum Theil sublimirbar, in Wasser wenig löslich, in heissem Alkohol leicht löslich, aus welchem sie sich wieder in Krystallen ausschei-

det; in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich, bildet mit Sauerstoffbasen Wasser und Rubeanmetalle von gelber Farbe.

Flavean. $C_4 H_2 N_2 S_3$.

Die *Flaveanwasserstoffsäure* entsteht, wenn feuchtes Cyangas und feuchtes Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber aufgefangen werden; sie schlägt sich auf den Wänden des Glases in gelben durchsichtigen Krystallen nieder, in Wasser und Alkohol leicht löslich, keine Reaction auf Lackmus.

Uren. $C_2 HN$.

Uren ist ein in isolirter Gestalt unbekanntes Radical genannt worden, welches im Harnstoff als Oxyd mit Ammoniak gepaart angenommen wird ($C_2 HN + O_2 + H_3 N = C_2 H_4 N_2 O_2$) und mit 2 At. Schwefel ein im isolirten Zustande ebenfalls unbekanntes Sulphid bildet, aber mit Schwefelwasserstoff *Urenwasserstoffsulphid*, $C_2 HNS_2 + HS$; bringt man in eine mit Ammoniak gesättigte Alkohollösung etwas Schwefelkohlenstoff, so bildet sich Urensulphidschwefelammonium in Krystallen, welche, mit Schwefelsäure versetzt, die fragliche Verbindung in Form eines farblosen, ölartigen Körpers liefern; dieser bildet mit Metalloxyden Wasser und Schwefelmetalle. Der Harnstoff ist nach Berzelius Urenoxyd-Ammoniak ($C_2 H_4 N_2 O_2 = C_2 HNO_2 + H_3 N$).

Mellan. $C_6 N_4$.

Dieses Radical, früher *Mellon* genannt, bildet sich sowohl beim Glühen des Schwefelcyans in verschlossenen Gefässen, als, wenn in Chlorgas trocknes Rhodankalium erhitzt wird.

Es ist ein citronengelbes Pulver, in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, wird durch sehr starkes Glühen, durch Digestion mit Salpetersäure oder mit ätzenden Alkalien zerlegt, vereinigt sich mit Kalium unter Feuerscheinung zu einer eigenthümlichen Verbindung, *Mellankalium*.

Kocht man das Mellan mit Salpetersäure, so erhält man eine der krystallisirten Cyanursäure isomere Verbindung, *Cyanilsäure* genannt, welche wasserfrei in Oktaëdern, mit 4 At. Wasser aber in kleinen, weissen Blättern krystallisirt.

Mellanwasserstoffsäure, $HC_6 N_4$, wird erzeugt, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Mellankalium eine verdünnte Mi-

neralsäure setzt. Sie ist als Hydrat weiss, gallertartig, wasserfrei gelblichweiss, wenig löslich in Wasser, unzersetzbar durch Salzsäure oder Salpetersäure; bildet mit Sauerstoffbasen Wasser und *Mellanmetalle*, die in Wasser unlöslich sind, ausser den alkalischen Verbindungen.

Mellankalium, KC_6N_4, wird durch Zusammenschmelzen von Mellan mit Rhodankalium oder durch Erhitzen von Rhodankalium mit Antimonbutter (Sb_2Cl_3) erhalten; aus den erkalteten Massen zieht man es mit kochendem Wasser aus.

Es krystallisirt in sehr kleinen Nadeln mit Krystallwasser, ist geschmacklos, ohne Zersetzung schmelzbar, im Wasser schwer löslich; Metallsalze schlagen aus der wässrigen Lösung unlösliche Mellanmetalle nieder.

Melam, $C_{12}H_9N_{11}$; erhitzt man Rhodanammonium oder 1 Th. Rhodankalium mit 2 Th. Salmiak, so entweichen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, zurück bleibt Melam (und Chlorkalium).

5 At. Ammoniak	=	$H_{15}N_5$
8 At. Schwefelwasserstoff	=	$H_8 \quad S_8$
4 At. Schwefelkohlenstoff	=	$C_4 \quad S_8$
1 At. Melam	=	$C_{12}H_9 \quad N_{11}$
8 At. Rhodanammonium	=	$C_{16}H_{32}N_{16}S_{16}$

Das Melam ist weissgrau, amorph, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; löst sich in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf; durch längeres Kochen dieser Lösungen mit Wasser verwandelt es sich allmählig in Cyanursäure und Ammoniak ($C_{12}H_9N_{11} + 12\,HO = 5\,H_3N + 2\,C_6H_3N_3O_6$); ebenso wird es durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt.

Melamin, $C_6H_6N_6$; kocht man Melam mit verdünnter Kalilauge so scheidet sich beim Abdampfen dieser Körper in glänzenden Krystallblättchen ab; durch wiederholte Krystallisation erhält man ihn in farblosen, rhombischen Oktaëdern, die kein Krystallwasser enthalten; es schmilzt beim Erhitzen und lässt sich unverändert sublimiren; löst sich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem, nicht in Alkohol und Aether; mit Kalihydrat zusammengeschmolzen zerlegt es sich in Ammoniak und Cyansäure ($C_6H_6N_6 + H_3O_3 = H_9N_3 + C_6N_3O_3$).

Dieser Körper bildet mit Säuren krystallisirbare Salze; diese können, wie die Ammoniaksalze, nicht ohne Wasser bestehen; mit Wasserstoffsäuren verbindet er sich wie das Ammoniak unmittelbar; die Salze röthen Lackmus.

Ammelin, $C_6 H_5 N_5 O_2$, bildet sich neben Melamin bei der Zersetzung des Melams durch verdünnte Säuren und Alkalien; es ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, glänzend weisses Pulver, zersetzt sich beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, wohl aber in ätzenden Alkalien; durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in Ammoniak und Cyansäure zerlegt ($C_6 H_5 N_5 O_2 + HO = H_6 N_2 + C_6 N_3 O_3$).

Mit den stärkeren Mineralsäuren bildet es krystallisirbare Salze, welche stets wasserhaltig sind und Lackmus röthen.

Ammelid, $C_{12} H_9 N_9 O_6$, wird durch Auflösen von Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Weingeist erhalten.

Es ist ein weisses Pulver, welches weder in Wasser, noch Alkohol, noch Aether löslich ist, und mit Salpetersäure eine, schon durch Wasser zerlegbare, Verbindung eingeht.

Liebig stellt folgende Hypothese über die Zusammensetzung dieser Körper auf, um ihre sauren oder basischen Eigenschaften zu erklären; M bedeutet eine Verbindung von einem halben Aequivalente Wasserstoff mit einem halben Aequivalent Stickstoff, und ist = 1 Aequivalente Sauerstoff.

Cyanursäure ist hiernach	= $Cy_3 O_6$	+	H_3
Melamin - -	= $Cy_3 M_6$	+	H_3
Ammelin - -	= $Cy_3 M_4 O_2$	+	H_3
Ammelid - -	= $Cy_3 M_3 O_3$	+	H_3
Cyanursäure - -	= $Cy_3 O_3 O_3$	+	H_3

Oxalyl. $C_2 O_2$.

Das Kohlenoxyd oder vielmehr ein Doppelatom desselben lässt sich als Radical einer Menge von Körpern ansehen, deren theoretische Zusammensetzung indessen noch keineswegs mit der Sicherheit eruirt ist, wie die der Verbindungen anderer Radicale.

Zunächst sieht man die Oxalsäure als ein Oxyd dieses Radicals an, indem man dadurch den Umstand zu erklären glaubt, dass die Oxalsäure eine viel stärkre Säure ist, als die Kohlensäure.

Das Phosgengas (S. 50) wird von einigen für Chloroxalyl gehalten.

Vielleicht ist derselbe Körper auch im Kohlenoxydkalium enthalten, dessen Zusammensetzung indessen = $K_2 C_7 O_7$ ist. Lässt man Kohlenoxyd auf schmelzendes Kalium einwirken, so wird es anfangs grün, endlich schwarz. Dieser Körper

wird an der Luft und im Wasser roth unter Entwicklung von ölbildendem Gas und etwas Kohlenoxyd; der rothe Körper ist das Kalisalz der

Rhodizinsäure, C_3O_5; aus dem Kalisalz erhält man sie durch Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff; sie bildet dunkelrothe, blaugrün metallglänzende Nadeln, schmeckt säuerlich, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hyacinthrother Farbe; über 100° wird die trockne Säure zersetzt, ihre Salze sind roth, schwer löslich. Beim Abdampfen der Lösung von rhodizinsaurem Kali zerfällt die Säure in Oxalsäure und

Krokonsäure, C_5O_4; durch schwefelsäurehaltigen Alkohol trennt man die Säure vom Kali; sie ist krystallisirbar, schmeckt sauer, löslich in Wasser und Alkohol, röthet Lackmus, verglimmt in der Hitze; ihre Salze sind gelb oder gelbroth.

Harnstoff und Oxamid werden von Manchen für Verbindungen des *Oxalyls* mit *Amid* angesehen; erstrer $= C_2O_2 + H_4N_2$, letztres $= C_2O_2 + H_2N$. (Vergl. S. 108, 234 und 322).

Die Harnsäure besteht nach Liebig aus Harnstoff, Oxalyl und Cyan $C_{10}H_4N_4O_6 = C_2H_4N_2O_2 + 4\,CO + 2\,C_2N$).

Aceton. C_3H_3O. Oenyl. C_6H_5O.

Werden die essigsauren Alkalien und alkalischen Erden der trocknen Destillation unterworfen, so bleibt im Rückstande ein kohlensaures Salz, in der Vorlage erhält man aber das Aceton ($BaO \cdot C_4H_3O_3 = BaO \cdot CO_2 + C_3H_3O$), welches meist mit einem durch die eigne Zersetzung desselben in hoher Temperatur gebildeten, brenzlichen Oel verunreinigt ist. Man trennt es von demselben durch wiederholte Destillation mit Wasser und von letzterem endlich durch Chlorcalcium. Auch bildet sich Aceton, wenn Dämpfe concentrirter Essigsäure durch ein mit Kohlenpulver gefülltes und bis zu schwachem Rothglühen erhitztes Rohr geleitet werden.

Das Aceton, *Essiggeist*, *Essigalkohol*, ist dünnflüssig, farblos, von durchdringendem, geistigem Geruche und brennendem Geschmacke, spec. Gew. 0,9721 (bei + 18°), lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen, ist luftbeständig, lässt sich entzünden und verbrennt mit heller Flamme; von Alkalien wird es nicht verändert. Durch Säuren wird das Aceton zunächst so zerlegt,

dass sich aus 2 Atomen desselben ein Atom Wasser löst und eine neue ätherartige (in Wasser unlösliche) Verbindung gebildet wird, das Oenyloxyd (*Mesithyloxyd, Mesithylenhydrat*), C_6H_5O, gebildet wird ($C_6H_6O_2 - HO = C_6H_5O$).

Wird das Aceton mit Salzsäure oder Phosphorchlorid (P_2Cl_5) erhitzt, so wird ebenfalls zwei Atomen desselben ein Atom Wasser entzogen, der in der Verbindung rückständige Sauerstoff wird aber durch ein Aequivalent Chlor vertreten; es bildet sich nämlich Oenylchlorür (*Mesithylchlorür*), C_6H_5Cl.

Auf ähnliche Weise scheint sich das, isolirt unbekannte, Radical, C_6H_5, mit Jod und Schwefel vereinigen zu können.

Mit Schwefelsäure digerirt erzeugt das Aceton zwei verschiedene Säuren, Oenyloxydschwefelsäure, $C_6H_5O + SO_3$ und Oenyloxyddoppeltschwefelsäure, $C_6H_5O + 2SO_3$, deren Verbindungen mit Baryt und Kalk in Wasser leicht löslich sind.

Mischt man Aceton mit Schwefelsäure und destillirt, so werden 2 Atomen desselben 2 At. Wasser entzogen, und eine ätherartige, nach Knoblauch riechende, sehr flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit gebildet, das Oenol (*Mesithylen*) $= C_6H_4$ ($C_6H_6O_2 - H_2O_2 = C_6H_4$). Wird dieser Körper mit Chlor zusammengebracht, so wird 1 At. Wasserstoff desselben durch 1 At. Chlor ersetzt; es entsteht Salzsäure und Pteleylchlorür, C_6H_3Cl.

Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Aceton unter Explosion.

Leitet man in Aceton Chlorgas, so bildet sich ein farbloses, ölartiges Liquidum, welches äusserst ätzend wirkt, und auf der Haut Blasen zieht; es entsteht, indem 2 Atomen Aceton 2 Atome Wasserstoff entzogen werden und 2 Atome Chlor an dessen Stelle treten $= C_6H_6O_2 + 4\,Cl = 2\,HCl + C_6H_4O_2Cl_2$.

Metaceton. C_6H_5O.

Wird Zucker, Stärke und Gummi mit Kalkerde destillirt, so entsteht ein gelbliches Destillat, welches ausser dem in Wasser löslichen Aceton einen im Wasser unlöslichen Körper enthält. Dieser ist das Metaceton, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, löslich in Alkohol, Aether und Aceton, siedet bei + 84°.

Bei der Bildung des *Acetons* aus Zucker entstehen aus 1 At. Zucker = 3 At. Aceton, 3 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser

($3\ C_3 H_3 O + 3\ CO_2 + 2\ HO = C_{12} H_{11} O_{11}$), bei der des Metacetons aus 2 At. Zucker = 3 At. Metaceton, 6 At. Kohlensäure und 7 At. Wasser ($3\ C_6 H_5 O + 6\ CO_2 + 7\ HO = C_{24} H_{22} O_{22}$).

Metacetonsäure, $C_6 H_5 O_3$. Lässt man auf Metaceton Kalikalk einwirken oder digerirt es mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, so bildet sich diese Säure; werden Zucker, Stärke oder Gummi mit Kalihydrat behandelt, so bildet sich ausser Kohlensäure, Essigsäure und Ameisensäure ebenfalls Metacetonsäure. Diese Säure ist der Essigsäure sehr ähnlich; farblose Flüssigkeit, Geruch ähnlich der der Buttersäure und Acrylsäure, schmeckt stark sauer; ihr Natronsalz krystallisirt sehr schwer.

Aceton giebt keine entsprechende Acetonsäure, sondern mit Kalikalk Essigsäure und Ameisensäure, mit Chromsäure nur Essigsäure.

Kakodyl.

Cadet hatte gefunden, dass, wenn man essigsaures Kali mit arseniger Säure destillirt, eine Flüssigkeit übergeht, welche an freier Luft sich von selbst entzündet. Erhitzt man nämlich ein Gemeng von gleichen Theilen essigsauren Kalis und arseniger Säure in einer Retorte bis zum Rothglühen, und fängt die Destillationsproducte in einer stark abgekühlten Vorlage auf, so erhält man ausser Kohlensäure und metallischem Arsen zwei Flüssigkeiten, von welchen die obere vorzüglich Aceton, Wasser und Essigsäure enthält, die untere aber eine eigenthümliche arsenhaltige Substanz, das Alkarsin oder Kakodyloxyd; letztres wird über Kalihydrat, Aetzbaryt oder Kalk in einer sauerstofffreien Atmosphäre rectificirt.

Das Kakodyloxyd, *Alkarsin*, $C_4 H_6 As_2 O$ (gebildet aus 2 At. Essigsäure und 1 At. arseniger Säure = $C_8 H_6 O_6 + As_2 O_3 = C_4 O_8 + C_4 H_6 As_2 O$), ist eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von höchst widrigem Geruch, ähnlich dem Arsenwasserstoff; es reizt die Augen zu Thränen, bewirkt auf der Haut heftiges Jucken; spec. Gew. = 1,462, erstarrt bei — 23° zu seidenglänzenden Schuppen, siedet ungefähr bei 150°, und ist in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirbar; bei 200° zersetzt es sich unter Abscheidung von Arsen; von Wasser wird es wenig gelöst, von Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; an der Luft raucht es, erhitzt und entzündet sich,

und verbrennt mit blasser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure.

Lässt man Kakodyloxyd in einem offnen Gefässe unter Wasser stehen, so wandelt es sich allmählig in eine neue arsenhaltige Substanz, die Kakodylsäure um. In Chlor- und Bromgas entzündet sich das Kakodyloxyd; Jod, Schwefel und Phosphor werden davon gelöst; mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt es unter Feuererscheinung; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine krystallinische Verbindung; in Alkalien so wie in verdünnter Salpetersäure ist es löslich; Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze werden davon reducirt.

Kakodylsaures Kakodyloxyd, $C_4 H_6 As_2 O_2$, ist ein zähes in Wasser lösliches Liquidum, welches sich bei der Oxydation des Kakodyloxydes an der Luft mit bildet.

Kakodylsäure, *Alkargen*, $C_4 H_6 As_2 O_3 + HO$. Lässt man zu Alkarsin atmosphärische Luft nur langsam treten, so bildet sich Alkargen, arsenige Säure und ein ätherischer, in Wasser löslicher Körper von höchst unangenehmem Geruche, das *Hydrarsin*. Durch Auflösen der fast ganz erstarrten Masse in Wasser entfernt man den grössten Theil der arsenigen Säure, die Lösung wird abgedampft, und zur Entfernung des Hydrarsins zwischen Löschpapier ausgepresst, dann in Alkohol gelöst, und wieder zur Krystallisation abgedampft.

Die Kakodylsäure krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen, geschobenen vierseitigen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 200°, und zersetzt sich bei 230; zerfliesst in feuchter Luft, löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse, nicht aber in Aether. Mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich das Alkargen zu gummiartigen, nicht krystallisirbaren Massen; Kupfer- und Eisenoxydhydrat werden davon aufgelöst; von Schwefelsäure wird es unzersetzt aufgelöst, von Salpetersäure und Königswasser nur schwierig zerstört; durch Behandlung mit Zinnchlorür oder phosphoriger Säure wird es wieder in Kakodyloxyd verwandelt, durch Schwefelwasserstoff in Schwefelkakodyl.

Destillirt man Kakodyloxyd mit Salzsäure, so erhält man das Chlorkakodyl, $C_4 H_6 As_2 Cl$, ein dünnflüssiges Liquidum, von widrigem Geruch, welches schwerer als Wasser ist, bei 109° siedet, an der Luft erhitzt sich entzündet. Dargestellt werden kann auch, den Oxydations- und Schwefiungsstufen analog, $C_4 H_6 As_2 Cl_2$ und $C_4 H_6 As_2 Cl_3$.

Durch Zersetzung des Chlorkakodyls mit Schwefelbaryum oder der Kakodylsäure mit Schwefelwasserstoff, erhält man das Schwefelkakodyl, $C_4 H_6 As_2 S$, eine klare, übel riechende Flüssigkeit. Man kennt auch Verbindungen, analog den Oxydationsstufen, mit 2 und mit 3 At. Schwefel.

Brom-, Jod-, Fluor- und Cyankakodyl erhält man durch Destillation des Kakodyloxyds mit den respectiver Wasserstoffsäuren.

Benzin. $H_6 C_{12}$.

Unterwirft man 1 Th. krystallisirte Benzoësäure mit 3 Th. Kalkhydrat der trocknen Destillation, so zerfällt die Benzoësäure, ähnlich der Essigsäure, in Kohlensäure und eine Kohlenwasserstoffverbindung, *Benzin* oder *Benzol* genannt, $C_{12} H_6$ (denn $C_{14} H_6 O_4 + 2 CaO = 2 CaO . CO_2 + C_{12} H_6$).

Das über gebranntem Kalk rectificirte Benzin ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, ätherartigem Geruche, leichter als Wasser, siedet bei 86°, erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, entzündlich.

Bringt man Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen, und übergiesst die zähe Flüssigkeit mit Wasser, so schlägt sich ein neuer Körper, Sulphobenzid, $C_6 H_5 SO_2$, nieder, der farb- und geruchlos ist, bei 100° schmilzt und ohne Zersetzung sublimirt werden kann ($C_{12} H_6 + SO_3 = C_{12} H_5 SO_2 + HO$).

Löst man das Sulphobenzid in Schwefelsäure auf oder das Benzin in rauchendem Vitriolöl, so bildet sich Sulphobenzidunterschwefelsäure, $C_{12} H_5 S_2 O_5$, eine schwer krystallisirbare, saure Flüssigkeit, welche mit Baryt ein lösliches Salz giebt.

Trägt man Benzin in rauchende Salpetersäure ein, so bildet sich Nitrobenzid, $C_{12} H_5 NO_4$, eine gelbe Flüssigkeit, von Zimmtgeruch und süssem Geschmack, die bei 213° siedet, bei — 3° krystallisirt, und nicht durch Alkalien zersetzt wird.

Löst man Nitrobenzid in Alkohol, setzt Kalihydrat zu und destillirt, so erhält man in der Vorlage gegen Ende der Destillation grosse rothe Krystalle von Azobenzid, $C_{12} H_4 N$, welche bei 65° schmelzen und bei 193° sich verflüchtigen.

Wird Benzin mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich eine krystallinische Masse von Chlorbenzin, $C_{12} H_6 Cl_6$; dasselbe ist farblos, schmilzt bei 130°, siedet und zersetzt sich zum Theil bei 158°; ist in Alkohol und Aether löslich, nicht in Wasser.

Unterwirft man benzoësauren Kalk vorsichtig der trocknen Destilla-

tion, so erhält man neben etwas Naphthalin das Carbobenzid oder Benzon, $C_{13}H_5O$, eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die weder von Salpetersäure noch Aetzkali zerlegt wird. ($CaO . C_{14}H_5O_3 = CaO . CO_2 + C_{13}H_5O$).

Benzoyl. $C_{14}H_5O_2$.

Mit dem Namen Benzoyl belegt man ein hypothetisches Radical mehrerer Verbindungen, die ihren Ursprung meist aus dem flüchtigen Bittermandelöl haben; man kann es auch als Radical der Benzoësäure ansehen; es besteht aus $C_{14}H_5O_2 = \ddot{B}z$. Die Benzoësäure (s. S. 247) ist demnach eine höhere Oxydationsstufe dieses Radicals, *Benzoylsäure*, $C_{14}H_5O_3 = \ddot{B}zO$; das flüchtige Bittermandelöl (s. S. 286) dagegen ist eine Wasserstoffverbindung desselben Körpers, *Benzoylwasserstoff*, $C_{14}H_6O_2 = \ddot{B}zH$. Dieses Aequivalent Wasserstoff kann nun durch Aequivalente mehrerer anderer Elemente vertreten werden, ohne dass dabei das Radical selbst eine Veränderung erleidet; denn es lässt sich von einem Elemente immer wieder auf das andere übertragen, und giebt mit gleichen Elementen immer wieder gleiche Producte.

Leitet man durch wasserfreies Bittermandelöl Chlorgas, so bildet sich Salzsäure und Chlorbenzoyl, ($C_{14}H_6O_2 + 2\,Cl = HCl + C_{14}H_5O_2Cl$) $= \ddot{B}zCl$, eine farblose Flüssigkeit, von reizendem, unangenehmem Geruche, welche durch Kochen mit Wasser in Salzsäure und Benzoësäure zerfällt, an der Luft sich entzünden lässt und mit rusender Flamme verbrennt.

Brombenzoyl, $\ddot{B}zBr = C_{14}H_5O_2Br$, wird wie Chlorbenzoyl dargestellt, bildet blättrige Krystalle, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, durch Wasser aber so wie durch Alkalien leicht in Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt werden.

Das Jodbenzoyl, $\ddot{B}zJ = C_{14}H_5O_2J$, erhält man durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Jodkalium; es bildet farblose, an der Luft braun werdende Krystalle, welche durch Wasser und Alkalien gleich den voranstehenden Verbindungen zersetzt werden.

Destillirt man Chlorbenzoyl mit Schwefelkalium, so bildet sich Schwefelbenzoyl, $\ddot{B}zS = C_{14}H_5O_2S$, ein gelbes Oel, das in der Kälte zu einer weichen, krystallinischen Masse erstarrt,

sich in Alkohol und Aether löst, und entzündet mit leuchtender Flamme verbrennt.

Durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Cyanquecksilber wird das Cyanbenzoyl dargestellt, $\dot{\dot{B}}z\,Cy = C_{14}H_5C_2 + C_2N$; dasselbe ist rectificirt ein farbloses Oel, von zimmtartigem Geruche und brennendem Geschmacke, leicht entzündlich.

Das Benzamid, $\dot{\dot{B}}z\,.\,H_2N = C_{14}H_5O_2 + H_2N$, bildet sich, wenn Chlor-, Brom- oder Jodbenzoyl mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht werden ($C_{14}H_5O_2Cl + H_3N = C_{14}H_7NO_2 + HCl$) oder wenn man Harnbenzoësäure mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure zersetzt ($C_{18}H_9NO_6 + 5\,PbO_2 + 5\,SO_3 = 5\,PbO\,.\,SO_3 + 4\,CO_2 + HO + C_{14}H_7NO_2$).

Es krystallisirt in geraden, rhombischen Prismen oder perlmutterglänzenden Blättchen, ist schmelzbar und sublimirbar, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, wird durch starke Säuren und ätzende Alkalien unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und Benzoësäure zerlegt.

Erhitzt man benzoësaures Ammoniak, so bildet sich Benzoësäure, welche sublimirt, während Benzonitril abdestillirt. Das Benzonitril, $C_{14}H_5N$, ist ein farbloses Oel, von Bittermandelölgeruche und brennendem Geschmacke; es löst sich in 100 Th. siedenden Wassers und in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether, siedet bei + 191°, entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme, durch Alkalien oder Mineralsäuren zerfällt es in Benzoësäure und Ammoniak.

Die Harnbenzoësäure (s. S. 248) lässt sich als eine Verbindung von Benzamid mit Fumarsäure ansehen, denn $C_{18}H_9NO_6 = C_{14}H_7NO_2 + C_4HO_3 + HO$.

Der Benzoylwasserstoff kann auch mit einigen Säuren eigenthümliche Verbindungen eingehen, die vollkommne Säuren bilden.

Ameisensaurer Benzoylwasserstoff, *Mandelsäure*, $C_{16}H_8O_6 = C_2HO_3 + C_{14}H_6O_2 + HO$; man erhält diesen Körper durch Kochen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure, $C_{14}H_6O_2 + C_2HN + 4\,HO = H_3N + C_{16}H_8O_6$.

Diese Säure bildet eine körnige oder schuppige, krystallinische Masse, von saurem Geschmack und saurer Reaction; sie ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmilzt und zersetzt sich bei höherer Temperatur; ihre Verbindungen mit den meisten Basen sind in Wasser löslich und meist krystallisirbar.

Benzoësaurer Benzoylwasserstoff, $C_{42}H_{16}O_8 = C_{14}H_6O_2$

$+ 2\,C_{14}H_5O_3$, bildet sich beim Zusammenbringen des Bittermandelöls mit feuchtem Chlorgas ($C_{42}H_{16}O_6 + H_2O_2 + 2\,Cl = 2\,HCl + C_{42}H_{16}O_8$).

Dieser Körper krystallisirt in farblosen, blendenden, vierseitigen Prismen, schmilzt und verflüchtigt sich unzersetzt, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether, wird durch Kalihydrat zerlegt.

Die Harnbenzoësäure wird von einigen auch als eine Verbindung von Benzoylwasserstoff mit Blausäure und Ameisensäure betrachtet, denn $C_{18}H_9NO_6 = C_2HO_3 + C_2HN + C_{14}H_6O_2 + HO$.

Benzoin, $C_{14}H_6O_2$, bildet sich bei Behandlung von blausäurehaltigem (nicht von reinem) Bittermandelöl mit Alkalien oder alkalischen Erden; durch wiederholtes Krystallisiren erhält man es rein in farb-, geruch- und geschmacklosen Prismen, die bei 120° schmelzen und bei noch höherer Temperatur sich unzersetzt sublimiren; es löst sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, lässt sich entzünden und verbrennt mit rusender Flamme; von Schwefelsäure wird es mit veilchenblauer Farbe aufgelöst, mit Wasser verdünnte Alkalien lösen es nicht auf, eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol aber mit blauer Farbe; durch glühende Röhren geleitet, wird es in den, ihm isomeren, Benzoylwasserstoff umgewandelt.

Leitet man über schmelzendes Benzoin Chlorgas so lange, als noch Chlorwasserstoffsäure entweicht, so bildet sich ein dem hypothetischen Radical aller erwähnten Benzoylverbindungen isomerer Körper, den man Benzil genannt hat, $C_{14}H_5O_2$; dieses krystallisirt in schwefelgelben, durchscheinenden, sechsseitigen Säulen, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 90° und sublimirt sich unzersetzt bei höherer Temperatur; es löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, lässt sich entzünden, verbrennt mit rother, rusender Flamme; wird weder von Schwefelsäure noch wässriger Kalilauge zersetzt.

Kocht man Benzoin oder Benzil mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Alkohol, so entsteht eine blaue Lösung, welche auf Zusatz von Salzsäure anfangs eine harzartige Materie, später aber eine krystallisirbare Säure, die Benzilsäure, $C_{28}H_{11}O_5 + HO$, abscheidet. Die Krystalle sind rhomboëdrisch, farblos, glänzend, schmelzbar, nicht flüchtig; sie entwickeln beim Erhitzen Benzoësäure und einen veilchenblauen Dampf, und hinterlassen Kohle; in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem; nur das

Silbersalz dieser Säure ist bekannt. ($2\,C_{14}H_5O_2 + 2\,HO = C_{28}H_{11}O_5 + HO$).

Berzelius, welcher keine sauerstoffhaltigen Radicale gelten lässt, nimmt in dem Bittermandelöl das Radical $= C_{14}H_6$ an, und nennt es *Pikramyl*. Jenes Oel ist demnach *Pikramyloxyd*, $C_{14}H_6 + 2\,O$, Laurent's Wasserstoff-Schwefelbenzoyl ($C_{14}H_5S_2 + H$) ist *Schwefelpikramyl* $= C_{14}H_6 + 2\,S$, Wasserstoffstickstoffbenzoylen ($C_{14}H_5N_2 + H$) ist *Stickstoffpikramyl*, $C_{14}H_6 + 2\,N$. Die oben beschriebenen Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanbenzoyle sind aber nach Berzelius Verbindungen von 2 At. Benzoësäure mit 1 At. der Chlor-, Brom-, Jod- oder Cyanverbindung, Chlorbenzoyl $= 2\,C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5Cl_3$; Cyanbenzoyl $= 2\,C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5Cy_3$ u. s. w.

Salicyl. $C_{14}H_5O_4$.

Das Salicyl, auch *Spiryl* genannt, ist wie das Benzoyl ein hypothetisches Radical, welches, gleich diesem, mit Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und Brom bestimmte Verbindungen eingeht.

Der Salicylwasserstoff, *salicylige Säure*, *Spirylwasserstoffsäure*, $C_{14}H_6O_4$ oder $C_{14}H_5O_3 + HO$, wird entweder durch Behandlung des flüchtigen Oels aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* mit verdünnter Kalilauge, Zersetzen mit Schwefelsäure und Destillation erhalten, oder durch Destillation einer Mischung von Salicin, doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure (s. S. 318).

Das über Chlorcalcium rectificirte Destillat bildet ein farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist, bei ungefähr 190° siedet, bei — 20° erstarrt, sich leicht entzünden lässt und mit rusender Flamme verbrennt, Lackmus anfangs röthet und später entfärbt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Dieser Körper vereinigt sich mit Basen, und bildet, ausser mit den Alkalien, unlösliche Salze; durch die stärkeren Säuren wird diese Säure aus ihren Verbindungen mit Basen ausgetrieben.

Behandelt man diesen Körper mit Kalihydrat, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoff Salicylsäure, $C_{14}H_5O_5$.

Spirylsaures Methyloxyd findet sich natürlich als Oel in *Gaultheria procumbens*.

Leitet man durch wasserfreien Salicylwasserstoff trocknes Chlorgas, so bildet sich Chlorsalicyl, $C_{14}H_5O_4Cl$, welches in rhombi-

schen Tafeln krystallisirt, gewürzhaft riecht, schmelzbar ist, und sich ohne Zersetzung verflüchtigen lässt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Dieser Körper ist dadurch ausgezeichnet, dass er sich ohne Zersetzung mit Basen zu vollkommenen Salzen vereinigt, daher er auch *Chlorsalicylsäure* genannt wird.

Bromsalicyl, $C_{14} H_5 O_4 Br$, wird wie das Chlorsalicyl erhalten, und verhält sich diesem analog.

Jodsalicyl, $C_{14} H_5 O_4 J$, bildet sich bei der Destillation von Chlorsalicyl mit Jodkalium; es ist eine schwarzbraune, schmelzbare flüchtige Masse, die mit Basen Salze bildet.

Cinnamyl. $C_{18} H_7 O_2$.

Das Cinnamyl ist ein noch keineswegs so bestimmt nachgewiesenes Radical, wie die beiden vorhergehenden Radicale.

Der Cinnamylwasserstoff, $C_{18} H_7 O_2 + H$, ist im frischen Zimmtöle mit Harzen, Zimmtsäure und vielleicht einem andern Zimmtöle vermengt. Durch Destillation aus dem rohen Zimmtöle erhalten, stellt er eine ölige Flüssigkeit dar, welche bei — 20° Krystalle absetzt, scharf schmeckt; an der Luft verwandelt er sich in Zimmtsäure; mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt er Wasserstoff; mit rauchender wie mit gewöhnlicher Salpetersäure liefert er krystallinische Massen verschiedener Zusammensetzung.

Cinnamylsäure, *Zimmtsäure*, $C_{18} H_7 O_2 + O$, bildet sich an der Luft aus dem Zimmtöl und Perubalsamöl; findet sich in *Storax liquida;* sie bildet farblose Prismen oder Blättchen (Grundform schiefes rectanguläres Prisma), schmeckt kratzend, schmilzt bei + 127°, siedet bei 290°, lässt sich unzersetzt verflüchtigen, löst sich schwer in Wasser, röthet Lackmus; liefert mit Basen Salze, welche den benzoësauren sehr ähnlich sind; mit Salpetersäure erhitzt bildet sie Benzoylwasserstoff, Benzoësäure und Nitrobenzinsäure; mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali reinen Benzoylwasserstoff, ebenso beim Kochen mit Bleihyperoxyd, mit Kalküberschuss das *Cinnamol* oder *Cinnamomin*, $C_{10} H_8$, ein farbloses Oel, von Steinölgeruch, welches bei 89° siedet.

Aethyl. $C_4 H_5$.

Das Aethyl ist ein noch nicht isolirt dargestelltes Radical, welches mit verschiedenen nicht metallischen Elementen

Verbindungen eingeht, die sich oft mit andern zusammengesetzten Körpern von Neuem vereinigen lassen. Den ersten Ursprung dieses Radicals finden wir im Alkohol (s. S. 333), welcher als Hydrat des Aethyloxyds anzusehen ist.

Aethyloxyd, *Aether*, C_4H_5O, AeO. Dieser Körper *bildet* sich bei Behandlung des Alkohols mit mässig concentrirter Schwefelsäure, mit Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, Chlorzink, Chlorzinn und einigen anderen Chloriden.

Er wird am vortheilhaftesten *dargestellt*, wenn man 5 Th. Alkohol (90 %) mit 9 Th. Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gew.) mischt und destillirt, und dann von Neuem immer wieder Alkohol zufliessen lässt, so dass sich der Kochpunkt immer ungefähr bei 140° erhält, bis 31 Th. Alkohol im Ganzen zersetzt worden sind. Man reinigt den so erhaltenen Aether vom Alkohol und von schwefliger Säure durch Schütteln mit Wasser und Destilliren mit etwas Kalkhydrat oder in Alkohol gelöstem Aetzkali; entwässert wird der Aether durch Rectification über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk.

Reiner Aether ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. bei + 20° = 0,7155, bricht das Licht stark, leitet Electricität nicht, bei — 31° schiesst er in weissen, glänzenden Blättern an, und erstarrt bei — 44° vollkommen, bei + 55,6° (und 760 mm. Barom.) siedet er; er ist von durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch, schmeckt süsslich kühlend. Der Aether lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender rusender Flamme; sein Dampf mit Luft gemengt und entzündet, explodirt heftig.

Aether löst $^1/_{36}$ seines Gewichts Wasser auf; 10 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether; mit Alkohol und flüchtigen Oelen lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen; der Aether ist ein gutes Lösungsmittel für Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, viele Chloride (vorzüglich schwerer Metalle), ein einziges Sauerstoffsalz (das salpetersaure Uranoxyd), für Fette, flüchtige und fette Oele, mehrere Pflanzenbasen und viele Harze, Caoutchouk u. s. w.

An der Luft, vorzüglich beim Erwärmen, zieht der Aether Sauerstoff an und verwandelt sich in Wasser und Essigsäure ($C_4H_5O + 4O = 2HO + C_4H_3O_3$). Deshalb reagirt der Aether oft sauer. Kommen Aetherdämpfe in Berührung mit Platinschwamm oder glühendem Platindraht, so bildet sich, wie beim Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und acetylige Säure. (S. Acetyl [acetylige Säure].)

Werden Aetherdämpfe durch ein mässig glühendes Glasrohr geleitet, so entstehen Aldehyd, Wasser, ölbildendes Gas, Sumpfluft und ein von Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoff, leitet man dagegen die Aetherdämpfe durch eine weissglühende Porcellanröhre, so bilden sich neben Abscheidung von etwas Kohle, Sumpfluft, Kohlenoxydgas, wenig Kohlensäure und ölbildendes Gas und ein brauner, theils blättriger, theils theerartiger Körper.

Vom Chlorgas wird der Aether unter Salzsäurebildung und Abscheidung von Kohle zersetzt. Mit wasserfreier Schwefelsäure giebt der Aether verschiedene Zersetzungsproducte, in der Kälte Aetherschwefelsäure, Aethionsäure, Althionsäure, schweres Weinöl, Aetheröl, in der Wärme schweres und leichtes Weinöl, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure und ölbildendes Gas. Mit Salpetersäure digerirt liefert der Aether Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure Oxalsäure und Kohlensäure.

Nimmt der Aether 2 At. Sauerstoff auf, so bilden sich 1 At. Aldehyd und 2 At. Wasser ($C_4 H_5 O + 2 O = C_4 H_3 O + 2 HO$), nimmt er 4 At. Sauerstoff auf, so entstehen 1 At. Essigsäure und 2 At. Wasser ($C_4 H_5 O + 4 O = C_4 H_3 O_3 + 2 HO$); beim Hinzutreten von 8 At. Sauerstoff erzeugen sich 2 At. Ameisensäure und 3 At. Wasser ($C_4 H_5 O + 8 O = 2 C_2 HO_3 + 3 HO$); treten 10 At. Sauerstoff zum Aether, so werden 2 At. Oxalsäure und 5 At. Wasser gebildet ($C_4 H_5 O + 10 O = C_4 O_6 + H_5 O_5$); vereinigen sich endlich 12 At. Sauerstoff mit 1 At. Aether, so erhält man 4 At. Kohlensäure und 5 At. Wasser ($C_4 H_5 O + 12 O = C_4 O_8 + H_5 O_5$).

Aetzende Alkalien wirken auf den Aether nur bei Zutritt der Luft zersetzend ein; es scheint sich dann Essigsäure, Ameisensäure und braunes Aldehydharz zu bilden. Leicht oxydirbare schwere Metalle bilden mit Aether an der Luft allmählig essigsaure Salze.

Die Radicale der Alkalien oxydiren sich in Aether unter Wasserstoffentwicklung; nebenbei bilden sich gasige und flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen.

Das Aethyloxyd verhält sich gegen Säuren vollkommen wie ein anorganisches, basisches Oxyd; mit Wasserstoffsäuren bildet es Wasser und Verbindungen des Aethyls mit dem negativen Elemente der Wasserstoffsäure; mit Sauerstoffsäuren verbindet es sich dagegen zu neutralen und sauren Salzen.

Die neutralen Aethyloxydsalze, *Naphthen*, *zusammengesetzte Aetherarten*, sind meist tropfbar-flüssig,

einige krystallisirbar, mehr oder weniger flüchtig, von starkem ätherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; sie sind meist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, erlangen aber grösstentheils sehr bald an der Luft saure Reaction durch Freiwerden der in ihnen enthaltenen Säure und Bildung von Alkohol; durch doppelte Wahlverwandtschaft und selbst durch ätzende Alkalien sind diese Salze nur schwer zu zerlegen; bei Einwirkung der letzteren vereinigt sich das frei werdende Aethyloxyd *in statu nascenti* mit Wasser zu Alkohol.

Die sauren Aethyloxydsalze, *Aethersäuren*, *Weinsäuren*, bestehen gleich anderen sauren Salzen aus 2 At. Säure, 1 At. Aethyloxyd und 1 At. Wasser; dieselben sind tropfbar-flüssig, nicht krystallisirbar, von saurem Geschmack, ohne Geruch, zersetzen sich beim Erhitzen und geben bei verschiedenen Temperaturen bald Alkohol, bald Aether, bald andere Producte aus, lösen sich in Wasser und Alkohol, röthen Lackmus, und liefern mit basischen Oxyden Doppelsalze, die sämmtlich in Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar sind.

Verbindungen des Aethyls mit Radicalen.

Aethylchlorür, *Chlorwasserstoffäther*, *leichter Salzäther*, Ae Cl = $C_4 H_5 Cl$, bildet sich stets, wenn Salzsäure mit Alkohol oder Aether, oder leicht zersetzbare Chloride ebendamit, oder einige Aethersalze mit Salzsäure in Berührung kommen.

Man gewinnt es gewöhnlich durch Sättigen von Alkohol mit trocknem Salzsäuregas und Destilliren; oder durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Th. Alkohol (90%), 3 Th. Schwefelsäure (1,85 spec. Gew.) und 4 Th. geglühten Kochsalzes.

Das Aethylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, von süsslichem und zugleich etwas knoblauchartigem, durchdringendem Geruch und Geschmack, spec. Gew. = 0,774 (bei + 5°), siedet bei 12° (in der hohlen Hand), löst sich in 24 Th. Wasser; lässt sich entzünden und verbrennt mit smaragdgrüner oder gelbgrüner Flamme; röthet weder Lackmus, noch wirkt es im Dunkeln auf Silbersalze; wird, durch glühende Röhren geleitet, in Salzsäure und ölbildendes Gas zerlegt; wird sein Dampf mit Chlorgas gemengt und ins Sonnen-

licht gebracht, so explodirt es mit rother Feuererscheinung; wird das Dampfgemeng erst 24 Stunden nach der Mengung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich Salzsäure und Chlorkohlenstoff ($C_4 H_5 Cl + 10 Cl = 5 HCl + C_4 Cl_6$).

Aethylbromür, *Bromwasserstoffäther*, $AeBr = C_4 H_5 Br$, wird durch Destillation von 40 Th. Alkohol (90 %) mit 8 Th. Brom und 1 Th. Phosphor erhalten; es ist farblos, sehr flüchtig, schwerer als Wasser, von durchdringendem Aethergeruch, löslich in Alkohol.

Aethyliodür, *Jodwasserstoffäther*, $AeJ = C_4 H_5 J$, wird durch Destillation von Alkohol mit Jodphosphor bereitet ($3 AeO . HO + P_2 J_3 = 3 AeJ + P_2 O_3 + 3 HO$); es ist farblos, fast noch einmal so schwer als Wasser, sehr flüchtig, von durchdringendem Aethergeruch, schwer entzündlich, mit Alkohol und Aether mischbar, an der Luft roth werdend.

Aethylsulphür, *Schwefeläthyl*, *Schwefelwasserstoffäther*, $AeS = C_4 H_5 S$, wird gebildet, wenn man Schwefeleisen mit von Alkohol absorbirtem Salzsäuregas behandelt, oder durch Destillation von Einfachschwefelkalium oder Schwefelbaryum mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali unter Vermeidung von Wasser.

Dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, von widrigem, durchdringendem Geruche, ähnlich der *Asa foetida*, wird wenig von Wasser, aber in jedem Verhältnisse von Aether und Alkohol aufgenommen.

Aethylsulphür-Schwefelwasserstoff, *Aethylsulphhydrat*, *Mercaptan*, $AeS + HS = C_4 H_6 S_2$, wird bereitet, wenn man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk mit einer concentrirten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum destillirt ($CaO . AeO . 2 SO_3 + KS . HS = CaO . SO_3 + KO . SO_3 + AeS . HS$); vom Schwefelwasserstoff reinigt man es durch Destillation über etwas Quecksilberoxyd, und vom Wasser und Weingeist über Chlorcalcium.

Dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, von durchdringendem, zwiebelartigem Geruche, spec. Gew. = 0,845 (bei + 15°), erstarrt noch nicht bei — 22°, kann aber durch eigne Verdunstung in eine blättrige Masse verwandelt werden, siedet bei 36,2°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Farbe.

Dieser Körper hat die Eigenschaft, mit Sauerstoffbasen

Wasser und eigenthümliche Verbindungen zu bilden, welche aus Aethylsulphür und den Schwefelmetallen bestehen, z. B. $AeS . HS + HgO = HO + HgS . AeS$; diese entstehen nicht blos durch unmittelbares Zusammenbringen eines Oxyds mit diesem Körper, sondern auch, wenn letzterer mit deren Chloriden oder Sauerstoffsalzen in Berührung kommt. Je weniger fest in einem Oxyde der Sauerstoff gebunden ist, desto heftiger geschieht die Verbindung; daher Quecksilber-, Gold- und andere Oxyde edler Metalle sich damit unter Zischen und Sieden vereinigen, während Natron und Kali fast gar keine Einwirkung auf das Mercaptan zeigen. Die Verbindungen mit den Alkalien werden nur dadurch hervorgebracht, dass das Aethylsulphür-Schwefelwasserstoff durch Kalium oder Natrium zersetzt wird ($AeS . HS + K = AeS . KS + H$); letztere Verbindungen werden auf Zusatz von Wasser sogleich wieder in Oxyde und Schwefelwasserstoff-Aethylsulphür zerlegt. Die übrigen Verbindungen sind farblos oder gelb, in Wasser unlöslich; durch Alkalien wird das Oxyd nicht ausgeschieden; durch Glühen werden sie zersetzt.

Aethylsulphür-Schwefelquecksilber, *Quecksilbermercaptid*, $AeS . HgS$, ist weiss, krystallinisch, fettig, schmelzbar bei 86°, wird bei höherer Temperatur zersetzt; in kochendem Alkohol löslich und daraus krystallisirbar.

Aethylsulphid, *Thialöl*, AeS_2, wird durch Destillation von schwefelsaurem Aethyloxydkali mit dreifach Schwefelkalium erhalten; ist flüssig, gelb, weniger flüchtig als das Sulphür.

Aethylselenür, $AeSe$, wird durch Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloxydkali erhalten, ist dem Sulphür ganz ähnlich, verbrennt aber mit rothem Rauch.

Aethyltelluret, durch Destillation von Tellurnatrium mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Baryt erhalten, ist gelbroth, schwerer als Wasser, von widrigem Geruch, kocht bei 100°, zersetzt sich an der Luft.

Aethylcyanür, *Cyanwasserstoffäther*, $AeCy$, durch Erhitzen von schwefelsaurem Aethyloxydkali mit Cyankalium bereitet, ist eine farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 82°, löst sich wenig in Wasser, ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, lässt sich entzünden, wird durch Quecksilberoxyd, nicht durch Alkalien zerlegt.

Neutrale Aethyloxydsalze. Naphthen.

Salpetrigsaures Aethyloxyd, *Salpeteräther*, $AeO . NO_3$. Vollkommen rein kann dieser Körper nur bereitet werden, wenn salpetrige Säure in Alkohol geleitet wird, wobei sich die Naphtha bei gehöriger Abkühlung sogleich abscheidet.

Die gewöhnlichen Darstellungsmethoden, wobei man Salpetersäure auf Alkohol einwirken lässt, liefern neben salpetersaurem Aethyloxyd noch Aldehyd ($C_4H_6O_2 + NO_5 = NO_3 + 3\,HO + C_4H_3O$ und $NO_3 + C_4H_6O_2 = HO + C_4H_5O . NO_3$).

Das reine salpetrigsaure Aethyloxyd ist blassgelb, dünnflüssig, von angenehmem Geruch (nach Reinetteäpfeln) und süsslichem, brennendem Geschmack, spec. Gew. = 0,947 (bei + 15° C), siedet bei 16,4°, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit weisser, klarer Flamme.

Der auf gewöhnliche Weise dargestellte, aldehydhaltige Salpeteräther siedet bei 21°; sein spec. Gew. ist = 0,888 (bei + 4°); er wird leicht sauer, entwickelt Stickstoffoxyd und zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird; besonders leicht geschieht dies in Berührung mit Wasser oder einer Alkalilösung; er löst sich wenig in Wasser, lässt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen.

Ein Gemisch von aldehydhaltigem Salpeteräther und Weingeist wird in der Medicin unter dem Namen *Spiritus nitrico-aethereus*, *Spiritus nitri dulcis* angewendet.

Salpetersaures Aethyloxyd, $C_4H_5O + NO_5$, lässt sich nur darstellen, wenn man ein Gemeng von salpetersaurem Harnstoff, Alkohol und Salpetersäure destillirt; farbloses Liquidum. Geruch ganz verschieden von dem des salpetrigsauren Aethyloxyds, spec. Gewicht = 1,112, verbrennt mit leuchtender Flamme; Siedepunkt + 85°.

Kohlensaures Aethyloxyd, *Kohlensäureäther*, $AeO . CO_2$, wird bereitet, wenn man in sauerkleesaures Aethyloxyd so lange Kalium oder Natrium einträgt, als noch Gasentwicklung stattfindet; dem so gebildeten dunkelrothen Brei setzt man Wasser zu, und erhält beim Destilliren auf der Oberfläche des Destillats die fragliche Verbindung; durch Rectification über Chlorcalcium und dann über Kalium oder Natrium erhält man sie rein.

Das kohlensaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem, erfrischendem Geruche und aroma-

tisch brennendem Geschmacke, spec Gew. = 0,975 (bei 19°), siedet bei 126°, ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, lässt sich nur schwer entzünden, und verbrennt mit blauer Flamme; durch Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron wird es in Alkohol und kohlensaures Alkali zersetzt.

Wie sich dieser Körper nach obiger Bereitungsweise bildet, ist bis jetzt noch unerklärt.

Kohlensaures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd, *Chlorkohlensäureäther*, $AeO . CO_2 + CO . Cl = C_6 H_5 O_4 Cl$, wird erhalten, wenn man Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) in absoluten Alkohol leitet ($C_4 H_6 O_2 + C_2 O_2 . Cl_2 = HCl + C_6 H_5 O_4 Cl$), und die entstandene ätherartige Verbindung über Bleioxyd und Chlorcalcium rectificirt.

Dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, von erstickendem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, spec. Gew. = 1,133 (bei 15°), siedet bei 94°, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, lässt sich entzünden und verbrennt mit grüner Flamme, wird durch Erwärmen mit Wasser oder mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt.

Bringt man diesen Körper mit Aetzammoniak zusammen, so erhält man durch Destillation des Rückstandes der abgedampften Flüssigkeit das Urethan, $C_6 H_7 NO_4$ ($C_6 H_5 O_4 Cl + 2 H_3 N = H_4 NCl + C_6 H_7 NO_4$; 1 At. Chlor ist durch 1 At. $H_2 N$ ersetzt;), als eine krystallinische, wallrathähnliche Masse, die bei 100° schmilzt, bei 180° unzersetzt sich verflüchtigt, und in Wasser und Alkohol löslich ist; sie wird durch Alkalien zersetzt, kann als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäureäther mit 1 At. Harnstoff angesehen werden, denn $C_{10} H_{10} O_6 + C_2 H_4 N_2 O_2 = C_{12} H_{14} N_2 O_8$; daher sein Name.

Essigsaures Aethyloxyd, *Essigäther*, *Essignaphtha*, $AeO . \overline{A} = C_8 H_8 O_4$, wird am besten durch Destilliren von 16 Th. entwässertem Bleizucker, 4½ Th. Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure oder von 10 Th. krystallisirtem, essigsaurem Natron, 6 Th. Weingeist (83%) und 15 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet; das Destillat wird über Kalkhydrat und Chlorcalcium rectificirt.

Das essigsaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Geschmack, spec. Gew. = 0,89 (bei 15°), siedet bei 74°; lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit gelber Flamme und saurem Geruch; für sich bleibt es unverändert, in Berührung mit Wasser säuert es allmählig; in Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol;

durch Digestion mit ätzenden Alkalien oder Erden wird es in Essigsäure und Alkohol zerlegt.

Ein Gemeng von 1 Th. essigsaurem Aethyloxyd mit 3 Th. Weingeist wird in der Medicin unter dem Namen: *Spiritus acetico-aethereus*, *Spiritus anodynus vegetabilis*, angewendet.

Ameisensaures Aethyloxyd, *Ameisenäther*, $AeO . \overline{Fo} = C_6 H_6 O_4$, wird durch Destillation von ameisensaurem Natron mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, von gewürzhaftem, arrakähnlichem Geruche, spec. Gew. = 0,912, Siedepunkt = 53,4°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, säuert in lufthaltigen Gefässen, wird durch Alkalien zersetzt.

Sauerkleesaures Aethyloxyd, *Oxaläther*, $AeO . \overline{O} = C_6 H_5 O_4$, wird durch Destillation von 4 Th. Sauerkleesalz, 4 Th. Weingeist (90 %) und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet.

Es ist farblos, wasserhell, ölartig, spec. Gew. = 1,0929 (bei 7,5°), siedet bei 184°, riecht aromatisch und zugleich etwas knoblauchartig, ist in Alkohol und Aether löslich; in Berührung mit Wasser, Alkohol und vorzüglich mit Alkalien zerlegt es sich in Alkohol und Oxalsäure.

Citronensaures Aethyloxyd, *Citronenäther*, $AeO . \overline{Ci} = C_8 H_7 O_5$, wird dadurch erhalten, dass 90 Th. krystallisirter Citronensäure mit 110 Th. Weingeist und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt werden, bis $\frac{1}{3}$ des Alkohols übergegangen ist; mischt man den Rückstand mit Wasser, so fällt das citronensaure Aethyloxyd als gelbliche, ölartige Flüssigkeit zu Boden; dieselbe riecht nach Baumöl, schmeckt bitter, spec. Gew. = 1,142 (bei 21°), bei 270° färbt es sich, und bei 280° destillirt es nur zum Theil unzersetzt über; es lässt sich entzünden, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wird durch Alkalien in Citronensäure und Alkohol zerlegt; durch Chlor nicht zersetzt.

Benzoësaures Aethyloxyd, *Benzoëäther*, $AeO . \overline{Bz} = C_{18} H_{10} O_4$, wird durch Destillation von 4 Th. Alkohol, 2 Th. Benzoësäure und 1 Th. concentrirter Salzsäure erhalten.

Es ist farblos, von ölartiger Consistenz, von schwachem, obstartigem Geruche, stechendem aromatischem Geschmacke, spec. Gew. = 1,0539 (bei 10°), destillirt bei 209° unzersetzt über, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, lässt sich entzünden und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme, wird in Berührung mit Alkalien zersetzt.

Bernsteinsaures Aethyloxyd, *Bernsteinsäureäther*, $AeO \cdot \bar{S}u = C_8 H_7 O_4$, erhitzt man 10 Th. Alkohol, 10 Th. Bernsteinsäure und 5 Th. concentrirte Schwefelsäure, und versetzt die rückständige, braun gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, so wird dadurch das bernsteinsaure Aethyloxyd ausgeschieden; dieses wird über Bleioxyd rectificirt; es ist dann farblos, von schwachem Geruch, brennendem und zugleich säuerlichem Geschmack, spec. Gew. = 1,036, siedet bei 214°; wird durch Alkalien und Bernsteinsäure zerlegt.

Cyanursaures Aethyloxyd, *Cyansäureäther*, $3\,AeO + 2\,C_6 H_3 N_3 O_6 = C_{24} H_{21} N_6 O_{15}$, wird bereitet, wenn man in ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether Cyansäurehydrat leitet, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, und dann 23 Stunden stehen lässt. Die Verbindung scheidet sich dann in farblosen, glänzenden Nadeln ab, sie ist geruch- und geschmacklos; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich unzersetzt in offenen Gefässen sublimiren; in einer Retorte erhitzt, zerlegt sie sich in Cyanursäure und Alkohol; in Berührung mit Alkalien zerfällt sie in Alkohol, cyanursaures und cyansaures Kali.

Oenanthyligsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O_4 + C_{14} H_{13} O_2$, bildet den riechenden Stoff der Quitten.

Saure Salze des Aethyloxyds. Aethersäuren.

Doppelt schwefelsaures Aethyloxyd, *Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure*, $\dot{A}e\dddot{S}_2 . \dot{H}$, entsteht, wenn man Aetherdämpfe in Schwefelsäurehydrat leitet; gewöhnlich bereitet man sie, wenn man Alkohol mit Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gew.) mischt und dabei abkühlt, dann mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd sättigt; das einfach schwefelsaure Salz scheidet sich aus, während schwefelsaures Aethyloxyd-Bleioxyd oder Baryt in Lösung bleibt; ersteres Doppelsalz zerlegt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Schwefelsäure; die vom Schwefelblei oder schwefelsaurem Baryt abfiltrirte Flüssigkeit muss im Vacuo neben Schwefelsäure concentrirt werden.

Das doppelt schwefelsaure Aethyloxyd bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, ohne Geruch, von saurem Geschmack, röthet Lackmus, lässt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen; eine mit Alkohol ver-

dünnte Aetherschwefelsäure giebt nicht eher Aether aus, als bis sie so weit concentrirt ist, dass sie bei 127° siedet; ist sie mit Wasser verdünnt, so giebt sie unter 126° nicht Aether, sondern Alkohol aus; in beiden Fällen bleibt eine wasserhaltigere Schwefelsäure zurück; ist die Aetherschwefelsäure so weit concentrirt, dass sie über 160° kocht, so wirken die Bestandtheile der Verbindung selbst auf einander, und es bildet sich schweflige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle ($C_4H_5O + HO + 2SO_3 = 2SO_2 + 2HC + 4HO + 2C$).

Durch Neutralisation des doppelt schwefelsauren Aethyloxyds mit Basen erhält man Doppelsalze, *ätherschwefelsaure Salze*, welche aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Aethyloxyd und 1 At. der hinzugefügten Basis bestehen; sie sind meist perlmutterglänzend, fettig anzufühlen, grösstentheils krystallinisch, blättrig, enthalten alle Krystallwasser, ausser dem Kalisalze; dieses verlieren sie leicht im Vacuo über Schwefelsäure; ohne Ausnahme in Wasser und Alkohol auflöslich.

Beim Erhitzen zersetzen sie sich in schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und Alkohol, schweflige Säure, ölbildendes Gas, Kohle und ein schwefelsaures Salz; mit gebranntem Kalk erhitzt, bilden sie schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und Alkohol: erhitzt man sie an der Luft, so lassen sie sich entzünden. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung werden sie sehr langsam in Alkohol und doppeltschwefelsaure Salze zersetzt. Leitet man Chlorgas durch ihre Lösungen, so findet keine Art von Zersetzung statt.

Doppelt phosphorsaures Aethyloxyd, *Aetherphosphorsäure*, $AeO.P_2O_5.2HO$; wird bereitet, wenn man gleiche Theile Alkohol (von 95%) und syrupdickes Phosphorsäurehydrat einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, dann 24 Stunden stehen lässt, endlich in Wasser löst, mit kohlensaurem Baryt sättigt, und die vom phosphorsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt; nach Entfernung des schwefelsauren Baryts dampft man die Flüssigkeit erst bei gelinder Wärme, dann im Vacuo ab.

Man erhält dann eine farblose, dicke, syrupartige Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen lässt, Lackmus röthet, Eiweiss coagulirt, in verdünnter Lösung durch Kochen nicht zersetzt wird; die concentrirte Flüssigkeit entwickelt dagegen beim Sieden Al-

kohol und Aether und bei höherer Temperatur Weinöl, ölbildendes Gas und scheidet Kohle aus.

Diese Verbindung ist als eine *c*-Phosphorsäure anzusehen, welche 3 At. Basis sättigt, nämlich 1 At. Aethyloxyd und 2 At. eines anderen basischen Oxyds; so besteht der phosphorsaure Aethyloxyd-Baryt aus $2\,BaO\,.\,AeO\,.\,P_2O_5 + 12\,HO$.

Diese Doppelsalze, *ätherphosphorsaure Salze*, sind in Wasser, wenn auch zum Theil schwer, sämmtlich auflöslich; diese Lösungen werden durch Kochen nicht zersetzt; der trocknen Destillation unterworfen, wird das Aethyloxyd zersetzt, neben einem phosphorsauren Salze bleibt etwas Kohle zurück. Mit Aetzkali gemengt entwickeln jene Salze beim Erhitzen theils Aether, theils Alkohol.

Doppelt kohlensaures Aethyloxyd ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden; man kennt nur das kohlensaure Aethyloxyd-Kali, $KO\,.\,CO_2 + AeO\,.\,CO_2$, welches erhalten wird, wenn man geschmolzenes Kalihydrat in Alkohol löst und Kohlensäure hineinleitet, den entstandenen Brei auf einem Filter mit Aether auswäscht, dann mit Alkohol, welcher das kohlensaure Aethyloxydkali auflöst, das neutrale und saure kohlensaure Kali aber zurücklässt; aus der alkoholischen Lösung fällt man das fragliche Salz mittelst Aether. Es bildet perlmutterglänzende Schuppen ohne Krystallwasser; wird durch Wasser sogleich in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali zerlegt, giebt bei der trocknen Destillation eine ätherartige Flüssigkeit, brennbares Gas und hinterlässt Kohle und kohlensaures Kali.

Doppelt oxalsaures Aethyloxyd, *Weinoxalsäure*, $AeO\,.\,HO + 2\,C_2O_3 = C_8H_5O_7 + HO$, bildet sich, wenn man Oxaläther in Alkohol löst, und hierzu eine Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in Alkohol bringt, so dass nur die Hälfte der Oxalsäure gesättigt wird; es entsteht Alkohol, oxalsaures Kali und oxalsaures Aethyloxydkali; letzteres zerlegt man durch Kieselflusssäure.

Dieser Körper stellt eine Flüssigkeit von saurem Geschmack und saurer Reaction dar, die schon in gelinder Wärme so wie beim freiwilligen Verdunsten in Alkohol und Sauerkleesäure zerfällt.

Die Verbindungen dieses Körpers mit Basen sind in Wasser leicht löslich und meist krystallisirbar.

Lässt man in eine alkoholische Lösung von Oxaläther allmählig Ammoniakgas treten, und filtrirt nach einigen Stunden die Flüs-

sigkeit vom Niederschlage ab, und dampft erstere ein, so erhält man das oxalsaure Aethyloxyd-Oxamid, *Aetheroxamid*, *Oxamethan*, $C_8H_7NO_6 = C_2H_2NO_2 + C_4H_5O + C_2O_3$ (2 At. Oxaläther nehmen 1 At. Ammoniak auf, und bilden Alkohol und Oxamethan, nämlich $C_{12}H_{10}O_8 + H_3N = C_4H_6O_2 + C_8H_7NO_6$).

Das Oxamethan bildet farblose, fettglänzende Blätter, schmilzt bei 100° und sublimirt sich unverändert bei 220° in strahligen Blättchen, löst sich in Wasser und Weingeist, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und Metallsalze; beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich in doppelt oxalsaures Ammoniak und Alkohol; wird überschüssiges Ammoniak mit ihm in Berührung gebracht, so zerfällt es in Oxamid und Alkohol, nämlich $C_8H_3NO_6 + H_3N = C_4H_6O_2 = C_4H_4N_2O_4$.

Doppelt kohlenschwefelsaures Aethyloxyd, *Aethyloxyd - Bisulphocarbonat*, *Xanthogensäure*, $AeO . HO + 2\,CS_2 = C_6H_5S_4O + HO$; trägt man in eine alkoholische Lösung von geschmolzenem Kalihydrat so viel Schwefelkohlenstoff, als sich darin aufzulösen vermag, so bildet sich das Kalisalz dieser Säure; dieses Salz wird trocken mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, und die ausgeschiedene saure Verbindung über Chlorcalcium entwässert.

Dieser Körper ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, zwiebelartigem, höchst widrigem Geruche und scharfem Geschmacke; röthet Lackmus anfangs und bleicht es alsdann, lässt sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme, fängt schon über 24° an sich zu zersetzen; durch Erwärmen mit Wasser zerfällt er in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, an der Luft zersetzt er sich und bedeckt sich mit einer weissen Kruste.

Dieser Körper zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, nur seine Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich, die Verbindungen mit den Oxyden der schweren Metalle unlöslich; sie sind meist von gelber Farbe, lassen sich an der Luft entzünden und verbrennen mit Funkensprühen; durch Glühen im verschlossenen Raume werden sie zersetzt.

Werden die löslichen Salze mit Wasser gekocht, so liefern sie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, kohlensaures und unterschwefligsaures Alkali, und ein Schwefelkohlenstoff-Schwefel-

metall. Aus den löslichen Salzen wird durch verdünnte Säuren die Doppelsäure ausgetrieben; das Bleioxyd- und Kupferoxydulsalz wird weder durch verdünnte Schwefelsäure noch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Doppelt weinsaures Aethyloxyd, *Aetherweinsäure*, $AeO.HO + 2\overline{T} = C_{12}H_9O_{11} + HO$, wird durch Erwärmen von Weinsäure in wasserfreiem Alkohol erzeugt; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich der fragliche Körper in langen, rhombischen Prismen aus; er ist geruchlos, von weniger saurem Geschmack als die Weinsäure, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, röthet Lackmus, zersetzt sich beim Erhitzen bis auf 165° in Wasser, Alkohol, Essigäther, Kohlensäure, flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen und hinterlässt Kohle; an der Luft kann er im trocknen Zustande entzündet werden; Zink und Eisen wird von der wässrigen Lösung unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Mit Basen entstehen lösliche Doppelsalze; z. B. $BaO.\overline{T} + AeO.\overline{T}$; durch Kochen der wässrigen Lösungen werden Alkohol und doppelt weinsaure Salze erzeugt; die Salze sind meist krystallisirbar und enthalten Krystallwasser, ausser dem Silbersalze; an der Luft lassen sie sich entzünden und verbrennen mit blauer Flamme; durch Glühen werden sie zersetzt, mit Kali giebt diese Säure kein Doppelsalz.

Doppelt traubensaures Aethyloxyd, *Aethertraubensäure*, $AeO.2HO + 2\overline{U} = C_{12}H_9O_{11} + 2HO$, wird auf ähnliche Weise, wie die vorhergehende Verbindung, dargestellt, und hat ähnliche Eigenschaften; in ihren Salzen sind die 2 At. Wasser durch 1 At. Basis vertreten.

Theorie der Aetherbildung.

Nachdem die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers genauer eruirt worden war, und eine Vergleichung derselben ergab, dass der letztere gerade 1 At. Wasser weniger enthalte, als der Alkohol, so lag keine Ansicht über die Entstehung des Aethers aus Schwefelsäure und Alkohol näher, als die, dass dem Alkohol durch die Schwefelsäure vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser dies eine Atom Wasser entzogen und so der Aether gebildet werde. Allein sehr bald fand man, dass sich die Aetherbildung nicht auf eine so einfache Weise erklären lasse, da Substanzen, wie die

ätzenden Alkalien, Chlorcalcium, salpetersaurer Kalk, Chlormagnesium und andere, die sich durch ihre grosse Verwandtschaft zum Wasser auszeichnen, aus dem Alkohol keinen Aether bilden können.

Als daher Hennel dargethan hatte, dass sich bei der Aetherbereitung immer *Weinschwefelsäure* bilde, diese aber keine Unterschwefelsäure enthalte, und bis zu einer Temperatur zwischen 126° bis 160° erhitzt, Aether entwickle: leitete er die Entstehung des Aethers daher, dass ein Theil Schwefelsäure sich mit dem Aethyloxyd des Alkohols zu Weinschwefelsäure, ein anderer Theil aber mit dem Wasser verbinde, und nun erst durch Zersetzung der Weinschwefelsäure in höherer Temperatur der Aether als Zersetzungsproduct jener Säure auftrete.

Später lehrten indessen vielfältige Versuche, dass ein und dieselbe Quantität Schwefelsäure bei Zuführung immer frischen Alkohols fortwährend von Neuem den Alkohol in Aether umwandeln konnte; namentlich zeigte Mitscherlich, dass, wenn Alkohol und Schwefelsäurehydrat in einem solchen Verhältnisse gemischt wurden, dass die Flüssigkeit gegen 140° kochte, auf Zuführung neuen Alkohols dieselbe Quantität Schwefelsäure zur Bereitung einer unendlichen Menge Aether dienen konnte, und dass dabei in einer sorgfältig abgekühlten Vorlage sich mit dem Aether Wasser in einem solchen Verhältnisse condensire, wie diese Körper im Alkohol enthalten sind. Mitscherlich schreibt daher die Entstehung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure einer *Contactwirkung*, Berzelius einer *katalytischen Kraft* zu.

Liebig, der eine sehr grosse Anzahl lehrreicher Versuche über die Aetherbildung angestellt hat, nahm die Hennel'sche Ansicht wieder auf, und erklärt das gleichzeitige Uebergehen von Wasser und Aether dadurch, dass Wasser aus der verdünnter gewordenen Schwefelsäure, vermöge seiner Tension, mit dem Aetherdampfe verdunste, und dass deshalb die rückständige Schwefelsäure allerdings im Stande sei, noch einige Zeit hindurch Aether aus Alkohol zu erzeugen.

Noch sind indessen die Acten über die Entstehung des Aethers aus jenen Substanzen keineswegs geschlossen; so tritt z. B. Rose der hier nur kurz angedeuteten Ansicht Liebig's über die Aetherbildung bei, schreibt aber die Zersetzung der Weinschwefelsäure nicht blos der zur Aetherbil-

dung nöthigen, höhern Temperatur zu, sondern auch der Verwandtschaft des Wassers zur Schwefelsäure, wornach das Aethyloxyd als schwächere Base vom Wasser, das hier als stärkere Basis auftritt, ausgetrieben werde.

Aethionsäure und Isäthionsäure.

Leitet man in durch eine Kältemischung abgekühlten, wasserfreien Alkohol allmählig Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, so bildet sich ein ölartiges Liquidum, welches, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, schwefelsauren Baryt und ein lösliches Barytsalz liefert. Dampft man die Lösung des letzteren etwas ein, schlägt das Salz durch Alkohol nieder und versetzt die wässrige Lösung dieses Barytsalzes mit Schwefelsäure, so bleibt in Lösung eine Säure, die Aethionsäure, welche nur geringe Beständigkeit hat; denn sowohl frei als an Basen gebunden, verwandelt sie sich beim Kochen ihrer Lösung in Schwefelsäure und eine andere, dem doppelt schwefelsauren Aethyloxyd isomere, Säure, in die Isäthionsäure. Letztere Säure entsteht auch, wenn man wasserfreien Aether mit wasserfreier Schwefelsäure sättigt, oder wenn man ölbildendes Gas mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung bringt; beim Kochen dieser Gemische mit Wasser erhält man sie mit Schwefelsäure (und schwefelsaurem Aethyloxyd - Aetherol) gemengt. Die Salze der Aethionsäure so wie die der Isäthionsäure hat man den schwefelsauren Aethyloxydsalzen isomer gefunden. Da die Salze der letztern Säure, mit Kalihydrat erhitzt, nicht die Zersetzungsproducte der Aethyloxyddoppelsalze geben, sondern Wasserstoffgas, kohlensaures, oxalsaures, schwefligsaures und schwefelsaures Kali liefern, so nimmt man an, dass diese Verbindung Unterschwefelsäure enthalte und ihre Zusammensetzung $= C_4 H_5 O_2 \,.\, S_2 O_5$ sei.

Die Isäthionsäure, *Aetherunterschwefelsäure*, bereitet man durch Zersetzung des isäthionsauren Baryts mit Schwefelsäure; im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft, bildet sie eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von saurem Geschmack und saurer Reaction; sie lässt sich leicht mit Alkohol und Aether mischen, kann bis 150° ohne Zersetzung erhitzt werden, und schwärzt sich über dieser Temperatur. Diese Säure zerlegt alle Salze organischer Säuren, sie treibt sogar Salzsäure aus den Alkalichloriden aus; ihre Salze sind ohne Ausnahme in Wasser

löslich und meistens krystallisirbar; bis 250° können sie erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Aetherol, Aetherin. Weinöle.

Erhitzt man in einer Retorte eine concentrirte Lösung von doppelt schwefelsaurem Aethyloxyd oder ein trocknes Doppelsalz dieser Art, so erhält man in der Vorlage eine ölartige Flüssigkeit, schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, *ätherschwefelsaures Aetherol*, *schweres Weinöl*, $AeO . SO_3 + C_4H_4 . SO_3$. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Aether in Berührung gebracht wird ($4 SO_3 + C_{12}H_{15}O_3 = C_4H_5O . HO . 2 SO_3 + C_8H_9O . 2 SO_3$). Man bereitet sich die fragliche Verbindung am besten durch Erhitzen eines schwefelsauren Aethyloxydsalzes mit ungefähr der gleichen Menge gebrannten Kalks, wobei jedoch die Temperatur nicht 280° übersteigen darf.

Die destillirte, durch Schwefelsäure vom Alkohol befreite, Flüssigkeit ist farblos, ölartig, schwerer als Wasser, von durchdringendem, aromatischem Geruch, und der Pfeffermünze ähnlichem, kühlendem Geschmack; sie lässt sich im wasserfreien Zustande bei 280° unzersetzt verflüchtigen, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; Kalium erhält sich darin bei gewöhnlicher Temperatur unverändert.

Erhitzt man das schwefelsaure Aethyloxyd-Aetherol mit Wasser oder bringt es mit einer wässrigen Alkalilösung in Berührung, so entsteht doppelt schwefelsaures Aethyloxyd und schwefelsäurefreies Aetherol, *leichtes Weinöl*, C_4H_4. Letzteres bildet, nachdem es über Chlorcalcium entwässert worden ist, eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von aromatischem Geruch; es leitet Electricität nicht, spec. Gew. 0,921, verdickt sich bei — 25° und erstarrt bei — 35°, kocht bei + 280°; löst sich leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser; lässt sich mit concentrirter Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mischen.

Aus dem Aetherol scheiden sich bei längerem Stehen in der Kälte Krystalle von Aetherin, *Weinölkampher* (dem ölbildenden Gase polymer) ab, welche, in Aether umkrystallisirt, lange, glänzende, harte Prismen bilden, die geschmacklos sind und zwischen den Zähnen knirschen, bei 110° schmelzen, bei 260°

sublimiren und sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser lösen.

Weinöl, oleum vini, wird auch der bei der früheren unvollkommenen Aetherbereitung sich bildende ölartige Körper genannt, der ein Gemeng mehrerer Kohlenwasserstoffarten zu sein scheint.

Acetyl. C_4H_3.

Unter den Oxydationsproducten des Alkohols und Aethers finden sich drei Körper, in denen noch aller Kohlenstoff des Aethyls enthalten ist. Man hat in denselben ein organisches Radical angenommen, welches um 2 Aequivalente Wasserstoff ärmer ist, als das Aethyl; dieses Radical ist Acetyl, *Aldehyden*, genannt worden. Es ist selbst so wie seine erste Oxydationsstufe im isolirten Zustande unbekannt, kann aber mit Chlor, Brom und Jod verbunden werden. Die drei bekannten Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff sind:

Acetyloxydhydrat, Aldehyd, unteracetylige Säure, schwerer Sauerstoffäther, $AO.HO = C_4H_4O_2$. Dieser Körper bildet sich vorzüglich bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Körpern, die den Sauerstoff leicht abgeben, z. B. durch Destillation von Weingeist, Braunstein und concentrirte Schwefelsäure, durch Behandlung von Weingeist mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf das Aethyloxyd und sein Hydrat; auch erzeugt es sich, wenn Aetherdämpfe durch eine schwachrothglühende Glasröhre geleitet werden.

Die Erklärung jener Processe ist aus folgenden Formeln ersichtlich: $C_4H_6O_2 + 2O = 2HO + C_4H_4O_2$, ferner: $C_4H_6O_2 + 2Cl = 2HCl + C_4H_4O_2$, endlich $C_8H_{10}O_2 = H_4C_2 + H_2C_2 + C_4H_4O_2$.

Zur Darstellung des Acetyloxydhydrats rectificirt man die destillirten Flüssigkeiten über Chlorcalcium, löst sie in der doppelten Menge Aether auf, und leitet trocknes Ammoniakgas durch die Flüssigkeit; das sich ausscheidende Acetyloxydammoniak wird durch wässrige Säuren zersetzt, und das dabei sich ausscheidende Oxydhydrat destillirt und über Chlorcalcium entwässert.

Dieser Körper ist farblos, wasserhell, dünnflüssig, von geringer, lichtbrechender Kraft, durchdringendem, erstickendem Geruche, spec. Gew. = 0,79, Siedepunkt = 21,8°;

mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, so wie auch mit heissem Wasser, löst Jod, Schwefel und Phosphor auf, wirkt nicht auf Pflanzenfarben; es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender Flamme, geht an der Luft und im Sonnenlichte unter Sauerstoffabsorption bald in Essigsäurehydrat über.

Bringt man das Acetyloxydhydrat mit Ammoniakgas in Berührung, so scheiden sich grosse spitze Rhomboëder von Acetyloxyd-Ammoniak aus; dieselben sind hart, brechen das Licht stark, riechen terpenthinähnlich, sind schmelzbar, und verflüchtigen sich unzersetzt bei 100°, lösen sich in Wasser und Alkohol, bräunen Curcumäpapier, verbrennen entzündet mit gelber Flamme; färben sich an der Luft und im verschlossenen Raume und entwickeln dabei den Geruch nach verbrannten Federn.

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acetyloxydhydrat in zwei ihm isomere Körper, einen festen (Metaldehyd) und einen flüssigen (Elaldehyd).

Wird eine wässrige Lösung von Acetyloxydhydrat mit kaustischen fixen Alkalien digerirt, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein brauner Körper aus, der sich in Faden ziehen lässt, das sogenannte Aldehydharz; dasselbe entsteht auch durch längere Einwirkung von Aetzkali auf Alkohol; es ist in Alkohol und verdünnter Kalilauge löslich.

Setzt man Alkoholdämpfe fein vertheiltem Platin und Luft aus, so bildet sich neben Aldehyd, Essigsäure und Essigäther eine Verbindung von Aethyloxyd mit Acetyloxydhydrat, das sogenannte Acetal, *Sauerstoffäther*, $C_8 H_9 O_3$. Die durch jene Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol erhaltene und über Chlorcalcium rectificirte Flüssigkeit wird so destillirt, dass man erst dann das Uebergehende auffängt, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 94° gestiegen ist; das alsdann Ueberdestillirende ist Acetal, eine farblose, dünne Flüssigkeit, von einem, dem Ungarwein ähnlichen Geruch, spec. Gew. = 0,823, siedet bei 95,2°; in Wasser und Alkohol löslich; mit ätzenden Alkalien digerirt, scheidet es braunes Aldehydharz ab.

Letzteres ist der Grund, warum man es jetzt für eine Verbindung von Acetyloxydhydrat mit Aethyloxyd = $C_4 H_5 O + C_4 H_4 O_2$, und nicht mehr, wie früher, für basisch essigsaures Aethyloxyd = $3\ C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3$ ansieht.

Digerirt man Acetyloxydhydrat mit Silberoxyd, so wird

ein Theil des Silberoxyds ohne Sauerstoffentwicklung reducirt und zugleich eine Verbindung von Silberoxyd mit einer höheren Oxydationsstufe des Acetyls gebildet; durch Zersetzung dieses Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die

Acetylige Säure, *Aldehydsäure, Aethersäure, Lampensäure*, $C_4H_3O_2 + HO$; dieselbe entsteht auch bei Einwirkung von glühendem Platin auf Alkohol und Aetherdämpfe (in der Lampe ohne Flamme), oder wenn Aetherdämpfe durch schwachglühende Glasröhren geleitet werden. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, von stechend saurem Geruch, röthet Lackmus; durch Alkalien wird sie in Essigsäure und Aldehydharz (?) zerlegt; mit sauerstoffreichen Körpern in Berührung gebracht, verwandelt sie sich schnell in

Acetylsäure, $C_4H_3O_3$ = *Essigsäure.* (S. S. 228).

Die durch die Davy'sche Glühlampe aus Alkohol oder Aether erzeugte Flüssigkeit enthält acetylige Säure, gemengt mit Acetylsäure und Ameisensäure.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und anderen Elementen auf Alkohol, Aether und Naphthen hat man noch eine grosse Anzahl von Zersetzungsproducten dargestellt, deren chemische Constitution in theoretischer Hinsicht noch sehr ungewiss ist; es sind theils Acetylverbindungen, theils Verbindungen, in welchen Sauerstoffatome durch äquivalente Mengen anderer Elemente ersetzt sind; hierher gehören z. B. *Acetylchlorid* = C_4H_3Cl, *Acetylsuperchlorid* = $C_4H_3Cl_3$, *Acetylbiacichlorid*, $C_4H_3O_3 + 2C_4H_3Cl_3$, *Acetylacibisulphid* = $C_4H_3O_3 + 2C_4H_3S_3$, das *Chloral*, $C_4HCl_3O_2$ (wird auch als Formylchlorid mit Kohlenacichlorid = $C_2HCl_3 + CCl_2 + CO_2$ angesehen), die *Chloracetylsäure*, $C_4Cl_3O_3 + HO$ (auch als Oxalacichlorid = $C_2O_3 + C_2Cl_3 + HO$ betrachtet), *Acetyloxychlorid*, $C_4H_3Cl_2O$ (oder Acetylacibichlorid, $C_{12}H_9Cl_6O_3$ = $2C_4H_3Cl_3 + C_4H_3O_3$) und viele andere Körper.

Methyl. C_2H_3.

Das Methyl bildet eine den Aethylverbindungen in jeder Hinsicht vollkommen parallel laufende Reihe von Körpern; es ist das hypothetische Radical des (S. 357 erwähnten) Holzgeistes und Holzäthers. Der Holzgeist ist nämlich, gleich dem Weingeiste, als Hydrat des Oxyds dieses Radicals anzusehen und das Mesit als essigsaures Methyloxyd.

Man erhält das Methyloxyd, C_2H_3O, aus dem Holzgeiste, ganz so wie das Aethyloxyd aus dem Weingeiste. Man erhitzt nämlich 1 Th. reinen wasserfreien Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, und fängt das entwickelte Gas über Quecksilber auf, und behandelt es durch Kalihydrat, bis sich sein Volumen nicht mehr vermindert.

Das Methyloxyd ist ein farbloses Gas, welches bei — 16° noch nicht flüssig wird, spec. Gew. 1,617; es riecht ätherartig, wird von Holzgeist, Alkohol und Wasser absorbirt; letzteres nimmt davon einen Aethergeruch und beissenden, pfefferartigen Geschmack an; von concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls absorbirt, durch Wasser aber wieder ausgetrieben.

Dieser Körper vereinigt sich, wie das Aethyloxyd, mit Säuren zu sauren und neutralen Salzen; sein Sauerstoff kann, wie der des Aethyloxyds, durch andere sehr negative Elemente oder Radicale vertreten werden. Alle diese Verbindungen zeigen ein denen des Aethyls ganz ähnliches Verhalten. Es reiche daher hin, hier nur eine Zusammenstellung dieser Verbindungen zu geben, um die grosse Analogie dieses Radicals mit dem Aethyl darzuthun.

Methyl	C_2H_3
Methyloxyd	C_2H_3O
Methyloxydhydrat	$C_2H_3O.HO$
Methylchlorür	C_2H_3Cl
Methyljodür	C_2H_3J
Methylfluorür	C_2H_3Fl
Methylsulphür	C_2H_3S
Methylsulphür-Schwefelwasserstoff	$C_2H_3S.HS$
Methylcyanür	$C_2H_3.C_2N$

Neutrale Methyloxydsalze.

Salpetersaures Methyloxyd	$C_2H_3O.NO_5$
Schwefelsaures Methyloxyd	$C_2H_3O.SO_3$
Kohlensaures Methyloxyd-Chlorkohlenoxyd	$C_4H_3O_4Cl$
Essigsaures Methyloxyd *(Mesit)*	$C_2H_3O.C_4H_3O_3$
Ameisensaures Methyloxyd	$C_2H_3O.C_2HO_3$
Sauerkleesaures Methyloxyd	$C_2H_3O.C_2O_3$
Sauerkleesaures Methyloxyd-Oxamid	$C_2H_2NO_2 + C_2H_3O.C_2O_3$
Benzoësaures Methyloxyd	$C_2H_3O.C_{14}H_5O_3$
Cyanursaures Methyloxyd	$3(C_2H_3O) + 2(C_6H_3N_3O_6)$

Saure Salze des Methyloxyds.

Doppelt schwefelsaures Methyloxyd $C_2H_3O.HO + 2SO_3$
Doppelt kohlensaures Methyloxyd-Kali $KO.CO_2 + C_2H_3O.CO_2$
Doppelt kohlenschwefelsaures Methyloxyd . . . . . $C_2H_3O.HO + 2CS_2$
Doppelt weinsaures Methyloxyd . . $C_2H_3O.HO + 2C_4H_2O_5$
Doppelt traubensaures Methyloxyd . $C_2H_3O.2HO + 2C_4H_2O_5$

Den Aethyloxydsalzen analoge Verbindungen von Methyloxyd mit Phosphorsäure, Kohlensäure, salpetriger Säure und Citronensäure sind nicht bekannt.

Amyl. $C_{10}H_{11}$.

Das Amyl ist ein dem Methyl und Aethyl ähnliches Radical, welches als Oxydhydrat das oben (S. 334) beschriebene Kartoffelfuselöl darstellt. Das Amyloxyd, dem Wein- oder Holzäther entsprechend, ist noch nicht dargestellt worden. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen sind:

Amyloxyd (Amyläther) . . . . . $C_{10}H_{11}O$
Amyloxydhydrat (Fuselöl) . . . . $C_{10}H_{11}O + HO$
Amylchlorür . . . . . $C_{10}H_{11}Cl$
Amylbromür . . . . . $C_{10}H_{11}Br$
Amyljodür . . . . . $C_{10}H_{11}J$
Amylsulphür . . . . . $C_{10}H_{11}S$
Essigsaures Amyloxyd . . . . . $C_{10}H_{11}O + C_4H_3O_3$
Salpetrigsaures Amyloxyd . . . . $C_{10}H_{11}O + NO_3$
Doppelt schwefelsaures Amyloxyd $C_{10}H_{11}O + HO + 2SO_3$
Schwefelsaurer Amyloxydbaryt . $C_{10}H_{11}O + BaO + 2SO_3$
Amylmercaptan . . . . . $C_{10}H_{11}S + HS$.

Formyl. C_2H.

Das Formyl ist ein noch nicht isolirtes Radical, welches zum Methyl in demselben Verhältnisse steht, wie das Acetyl zum Aethyl, denn auch rücksichtlich seiner Zersetzungsproducte bietet das Methyl die grössten Analogien mit dem Aethyl dar.

Setzt man z. B. Holzgeistdämpfe der Einwirkung von Platinschwamm und atmosphärischer Luft aus, so erhält man ebenfalls eine saure Flüssigkeit, die Ameisensäure enthält; diese verhält sich zum Methyl, wie die Essigsäure zum Aethyl, denn $C_2H_3O + 4O = 2HO + C_2HO_3$. Man nimmt da-

her in der Ameisensäure das Radical Formyl, C_2H, an und nennt diese Säure nun Formylsäure.

Ein Formyloxydhydrat und eine formylige Säure sind indessen nicht bekannt. Das Formyloxydhydrat kann man jedoch als im Formal, *Formacethylol*, enthalten annehmen, so wie man glaubt, dass das Acetal, aus Acetyloxydhydrat und Aethyl bestehe.

Das Formal, $C_6H_8O_4$, ist nach dieser Hypothese aus 2 At. Methyloxyd und 1 At. Formyloxydhydrat $= C_4H_6O_2 . C_2H_2O_2$, zusammengesetzt.

Das Formal bildet sich durch Behandlung des Holzgeistes mit Braunstein und Schwefelsäure; es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, die bei 42° siedet, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist.

Formylsäure, C_2HO_3 = Ameisensäure (s. S. 230).

Man kennt mehrere Verbindungen des Formyls, in welchen der Sauerstoff der Formylsäure durch äquivalente Mengen von Chlor, Brom, Jod, Schwefel ersetzt ist; Beispiele sind: *Formylsuperchlorür* $= C_2HCl_2$, *Formylsuperchlorid* $= C_2HCl_3$, *Formylacibichlorid* $= C_2HO_3 + 2\,C_2HCl_3$ u. s. w.

Chinon. $C_{15}H_5O_5$.

Das Chinon, früher *Chinoyl* genannt, wird durch Erhitzen von *Chinasäure* mit Braunstein und Schwefelsäure oder durch blosses Erhitzen des weiter unten zu erwähnenden grünen Körpers erzeugt. Dasselbe bildet gelbe Krystallnadeln, schmilzt bei + 100°, verwandelt sich bei höherer Temperatur in Dämpfe von stechendem Geruche, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Der farblose krystallinische Körper, *farbloses Hydrochinon*, welcher sich bei der trocknen Destillation der Chinasäure erzeugt (vergl. S. 212) $= C_{15}H_7O_5$, bildet sechsseitige Prismen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reducirt alle leicht desoxydirbaren Körper; eine Lösung von Eisenchlorid wird dadurch schwarzroth und scheidet prachtvoll grüne, metallglänzende Krystallnadeln ab, welche in Alkohol sich mit rother Farbe lösen, aber daraus wieder in grünen Prismen anschiessen; diese grünen Krystalle, *grünes Hydrochinon*, $= C_{15}H_6O_5$, zer-

fallen beim Erhitzen in Chinon und den farblosen, krystallisirbaren Stoff ($2\ C_{15}\ H_6\ O_5 = C_{15}\ H_5\ O_5 + C_{15}\ H_7\ O_5$). Durch desoxydirende Stoffe, z. B. schweflige Säure, Zinnchlorür u. s. w., wird der grüne Körper in den farblosen verwandelt. Das Chinon lässt sich durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisenvitriol, Zink und Salzsäure, je nach der Menge dieser Stoffe, in das grüne oder in das farblose Hydrochinon verwandeln ($C_{15}\ H_5\ O_5 + 2\ HO + 2\ SO_2 = 2\ SO_3 + C_{15}\ H_7\ O_3$).

Zersetzungsproducte organischer Körper von unbestimmten Radicalen.

Zersetzung organischer Körper durch erhöhte Temperatur und Wasser.

Es sind schon in dem Obigen mehrere Beispiele namhaft gemacht worden von organischen Substanzen, welche durch Behandlung mit siedendem Wasser eine Umsetzung ihrer Bestandtheile erleiden: ja es ist schon aus der anorganischen Chemie bekannt, dass einzelne dahin gehörige Körper schon in der Siedehitze des Wassers bald ihre physischen, bald ihre chemischen Eigenschaften verändern, oder wohl auch vollkommen sich zersetzen. Das Kupferoxydhydrat verliert beim Kochen mit Wasser sein Hydratwasser; das Wasserstoffhyperoxyd, die Nitroschwefelsäure zersetzen sich schon weit unter dem Siedepunkte des Wassers.

Es ist in dem Obigen gezeigt worden, wie leicht vorzüglich in organischen Körpern das Gleichgewicht in der Zusammensetzung ihrer Elemente durch die geringsten Agentien gestört wird; es ist daher nicht zu verwundern, dass eine erhöhte Temperatur und das bald als Base, bald als Säure auftretende Wasser in organischen Körpern so leicht Metamorphosen hervorzubringen im Stande sind. So wie das Ku-

pferoxydhydrat durch Kochen in Wasser und reines Oxyd zerlegt wird, zerfällt die Mekonsäure beim Sieden ihrer Lösung in Wasser, Kohlensäure und Komensäure. Häufiger aber noch finden wir, dass, wenn organische Substanzen mit Wasser einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, bei Umwandlung des Körpers Wasser aufgenommen wird; so zersetzt sich das Oxamid, wenn es mit Wasser bis 200° erhitzt wird, unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Ammoniak und Sauerkleesäure, das Asparagin bei 150° in Ammoniak und Asparaginsäure, die Oxalursäure bei 100° in Sauerkleesäure und sauerkleesauren Harnstoff (s. unten Oxalursäure), Harnsäure bei 200° in Ammoniak und eine gelbe, unlösliche Säure, Rohrzucker und Stärkmehl bei 200° in Dextrin und Krümelzucker.

Es ist klar, dass es bei diesen Umwandlungsprocessen blos auf eine Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Radicale und Elemente ankommt, aus welchen die organischen Substanzen zusammengesetzt sind; denn wir finden, dass alle diese Zersetzungsprocesse auch durch stärker wirkende Agentien, als das Wasser, d. h. vorzüglich durch Säuren und Alkalien bedingt werden; diese Körper wirken meist wohl nicht durch ihre eigne Verwandtschaft zu den Bestandtheilen jener Materien, sondern machen in den Elementen der organischen Substanz nur andere Affinitäten rege, als wodurch ihr chemischer Zusammenhang erhalten wurde.

Die meisten Pflanzenstoffe, namentlich der Faserstoff und das Stärkmehl werden durch längeres Kochen in Dextrin verwandelt.

Dextrin, *Stärkmehlgummi*, ist dem Stärkmehl so wie den übrigen Gummiarten (s. S. 261) isomer; es bildet sich sehr leicht bei der Behandlung von Stärke oder Pflanzenfaser mit erwärmter, verdünnter Schwefelsäure, oder durch Digestion von Stärke mit Wasser und Malz oder Diastase bei + 70°.

In seinen allgemeinen Eigenschaften stimmt es völlig mit den natürlichen Gummiarten überein; es unterscheidet sich von denselben nur dadurch, dass es von Bleiessig und Zinnchlorür sogleich gefällt wird, nicht aber von Eisenchlorid, und dass es mit Salpetersäure digerirt keine Schleimsäure, sondern Sauerkleesäure liefert; seinen Namen hat es daher, dass seine wässrige Lösung die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts dreht. Wird eine Dextrinlösung mit Kali und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so entsteht, ohne

Spur eines Niederschlags, eine tief blau gefärbte Flüssigkeit, welche, wenn man sie eine Zeit lang stehen lässt, sich nicht verändert, woraus aber, wenn sie bis 85° erhitzt wird, sich alsbald ein rother, krystallinischer Niederschlag von Kupferoxydul absetzt.

Ein Stoff, der, gleich dem Gummi aus vegetabilischen Substanzen, sich durch Kochen der verschiedenartigsten, thierischen Körper mit Wasser erzeugt, ist der Leim, die Gallerte. Die Bildung des Leims aus jenen thierischen Stoffen ist zur Zeit noch unerklärt. Man hat zwei Leimarten unterschieden und die eine *Knochenleim*, die andere *Knorpelleim* genannt.

Knochenleim, *Tischlerleim*, *Colla*, *Glutin*, $C_{13}H_{10}N_2O_5$ oder $C_{52}H_{40}N_8O_{20}$, kommt in der Hausenblase vielleicht schon gebildet vor; er wird aber meist durch längeres oder kürzeres Kochen von Knochen, Sehnen, Häuten, Hirschhorn und Kalbsfüssen erzeugt, ohne dass dabei eine Gasentwicklung stattfindet; durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Filtriren wird dieser Leim von Eiweiss, Schleim und Extractivstoffen getrennt.

Der Knochenleim stellt getrocknet farblose, harte, durchsichtige Stücken dar; in kaltem Wasser erweicht er, quillt auf und verliert seine Durchsichtigkeit; in heissem Wasser löst er sich zu einer klaren, schleimigen Flüssigkeit auf, aus der er sich beim Erkalten als farblose Gallert ausscheidet; durch oft wiederholtes Auflösen in heissem Wasser verliert er die Eigenschaft zu gelatiniren; er ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, fängt jedoch an der Luft bald an zu säuern; in Alkohol, Aether und Oelen ist er unlöslich. Aus seinen wässrigen Lösungen wird der Knochenleim gefällt: durch Chlor, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Platinoxyd, Platinchlorid, Gerbsäure und Alkohol; dagegen wird er nicht gefällt durch Salzsäure, Essigsäure, Bleizucker, Alaun, schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxyd.

Trockner Leim erweicht beim Erhitzen, bläht sich auf und entwickelt Horngeruch. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert der Leim hauptsächlich Leucin, mit Salpetersäure Zuckersäure, Sauerkleesäure, talgartiges Fett und künstlichen Gerbstoff; mit ätzenden Alkalien Leimzucker. (S. unten).

Knorpelleim, *Chondrin*, $C_{32}H_{26}N_4O_{14}$, erzeugt sich durch zwölf- bis achtzehnstündiges Kochen der permanenten

Knorpel (ausser Faserknorpel); gereinigt wird er wie der Knochenleim.

Er ist meist farbloser als der letztere, stimmt aber in den meisten Eigenschaften mit dem Knochenleim überein; er wird durch dieselben Reagentien gefällt, wie dieser, ausserdem aber auch noch durch Essigsäure, Bleizucker, Alaun, schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxyd; der durch Essigsäure entstandene Niederschlag wird im Ueberschuss der Säure nicht aufgelöst. Er enthält immer etwas Schwefel gebunden.

Zersetzungsproducte organischer Körper durch Chlor und Wasser.

Wir haben schon in dem Obigen das Chlor als ein Element kennen gelernt, welches sich durch seine ausserordentliche Verwandtschaft zum Wasserstoff auszeichnet, und daher die Fähigkeit besitzt, bei weitem die meisten organischen Substanzen zu zerstören. Seine Wirkungsweise ist daher im Allgemeinen sehr leicht zu verstehen; allein wir dürfen nicht glauben, dass das Chlor immer rein zerstörend auf die organischen Substanzen einwirke, so dass die ganze atomistische Zusammensetzung eines organischen Körpers durch theilweise oder vollkommne Wasserstoffentziehung aufgehoben würde; das Chlor kann nämlich erstens so wirken, dass es nur das die organische Substanz umgebende freie Wasser zersetzt, Salzsäure bildet und der in *statu nascenti* befindliche Sauerstoff mit der organischen Substanz vereinigt wird, oder sich chlorige Säure neben Salzsäure bildet und diese nun mit der unveränderten organischen Substanz eine salzähnliche Verbindung eingeht; oder zweitens so, dass der organischen Substanz nur ein oder einige Atome Wasserstoff entzogen werden, und daraus neue Körper hervorgehen, die theils Oxyde, theils Chloride einfacherer Radicale sind (man vergl. oben „Substitutionstheorie“ S. 375).

Chlor und Protëin.

Wird Chlorgas in eine alkalische Lösung reiner Protëinverbindung geleitet, so bildet sich ein weisser Niederschlag, die

Protëinchlorige Säure, $C_{40} H_{31} N_5 O_{12} + Cl O_3$, welche getrocknet ein strohgelbes Pulver bildet, in Wasser,

Alkohol und Aether unlöslich ist, und mit Alkalien lösliche Verbindungen eingeht.

Wird diese Säure in Ammoniak gelöst, so entweicht Stickstoff; zieht man den Verdunstungsrückstand mit heissem Wasser aus, so wird auf Zusatz von Alkohol Protëintritoxyd, $C_{40} H_{31} N_5 O_{15}$, gefällt.

Chlor und Haematin.

Wird Hämatin mit Wasser angerührt und Chlor hineingeleitet, so bilden sich weisse Flocken, die aus eisenfreiem Hämatin und chloriger Säure bestehen, $C_{44} H_{22} N_3 O_6 + 6 Cl O_3$; getrocknet bildet diese Verbindung ein strohgelbes Pulver, welches unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether ist; von Salpetersäure wird es ohne Farbe aufgelöst, von Ammoniak unter Stickstoffentwicklung.

Chlor und Glutin.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Leimlösung, so wird die Flüssigkeit milchig, auf ihrer Oberfläche setzen sich weisse Flocken ab und am Boden des Gefässes scheidet sich eine durchscheinende Gallerte aus. Die an der Oberfläche sich ausscheidende Substanz ist schaumig, schneeweiss, zäh; getrocknet ist sie weiss, pulverisirbar, in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Ammoniak übergossen, entwickelt sie Stickstoff und liefert neben Salmiak unveränderten Leim; die Verbindung ist = 4 At. Leim und 1 At. chloriger Säure. In dem obenerwähnten gallertartigen Absatze sind noch 2 Verbindungen von Leim mit chloriger Säure, nämlich $C_{13} H_{10} N_2 O_5 + Cl O_3$ und $3 (C_{13} H_{10} N_2 O_5) + Cl O_3$.

Chlor und Indigblau.

Im trocknen Zustande wirkt Chlor weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° auf Indigblau. Leitet man aber längere Zeit Chlor in mit Wasser angerührtes Indigblau, so wird die ganze Masse gelb; unterwirft man diese der Destillation, so geht mit dem Wasser ein in weissen Schuppen erscheinender Körper über:

Chlorindopten, $C_8 H_2 Cl_2 O$; dieses ist dem Stearopten ähnlich, in Blättchen krystallisirt, schmilzt leicht, lässt sich nur mit Wasser ohne Zersetzung destilliren; löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht auf, fällt daraus beim

Erkalten krystallinisch nieder, löst sich leicht in Alkohol, röthet Lackmus, reducirt salpetersaures Silberoxyd nur beim Erwärmen; es hat einen sehr unangenehmen Geruch.

Wird Chlorindopten mit Kalilauge behandelt, so bilden sich 2 neue Körper: das *Chlorindatmit* oder *Trichloranilin*, $C_{12} H_4 N Cl_3$, welches durch Destillation gewonnen wird; es ist fest, krystallinisch, von kerbelartigem Geruch, röthet Lackmus nicht; die *Chlorindoptensäure*, $C_{12} H_2 Cl_3 + HO$, welche an Kali gebunden nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits zurückbleibt; weisse Flocken, von widrigem Geruche, ist dem Chlorindopten sehr ähnlich, in Wasser unlöslich, röthet Lackmus.

Wird die Flüssigkeit, woraus das Chlorindopten abdestillirt worden ist, mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes, krystallinisches Pulver ab, während Salmiak in Lösung bleibt. Das Krystallpulver besteht aus zwei sehr ähnlichen Körpern, die nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können; der zuerst aus der Alkohollösung anschiessende Körper ist *Chlorisatin*, der später anschiessende *Bichlorisatin*.

Chlorisatin, $C_{16} H_4 N Cl O_4$, krystallisirt in vierseitigen, orangefarbenen Prismen oder glänzenden Schuppen, ertheilt der Haut einen unangenehmen Geruch, in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, fällt Silbersalze nicht.

Wird das Chlorisatin mit Alkalien behandelt, so bildet sich eine neue Säure, welche aber nicht ohne Zersetzung von Basen getrennt werden kann, die *Chlorisatinsäure*, $C_{16} H_5 N Cl O_5$; will man die Säure durch eine stärkere Säure abscheiden, so fällt Chlorisatin nieder. Bemerkenswerth ist das Blei- und Kupfersalz dieser Säure; versetzt man nämlich das Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht anfangs ein orangegelber, voluminöser Niederschlag, der aber allmählig zu einem krystallinischen Pulver von prächtig scharlachrother Farbe zusammengeht; schwefelsaures Kupfer bildet anfangs einen braungelben Niederschlag, der sich bald in ein blutrothes Pulver verwandelt.

Behandelt man Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, so fällt *Chlorisatyd*, $C_{16} H_5 N Cl O_4$, als ein weisses Pulver nieder; es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol; mit Ammoniak färbt es sich roth. Wird das Chlorisatyd auf 180^0 bis 200^0 erhitzt, wo es Wasser abgiebt, so entsteht neben Chlorisatin ein neuer violetter Körper, *Chlorindin*, welches in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich

ist, sich aber in Kalilauge mit gelblicher Farbe auflöst. Mit Kali behandelt, liefert das Chlorisatyd Chlorisatinsäure und einen neuen, dem Chlorindin sehr ähnlichen, Körper.

Bichlorisatin, $C_{16} H_3 N Cl_2 O_4$, ist dem Chlorisatin sehr ähnlich, nur etwas lichter gefärbt und löst sich viel leichter in Wasser und Alkohol.

Wird das Bichlorisatin mit Alkalien behandelt, so bildet es ebenfalls eine Säure, die aber durch Säuren getrennt werden kann; die *Bichlorisatinsäure*, $C_{16} H_4 N Cl_2 O_5$, ist gelb, durch Kochen wird sie wieder in Bichlorisatin verwandelt; das Bleisalz der Säure ist gelb und wird nicht roth, das Kupferoxydsalz ist anfangs schmutzig gelb und verwandelt sich allmählig in carminrothe Körner.

Auch das Bichlorisatin wird durch Schwefelwasserstoff in eine entsprechende Verbindung, *Bichlorisatyd*, $C_{16} H_4 N Cl_2 O_4$, verwandelt, welches in seinen Eigenschaften dem Chlorisatyd sehr ähnlich ist, und mit Kali behandelt, die *Bichlorisatydsäure* giebt. Das *Bichlorindin* gleicht ganz dem Chlorindin.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, *Sulphochlorisatin*, $C_{16} H_5 N Cl S_5$.

Werden Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol gelöst und mit Chlor behandelt, so bildet sich (auf die wässrige Chlorisatinlösung wirkt Chlor durchaus nicht weiter ein) auf dem Boden der Flüssigkeit eine ölige Schicht mit eingemengten glänzenden Blättchen; Weingeist löst das Oelige auf und lässt die Blättchen, *Chloranil*, zurück; die ölige Masse hinterlässt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der beim Erhitzen harzartig wird, während *gechlortes Chlorindopten* überdestillirt; dieses bildet prismatische Krystalle; mit Kali giebt es eine dem chlorindoptensauren Kali ganz ähnliche Verbindung; es ist ohne Stickstoff und Wasserstoff, besteht nur aus Chlor und Kohlenstoff $= C_{12} Cl_5 O$.

Chloranil, $C_6 Cl_2 O_2$, bildet blassgelbe Schüppchen von metallischem Glanze; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es sich unverändert ohne zu schmelzen, seine Dämpfe sind gelb; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; in siedendem Alkohol löst es sich leicht, und schiesst daraus in gelbglänzenden, irisirenden Blättchen an; ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Wird Chloranil mit verdünnter Kalilauge behandelt, so löst es sich mit Purpurfarbe auf; hieraus krystallisirt beim Verdunsten ein Kalisalz, aus welchem die *Chloranilsäure*, $C_6 Cl O_3 + H O$, in röthlich weissen, glimmerartig glänzenden Blättchen ausgeschie-

den wird; sie ist in reinem Wasser mit schön violettrother Farbe löslich, durch Zusatz einer Mineralsäure wird sie daraus wieder niedergeschlagen.

Chloranilammon, $C_6 Cl O_3 + H_3 N$, bildet sich, wenn Ammoniak auf Chloranil einwirkt; es bildet glänzende, kastanienbraune Krystalle mit 4 At. Wasser. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus Chloranilammon das Chloranilam, $C_{12} Cl_2 O_6 + H_3 N$, in grossen, demantglänzenden, schwarzen Nadeln ausgeschieden; zerrieben ist dasselbe dunkelviolett, in Wasser und Alkohol mit violettrother Farbe löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich und verkohlt.

Chlor und Aethyloxyd.

Wenn das Chlor ohne Concurrenz von Wasser oder andern alterirenden Umständen auf eine Aethylverbindung einwirkt, so verdrängt es meist den Wasserstoff schrittweise, indem es sich an dessen Stelle substituirt. Ist dagegen zu gleicher Zeit noch Wasser vorhanden, so wird dieses gewöhnlich mit zerlegt und an die Stelle des dem Aethyl entzogenen Wasserstoffs tritt der Sauerstoff des Wassers, aber kein Chlor. So ist es Malaguti und Regnault gelungen, folgende Verbindungen herzustellen: *aus Aether und Chlor:*

$C_4 H_5 \quad O$ = Aether
$C_4 H_4 Cl \; O$
$C_4 H_3 Cl_2 O$
$C_4 \quad Cl_5 O$

aus Chloräthyl und Chlor:

$C_4 H_5 Cl$
$C_4 H_4 Cl_2$
$C_4 H_3 Cl_3$
$C_4 H_2 Cl_4$
$C_4 H \; Cl_5$
$C_4 \quad Cl_6$

Wirkt Chlor auf Alkohol, so wird zunächst das Wasser zersetzt und es bildet sich Aldehyd ($C_4 H_5 O + HO + 3 Cl = 3 HCl + C_4 H_3 O_2$); durch Zersetzung des Aldehyds werden dann Chloral und andere Zersetzungsproducte gebildet. Ist der Alkohol wasserhaltig, so wird durch das Chlor noch mehr Wasser zersetzt, und das Aldehyd oder Aethyloxyd noch höher oxydirt und in Essigsäure verwandelt; zu gleicher Zeit müssen sich aber auch hier wieder verschiedene Producte bilden, die durch Ein-

wirkung der Zersetzungsstoffe auf einander wieder entstehen; die einfachste Bildung der Art ist essigsaures Aethyloxyd neben vielen andern chlorhaltigen und chlorfreien Stoffen.

Chlor und Essigsäure.

Dumas hat Chlor auf krystallisirbare Essigsäure im directen Sonnenlichte einwirken lassen; hierbei entweichen Salzsäure, Kohlensäure und wahrscheinlich ein gasförmiger Chlorkohlenstoff, während Oxalsäure und Chloressigsäure zurückbleiben.

Die Chloressigsäure, $C_4 Cl_3 O_3 + HO$, oder $C_2 Cl_3 + C_2 O_3 + HO$, Chloroxalsäure, *Oxalacichlorid*, krystallisirt in Rhomboëdern, ist farblos, von schwachem Geruch, bitterlich beissendem Geschmack, zieht Blasen auf der Haut, zerfliesst sehr schnell an der Luft, wirkt nicht zerstörend auf Pflanzenfarben, schmilzt bei 48° und lässt sich bei 200° unverändert destilliren; in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Durch Kochen mit Alkalien wird sie zersetzt; in der Kälte lässt sich dieser Körper aber mit Basen zu Salzen verbinden, in denen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure = 1 : 3 ist. (Man vergl. oben: „Acetyl“ S. 425).

Zersetzungsproducte organischer Körper durch Salpetersäure.

Es ist schon (S. 377) dargethan worden, dass sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper meist Oxyde einfacherer Radicale bilden, und durch Oxydation des Wasserstoffs in der Regel kohlenstoffreichere Verbindungen entstehen. Daher findet man, dass am häufigsten bei solchen Zerstörungsprocessen die ganz wasserstofffreie Sauerkleesäure erzeugt wird, indem sich aller Wasserstoff der organischen Substanz mit dem Sauerstoff der Säure zu Wasser verbindet und nun ein Oxyd des Kohlenstoffs entsteht. Namentlich wird die (S. 232 beschriebene) Sauerkleesäure aus solchen organischen Substanzen erzeugt, die schon den Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthalten, dass sie Wasser bilden können; es findet also hier eine einfache Oxydation des Kohlenstoffs statt, wobei sich Kohlenoxyd und Kohlensäure zu Sauerkleesäure *in statu nascenti* verbinden.

Indessen vermag die Salpetersäure auch durch ihre blosse Berührung mit organischen Substanzen dieselben oft umzuwandeln, ohne dass sie selbst eine Veränderung erleidet; diess ist z. B. der Fall bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Stärkmehl oder Holzfaser, wo sich das *Xyloidin* erzeugt: eine weisse, grobkörnige Masse, welche aus 2 Stoffen besteht, wovon der eine in Kali löslich, der andere darin unlöslich ist; beide haben aber gleiche Zusammensetzung $= C_{15} H_{12} O_{11} + NO_5$.

Unter den Zersetzungsproducten, die sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen erzeugen, verdienen etwa folgende hier einer besondern Erwähnung.

Zuckersäure. $C_6 H_4 O_7$.

Die Zuckersäure, *Pseudoäpfelsäure, Hydroxalsäure*, entsteht durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Rohr- oder Traubenzucker; man bereitet sie durch Erhitzen von 1 Th. Zucker, 2 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser; die mit Kalk gesättigte Flüssigkeit wird mit Bleizucker versetzt, und das gefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt; besser noch durch Zerlegung des Kadmiumsalzes durch Schwefelwasserstoff.

Sie bildet im concentrirten Zustande eine syrupdicke Flüssigkeit, die zu einer spröden gummiartigen Masse eingetrocknet werden kann; sie schmeckt und reagirt sauer, lässt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, schlägt Baryt und Silbersalze nicht nieder, zersetzt sich beim Erhitzen, liefert mit Salpetersäure digerirt Kohlensäure und Sauerkleesäure; mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure; mit Schwefelsäure liefert sie ausser diesen beiden Säuren auch Buttersäure, schimmelt in wässriger Lösung leicht.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich; diese Säure kann mehr als ein Atom Basis sättigen.

Schleimsäure. $C_6 H_4 O_7$.

Die Schleimsäure, *Milchzuckersäure*, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker und Gummi.

Ein Atom krystallisirter Milchzucker nimmt 6 At. Sauerstoff von der

Salpetersäure auf und bildet 2 At. Schleimsäurehydrat = $C_{12} H_{12} O_{12} + 6 O = 2 C_6 H_4 O_7 + 4 HO$.

Man erhält die Schleimsäure rein durch Digestion von 1 Th. Milchzucker mit 4 Th. des ersten Hydrats der Salpetersäure und 1 Th. Wasser; sie bildet ein blendend weisses, krystallinisches Pulver, von schwach säuerlichem Geschmack, löst sich nur wenig in kochendem Wasser, nicht in Alkohol; zersetzt sich beim Erhitzen und liefert *Brenzschleimsäure*, $C_{10} H_3 O_5$ (2 At. $C_6 H_4 O_7 = 2 CO_2 + 5 HO + C_{10} H_3 O_5$).

Ihre Salze sind unlöslich in Wasser ausser den Alkalisalzen. Mit Aethyloxyd bildet sie einen Aether.

Nach Liebig ist sie eine zweibasische Säure = $C_{12} H_8 O_{14} + 2 HO$.

Camphersäure. $C_{10} H_7 O_3$.

Diese Säure bildet sich beim Erhitzen von Campher mit Salpetersäure in Destillationsgefässen ($C_{10} H_8 O + 3 O = HO + C_{10} H_7 O_3$); sie krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, schmeckt säuerlich bitter, verbreitet erst beim Erhitzen einen campherartigen, zugleich stechenden Geruch, schmilzt ohne Zersetzung bei 63°, verflüchtigt sich aber nur zum Theil unzersetzt; löst sich in Wasser und Aether, leichter noch in Alkohol. Das Sublimat ist wasserfreie Säure.

Ihre Salze zersetzen sich beim Erhitzen, und lassen sich an der Luft entzünden; viele derselben sind löslich und haben einen bittern, schwach gewürzhaften Geschmack.

Erwärmt man Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 45° bis 50°, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd ein grüner Farbstoff und Campherschwefelsäure, $C_9 H_7 O_3 + S O_2 + HO$: sechsseitige farblose Prismen, von sehr saurem Geschmack, in Wasser löslich, so wie auch in Alkohol und Aether, röthet Lackmus, bildet lösliche Salze.

Korksäure. $C_8 H_6 O_3$.

Bei der Digestion von Korkschnitzeln mit Salpetersäure erzeugt sich ein gelbes wachsartiges Fett, eine holzartige Substanz, Oxalsäure und diese Säure, welche sich auch durch Behandlung von Stearinsäure oder Oelsäure mit Salpetersäure bildet; sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver, schmilzt bei 124°, lässt sich unzersetzt verflüchtigen, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer in Alkohol und Aether, röthet

Lackmus. Ihre Salze werden durch Erhitzen zersetzt, sind meist schwer löslich, schmecken salzig.

Terpenthinsäure. $C_{14} H_9 O_7 + HO$.

Diese Säure bildet sich durch Kochen von Terpenthinöl oder Colophonium mit Salpetersäure; sie stellt vierseitige Prismen dar, zersetzt sich beim Erhitzen, sie wird nicht durch Bleiessig, noch ihr Ammoniaksalz durch Chlorcalcium, Bleizucker oder salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure.

Bei der Betrachtung der verschiedenen Producte, die sich durch Zersetzung der Harnsäure mittels Salpetersäure bilden, muss die (S. 249) erwähnte Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxyd in Harnstoff, Allantoin und oxalsaures Bleioxyd im Auge behalten werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Harnstoff in der Harnsäure präformirt enthalten ist, und demnach die Harnsäure aus Harnstoff und einem sauren Körper ($C_{10} H_4 N_4 O_6 - C_2 H_4 N_2 O_2$) $= C_8 N_2 O_4$ besteht, der von Liebig mit dem Namen: *Urilsäure* belegt worden ist. Bei jener Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxyd nimmt man demzufolge an, dass der in der Harnsäure enthaltene Harnstoff unverändert bleibe, die Urilsäure aber durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff und 3 At. Wasser in *Sauerkleesäure* und *Allantoin* verwandelt werde.

Denkt man sich nämlich die Urilsäure ($C_8 N_2 O_4$) aus 4 At. *Kohlenoxyd* und 2 At. *Cyan* zusammengesetzt, so bilden 2 At. Sauerstoff mit 4 At. Kohlenoxyd = 2 At. Sauerkleesäure, und 2 At. Cyan mit 3 At. Wasser = 1 At. Allantoin ($C_4 N_2 + H_3 O_3 = C_4 H_3 N_2 O_3$).

Die hypothetische Annahme, dass die Harnsäure aus Harnstoff und Urilsäure zusammengesetzt sei, erleichtert die Erklärung der Processe, die bei Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure beobachtet werden.

Alloxan, *erythrische Säure*, $C_8 H_4 N_2 O_{10}$, entsteht, wenn in 4 Th. Salpetersäure (v. 1,42 — 1,5 spec. Gew.) allmählig 1 Th. trockne Harnsäure eingetragen wird; die ganze Flüssigkeit erstarrt endlich zu einer körnigen Masse, welche in siedendem Wasser gelöst wird. Das Alloxan scheidet sich aus der heissen, nicht vollkommen gesättigten, Lösung

in grossen, farblosen, diamantglänzenden Rhombenoktaëdern aus, die 6 At. Krystallwasser enthalten und bald verwittern; aus gesättigten heissen Lösungen krystallisirt das Alloxan wasserfrei in geschobenen, vierseitigen Säulen; es ist von schwach salzigem Geschmacke, widrigem Geruche, röthet Lackmus, färbt die Haut purpurroth.

Bei dieser Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure wird der in ihr enthaltene Harnstoff auf die (S. 322) angegebene Weise durch die entstandene salpetrige Säure in Wasser, Kohlensäure und Stickstoff zerlegt; zur Bildung des Alloxans tritt dagegen die Urilsäure mit 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff zusammen, denn $C_8 N_2 O_4 + H_4 O_4 + 2 O = C_8 H_4 N_2 O_{10}$.

Digerirt man Alloxan mit ätzenden Alkalien, so erzeugt sich

Alloxansäure, $C_4 H N O_4$, die man aus ihrem Barytsalze mittels Schwefelsäure ausscheidet. Diese Säure krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, schmeckt und reagirt sauer, zersetzt kohlensaure Salze, löst Zink unter Wasserstoffentwicklung auf; Silberoxyd- und Barytsalze werden von ihr selbst nicht, wohl aber von ihren Alkalisalzen gefällt.

Die Alloxansäure entsteht, indem die ätzenden Alkalien aus einem Atom Alloxan 2 At. Wasser ausscheiden, denn $C_8 H_4 N_2 O_{10} - 2 HO = 2 (C_4 H N O_4)$.

Mesoxalsäure, $C_3 O_4$; setzt man zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropfenweise eine Lösung von Alloxan, so schlägt sich *mesoxalsaures* Bleioxyd nieder, während Harnstoff in Lösung bleibt. Die aus dem Bleisalze durch Schwefelsäure ausgeschiedene *Mesoxalsäure* ist krystallisirbar, schmeckt sauer, röthet Lackmus, lässt sich ohne Zersetzung kochen; von ihren Alkalisalzen werden Silberoxyd- und Barytsalze gefällt.

Bei der Bildung der *Mesoxalsäure* zerlegt sich 1 At. Alloxan in 1 At. Harnstoff und 2 At. Mesoxalsäure, denn $C_8 H_4 N_2 O_{10} - C_2 H_4 N_2 O_2 = C_6 O_8$.

Mykomelinsäure, $C_8 H_5 N_4 O_5$. Uebersättigt man eine Alloxanlösung mit Aetzammoniak, siedet einige Zeit, und setzt dann verdünnte Salpetersäure im Ueberschuss zu, so fällt die fragliche Säure in Form einer gelben Gallert nieder, die nach dem Trocknen ein gelbes Pulver darstellt; sie ist in Wasser löslich, röthet Lackmus, zersetzt die kohlensauren Salze.

Die *Mykomelinsäure* erzeugt sich, indem zu 1 At. Alloxan 2 At. Ammoniak treten und 5 At. Wasser ausgeschieden werden, denn $C_8 H_4 N_2 O_{10} + H_6 N_2 - H_5 O_5 = C_8 H_5 N_4 O_5$.

Parabansäure, $C_6 N_2 O_4 + 2 HO$, wird dargestellt, wenn 1 Th.

Harnsäure oder 1 Th. Alloxan mit 8 Th. mässig verdünnter Salpetersäure digerirt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft werden; nach einiger Zeit scheiden sich Blättchen oder Säulchen von *Parabansäure* aus; sie ist luftbeständig, schmeckt scharf sauer, löst sich leicht in Wasser, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich zum Theil unzersetzt.

Aus Harnsäure und Salpetersäure entsteht die *Parabansäure* dadurch, dass der Harnstoff der Harnsäure auf gewöhnliche Weise durch die entstehende, salpetrige Säure zersetzt wird, zu der Urilsäure aber 2 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff treten, welche dann 2 At. Kohlensäure und 1 At. Parabansäure bilden, denn $C_8 N_2 O_4 + H_2 O_2 + 4 O - C_2 O_4 = C_6 N_2 O_4 + 2 HO$.

Das Alloxan zerfällt mit 2 At. Sauerstoff in 2 At. Kohlensäure, 4 At. Wasser und 1 At. Parabansäure, denn $(C_8 H_4 N_2 O_{10} + 2 O) = (C_2 O_4 + H_4 O_4 + C_6 N_2 O_4)$.

Oxalursäure, *Anebensäure*, $C_6 H_3 N_2 O_7 + HO$. Uebersättigt man eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und dampft ab, oder erhitzt man Parabansäure mit Ammoniak, so scheiden sich beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit seidenglänzende, sternförmig gruppirte, harte Nadeln ab, welche *oxalursaures Ammoniak* sind; aus der Auflösung dieses Salzes wird die *Oxalursäure* durch stärkere Säuren als blendend weisses, krystallinisches Pulver abgeschieden; diese Säure schmeckt stark sauer, röthet Lackmus; ihre Alkalisalze geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen im Kochen löslichen weissen Niederschlag. Durch Kochen ihrer Lösung wird die *Oxalursäure* in freie Sauerkleesäure und sauerkleesauren Harnstoff zerlegt.

Die *krystallisirte Oxalursäure* kann daher als eine Verbindung von 2 At. Sauerkleesäure und 1 At. Harnstoff angesehen werden, denn $C_4 O_6 + C_2 H_4 N_2 O_2 = C_6 H_4 N_2 O_8$.

Beim Kochen der Parabansäure mit Ammoniak nimmt diese 3 At. Wasser auf und bildet *Oxalursäure*, denn $C_6 N_2 O_4 + H_3 O_3 = C_6 H_3 N_2 O_7$.

Thionursäure, $C_8 H_7 N_3 S_2 O_{14}$, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Alloxan mit einem Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure; kocht man die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit einige Zeit, so scheidet sich beim Erkalten *thionursaures Ammoniak* in perlmutterglänzenden Krystallschuppen aus; bindet man dann die Säure dieses Salzes an Blei, und zersetzt das Bleisalz durch

Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit die *Thionursäure* in Form einer weissen, krystallinischen Masse, die sauer schmeckt, luftbeständig ist, sich leicht in Wasser löst, Lackmus röthet, und durch Kochen für sich und mit Säuren zersetzt wird. Die Salze dieser Säure sättigen 2 At. Basis; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickelt sie schweflige Säure.

Die *Thionursäure* lässt sich betrachten als eine Verbindung von 1 At. Alloxan mit 1 At. Ammoniak und 2 At. schwefliger Säure, denn $C_8 H_4 N_2 O_{10} + H_3 N + S_2 O_4 = C_8 H_7 N_3 S_2 O_{14}$.

Uramil, $C_8 H_5 N_3 O_6$, bildet sich beim Kochen von Thionursäure für sich oder von thionursaurem Ammoniak mit überschüssiger Salzsäure; es bildet kleine seidenglänzende Nadeln, wird an der Luft und in der Wärme rosenroth; in kaltem Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in kochendem; von ätzenden Alkalien und von concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgelöst; beim Kochen werden die Lösungen jedoch zersetzt. Die alkalische Lösung des Uramils färbt sich an der Luft purpurroth und setzt metallglänzende, grüne Krystallnadeln ab.

Beim Kochen von *Thionursäure* für sich trennen sich von derselben 2 At. *Schwefelsäure*, und *Uramil* scheidet sich aus; denn $C_8 H_7 N_3 S_2 O_{14} - 2\ SO_3 . HO = C_8 H_5 N_3 O_6$.

Das *Uramil* lässt sich als Harnsäure betrachten, in welcher der Harnstoff durch 1 At. Ammoniak und 2 At. Wasser vertreten wird; es ist also hypothetisch zusammengesetzt aus 1 At. Uril-säure, 1 At. Ammoniak und 2 At. Wasser, denn $C_8 N_2 O_4 + H_3 N + 2\ HO = C_8 H_5 N_3 O_6$.

Uramilsäure, $C_{16} H_{10} N_5 O_{15}$, entsteht durch Kochen von Uramil mit Kalilauge oder durch Kochen mit verdünnten Säuren; es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen oder seidenglänzenden Nadeln, löst sich in Wasser, röthet Lackmus nur schwach, löst sich ohne Gasentwicklung und Färbung in Schwefelsäure, wird von Salpetersäure zersetzt, bildet nur mit Alkalien lösliche Salze.

Durch Säuren und Alkalien wird aus 2 At. Uramil 1 At. Ammoniak ausgetrieben, und an deren Stelle treten 3 At. Wasser; $C_{16} H_{10} N_6 O_{12} - H_3 N + 3\ HO = C_{16} H_{10} N_5 O_{15}$.

Alloxantin, $C_8 H_5 N_2 O_{10}$, wird gebildet, wenn 1 Th. Harnsäure mit 32 Th. Wasser gekocht, dann allmählig verdünnte Salpetersäure zugesetzt, und die Flüssigkeit endlich um den dritten Theil ihres Volumens abgedampft wird; nach einiger Zeit setzen sich Krystalle von Alloxantin ab; aus

dem Alloxan wird es durch Einwirkung reducirender Körper, z. B. Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Zink, dargestellt. Es krystallisirt in schiefen, vierseitigen Prismen, die, anfangs farblos, an der Luft gelblich, in Ammoniakdampf roth werden; löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, röthet Lackmus, wird von Chlor in Alloxan verwandelt; giebt mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag.

Bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, nimmt die Urilsäure 1 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure und 5 At. Wasser auf, um Alloxantin zu bilden ($C_8 N_2 O_4 + O + 8 HO = C_8 H_5 N_2 O_{10}$), während die gebildete Untersalpetersäure, sich in salpetrige Säure und Salpetersäure zerlegend, den Harnstoff der Harnsäure theils bindet, theils zersetzt.

Wird Alloxan mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich Schwefel aus, während sich der Wasserstoff mit dem Alloxan zu Alloxantin vereinigt, $C_8 H_4 N_2 O_{10} + H = C_8 H_5 N_2 O_{10}$.

Murexid, $C_{12} H_6 N_5 O_8$, *purpursaures Ammoniak*, kann auf sehr verschiedene Weise erhalten werden; am einfachsten bereitet man es durch Kochen von gleichen Theilen Uramil und Quecksilberoxyd mit 40 Th. Wasser unter Zusatz einer sehr geringen Menge Ammoniak; die purpurroth gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und setzt nach einiger Zeit Krystalle von Murexid ab. Aus Harnsäure kann dieser Körper dargestellt werden, wenn man dieselbe in verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Flüssigkeit abdampft, bis sie zwiebelroth geworden ist; bis auf 70° erkaltet, wird sie mit verdünntem Ammoniak gesättigt, mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und der Ruhe überlassen.

Das Murexid krystallisirt in kurzen, vierseitigen Prismen, wovon zwei Flächen cantharidengrün glänzen; im durchscheinenden Lichte sind die Krystalle granatroth; ihr Pulver ist braunroth, und wird unter dem Polirstahl grün metallglänzend; es ist in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, von Kalilauge wird es mit indigblauer Farbe gelöst; von allen Mineralsäuren wird es zersetzt.

Bei der Darstellung des *Murexids* aus *Uramil* und *Quecksilberoxyd* nehmen 2 At. Uramil 3 At. Sauerstoff vom Quecksilber auf, und bilden 1 At. *Murexid*, 1 At. *Alloxansäure* und 3 At. *Wasser* $= (C_{16} H_{10} N_6 O_{12} + 3 O) = (C_{12} H_6 N_5 O_8 + C_4 H N_4 O + 3 HO)$.

Bei der Auflösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure wird

hauptsächlich Alloxantin gebildet, welches beim Abdampfen durch Einwirkung der Salpetersäure sich zum Theil in Alloxan verwandelt; auf Zusatz von Ammoniak bildet sich dann Murexid; denn 1 At. *Alloxan*, 2 At. *Alloxantin* und 4 At. *Ammoniak* geben 2 At. *Murexid* und 14 At. *Wasser* = ($C_8 H_4 N_2 O_{10}$ + $C_{16} H_{10} N_4 O_{20}$ + $H_{12} N_4$) = ($C_{24} H_{12} N_{10} O_{16}$ + $H_{14} O_{14}$).

Murexan, $C_6 H_4 O_2 O_5$, *Purpursäure*, wird durch Auflösen von Murexid in Kalilauge, Kochen und Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet; es krystallisirt in seidenglänzenden Schuppen, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, unverändert aber in concentrirter Schwefelsäure auf; ebenso wird es von Alkalien aufgelöst, ohne jedoch dieselben zu neutralisiren.

Bei der Behandlung des Murexids mit Alkalien oder mit Säuren werden 2 At. *Murexid* unter Aufnahme von 11 At. *Wasser* in 1 At. *Alloxan*, 1 At. *Alloxantin*, 1 At. *Murexan*, 1 At. *Harnstoff* und 2 At. *Ammoniak* zerlegt, denn (C_{24} $H_{12} N_{10} O_{16}$ + $H_{11} O_{11}$) = ($C_8 H_4 N_2 O_{10}$ + $C_8 H_5 N_2 O_{10}$ + $C_6 H_4 N_2 O_5$ + $C_2 H_4 N_2 O_2$ + $H_6 N_2$).

Zersetzungsproducte des Anisöls, Esdragonöls und Kümmelöls durch Salpetersäure.

Wird Anisstearopten oder Esdragonöl oder Fenchelölstearopten mit Salpetersäure behandelt, so bilden sie je nach der Concentration der Säure eine Säure, in welche die Salpetersäure nicht mit eingeht, und zwei Säuren, welche in ihrer Zusammensetzung die Salpetersäure mit enthalten.

Anissäure, Dragonsäure, $C_{16} H_7 O_5$ + HO, farblose Nadeln oder schiefe, rhombische Prismen, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 175°, in schneeweissen Nadeln sublimirbar, in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten sich vollständig wieder in Nadeln ausscheidend, löst sich leicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus; die Alkalisalze sind krystallisirbar.

Dragonsalpetersäure, Anissalpetersäure, $C_{16} H_6 O_4$ + NO_5 . HO: kleine, vierseitige Prismen oder Nadeln, weiss, schmilzt bei + 175°, lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren, löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze explodiren in höherer Temperatur; die Alkalisalze sind leicht löslich und krystallisirbar.

Dragonsalpetersäure, Dragonsäure, $C_{16} H_8 O_6 + C_{16} H_7 NO_{10}$, krystallisirbar und sublimirbar.

Wird Dragon- oder Anissäure, oder das diesen metamere Oel aus Gaultheria procumbens (= salicylsaurem Methyloxyd, $C_{14} H_5 O_5 + C_2 H_3 O$) mit Aetzkali oder Baryt erhitzt, so bildet sich Anisol, Dracol, $C_{14} H_8 O_2$ ($C_{16} H_8 O_6 - 2 CO_2 = C_{14} H_8 O_2$); dieses ist farblos, leichtflüssig, wohlriechend, siedet bei + 150°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; es bildet mit Chlor und Brom Verbindungen, mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure = $C_{14} H_8 O_2 + 2 SO_3 + HO$, mit Salpetersäure ein schweres, butterartig erstarrendes Oel, $C_{14} H_6 N_2 O_{10}$; über wasserfreie Phosphorsäure destillirt es unverändert über. Wird *Cuminol* (vergl. S. 284) an der Luft stehen gelassen, oder mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder allmählig mit concentrirter Salpetersäure oder mit Kalihydrat behandelt, so bildet sich Cuminsäure, $C_{20} H_{11} O_3 + HO$: farblose, prismatische Tafeln, riecht orangenähnlich, schmeckt scharf sauer, schmilzt bei + 92°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, siedet bei + 250°; in kaltem Wasser wenig löslich, besser in heissem, aus dem sie beim Erkalten anschiesst; in Alkohol und Aether leicht löslich.

Wird Cuminsäure mit überschüssigem Baryt oder Kalk erhitzt, so destillirt Cumin, $C_{18} H_{12}$, über: ein farbloses, angenehm riechendes Oel, bricht das Licht stark, siedet bei + 144°, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Mit rauchender Schwefelsäure giebt es Cumidschwefelsäure, $C_{18} H_{11} SO_2 + SO_3 . HO$.

Zersetzungsproducte des Indigos durch Salpetersäure.

Indigsalpetersäure, *Indigsäure, Acid. anilicum;* erhitzt man 2 Theile mit einer gleichen Menge Wasser verdünnter Salpetersäure (von 1,28 spec. Gew.) und trägt Indigopulver ein, so wird das letztere mit Heftigkeit zersetzt; die ruhig gewordene Flüssigkeit wird auf Zusatz von Wasser noch einige Zeit gekocht, vom ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und etwas eingedampft; darauf digerirt man sie mit kohlensaurem Bleioxyd und filtrirt noch heiss; das aus der erkalteten Flüssigkeit sich absetzende indigsalpetersaure Bleioxyd wird durch Auflösen in heissem Wasser umkrystallisirt und endlich durch Salpetersäure zersetzt.

Die Indigsalpetersäure, $C_{14}H_4NO_9 + HO$ (= $C_{14}H_4O_4 . NO_5 . HO$), krystallisirt in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, lässt sich ohne Zersetzung schmelzen, wird aber durch höhere Temperatur zerlegt; in kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, in heissem in jedem Verhältnisse, löst sich auch in Weingeist; röthet Lackmus und färbt Eisenoxydsalze roth; ihre Salze schmecken bitter, verbrennen beim Erhitzen mit schwacher Detonation und sind meist in Wasser löslich.

Pikrinsalpetersäure, *Kohlenstickstoffsäure, Acid. carbazoticum,* ***Welters*** *Bitter*, bildet sich häufig bei Einwirkung von Salpetersäure auf vegetabilische und animalische Stoffe. Um sie rein darzustellen, wird guter, pulverisirter Indigo in mässig concentrirte, kochende Salpetersäure so lange eingetragen, bis der Indigo nicht mehr entfärbt wird; dann auf Zusatz von Salpetersäure von Neuem gekocht und abgedampft.

Die Pikrinsalpetersäure, $C_{12}H_2N_3O_{13} + HO$ [= $(C_{12}H_2NO_3 . NO_5) + HO . NO_5$], schiesst in gelben, glänzenden Blättchen und Prismen an, schmilzt beim Erhitzen, und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, an freier Luft erhitzt entzündet sie sich, sie schmeckt sehr bitter, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe; auch von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst; sie röthet Lackmus, verpufft mit Phosphor oder Kalium erhitzt heftig; durch Chlor, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser wird sie nicht verändert. Mit Basen bildet sie gelbe, krystallisirbare Salze, die bei schnellem Erhitzen mit grosser Heftigkeit verpuffen.

Zersetzung eiweissartiger Körper durch Salpetersäure.

Xanthoproteïnsäure, $C_{34}H_{24}N_4O_{12} + 2HO$, entsteht durch Behandlung von Eiweiss, Faserstoff und anderen proteïnhaltigen Körpern; am reinsten wird sie aus dem Proteïn selbst mittelst Salpetersäure bereitet, wo ausser dieser Säure noch Stickstoff und Sauerkleesäure ausgeschieden wird; im trocknen Zustande ist sie eine orangefarbne Substanz, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, beim Erhitzen nicht, wie die Pikrinsalpetersäure, explodirt; von Salpetersäure wird sie aufgelöst; durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt; mit Alkalien und alkalischen Erden giebt sie

rothe Lösungen, die durch Salpetersäure weiss gefällt werden; mit Alkalien gekocht, entwickelt sie Ammoniak; ihre Salze sind von gelber Farbe.

Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper.

Es ist schon (S. 376) im Allgemeinen von der Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Substanzen die Rede gewesen. Die Schwefelsäure kann sich bei ihrer Action auf organische Substanzen in dreifacher Weise zeigen; erstens kann sie, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, eine Zersetzung oder Umwandlung einer organischen Substanz durch blossen *Contact* bedingen; zweitens kann sie, vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser, durch Wasserentziehung oder Wassererzeugung aus den Elementen der organischen Substanz eine vollkommne Zersetzung derselben hervorbringen, und so die Bildung ganz neuer Producte bedingen; endlich kann sie selbst durch Zersetzung der organischen Substanz Körper erzeugen, mit denen sie sich unzersetzt verbindet, oder als Unterschwefelsäure oder schweflige Säure vereinigt.

I. Was die zuerst namhaft gemachte Wirkungsweise der Schwefelsäure betrifft, so hat man diese jenen Erscheinungen beigezählt, die man von einer sogenannten *katalytischen Kraft* herleitet. Hierher gehört vorzüglich die Umwandlung des Stärkmehls, Gummis und Rohrzuckers in Stärkmehlgummi und Krümelzucker, die Zersetzung des Zuckers in Humin und Wasser, wenn diese Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure digerirt werden.

Stärkmehl, Gummi und wasserfreier Rohrzucker sind einander isomer $= C_{12} H_{10} O_{10}$, und nehmen, in Folge der Gegenwart von Schwefelsäure, 4 At. Wasser auf, um sich in krystallisirten Krümelzucker $= C_{12} H_{14} O_{14}$ zu verwandeln. Durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich 1 At. wasserfreier Krümelzucker $= C_{12} H_{12} O_{12}$ in 1 At. Humin $= C_{12} H_6 O_6$ und 6 At. Wasser $= H_6 O_6$.

Obgleich sich diese Erscheinungen zur Zeit noch nicht auf eine genügende Weise nach Affinitätsgesetzen deuten lassen, so dürften doch spätere Erfahrungen lehren, dass für diese Processe sich eine Erklärung finden wird, ohne deshalb zu der unbegreiflichen Kraft der Katalyse seine Zuflucht

nehmen zu müssen; ganz so wie die früher von katalytischer Kraft hergeleitete Aetherbildung ihre Erklärung in der Entstehung und Zerlegung von doppelt schwefelsaurem Aethyloxyd gefunden hat.

II. Wirkt Schwefelsäure durch Wasserbildung vollkommen zersetzend auf organische Substanzen ein, so scheiden sich kohlenstoffreichere Substanzen aus, die noch sehr wenig untersucht sind; in der Regel bleibt aber die chemische Reaction der Substanz gegen die Schwefelsäure nicht hierbei stehen, sondern es findet zugleich eine Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure statt. Man bemerkt daher in den meisten Fällen, wo concentrirte Schwefelsäure mit organischen Substanzen in Berührung kommt, vorzüglich beim Erhitzen, Entwicklung von schwefliger Säure, wobei entweder zugleich Kohlenoxyd entsteht, oder ein Oxyd eines zusammengesetzten Radicals erzeugt wird. So entsteht sehr häufig in solchen Fällen Ameisensäure: z. B. bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Rohrzucker, auf Stärkmehl u. s. w.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen durch Schwefelsäure vorzüglich die Ammoniakbildung in die Augen fällt, neben welcher immer eine höhere Oxydation eines zusammengesetzten Radicals statt findet.

III. Am genauesten sind noch die Fälle untersucht, wo die Schwefelsäure selbst, unverändert oder in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, eine Verbindung mit der unzersetzten organischen Substanz oder einem ihrer Zersetzungsproducte eingeht und damit eine gepaarte Säure bildet.

Der einfachste dieser Fälle ist der, wo die Schwefelsäure sich unmittelbar mit einer organischen Substanz, ohne dass sie selbst oder diese eine Zersetzung erleide, zu einer neuen Säure verbindet, in welcher die Schwefelsäure die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren hat, so dass sich diese Verbindung selbst als saures Salz der organischen Substanz ansehen lässt, welches mit anorganischen Basen Doppelsalze bildet; so vereinigen sich 2 At. *Schwefelsäure* unmittelbar mit 1 At. *Aethyloxyd*, 1 At. *Methyloxyd*, 1 At. *Glycerin* (s. den Art. Glycerin) zu gepaarten Säuren, die sich durch ihre saure Reaction, ihre Eigenschaft, mit allen Basen lösliche Doppelsalze zu geben, und endlich dadurch auszeichnen, dass sie mit ätzenden Alkalien behandelt, keine

schweflige Säure entwickeln, sondern die organische Substanz ausscheiden und ein schwefelsaures Salz liefern.

Die Schwefelsäure kann sich aber zweitens auch so mit einigen organischen Substanzen vereinigen, dass sie nichts von ihrer Sättigungscapacität verliert, und sich gegen Basen ganz so verhält, als sei sie nicht schon mit einer (organischen) Substanz verbunden. Aus diesen Verbindungen lässt sich die organische Substanz durch kein Mittel unzersetzt ausscheiden; auch die Verbindungen solcher Säuren mit Baryt und Bleioxyd sind in Wasser löslich. Repräsentantin dieser Classe von Säuren ist die *Benzoëschwefelsäure*, $=\overline{Bz}\,\dddot{S}_2\dot{H}$; ihr Kalisalz ist $= 2\,\dot{K} + \overline{Bz}\,\dddot{S}_2$. Hierher dürfte auch eine von den Indigschwefelsäuren, Benzinschwefelsäure, Proteïnschwefelsäure und Zuckerschwefelsäure gehören.

Die Schwefelsäure kann nun aber bei ihrer Vereinigung mit organischen Substanzen selbst eine theilweise Reduction erfahren, indem der Körper, welcher mit ihr in Berührung kommt, zugleich verändert wird. Wird in diesem Falle der organischen Substanz Wasserstoff durch die Schwefelsäure entzogen, so bildet sich gemeiniglich eine Verbindung dieser so veränderten Substanz mit Unterschwefelsäure; Beispiele hierzu finden wir in der *Isäthionsäure*, welche durch Zusammentreffen von 1 At. Alkohol mit 2 At. wasserfreier Schwefelsäure entsteht, $C_4H_6O_2 + 2\,SO_3 = C_4H_5O_2 + S_2O_5 + HO$. In diesen Säuren hat demnach allerdings die Schwefelsäure, welche in die Verbindung einging, die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren.

Endlich entstehen bei Einwirkung von Schwefelsäure auf einige organische Substanzen, z. B. Benzin, Naphthalin u. a. zugleich neben einander verschiedenartige Verbindungen theilweise reducirter Schwefelsäure mit organischer Materie; es entsteht nämlich zu gleicher Zeit eine Verbindung von schwefliger Säure und eine von Unterschwefelsäure mit der organischen Materie; dasjenige Product nun, welches scheinbar schweflige Säure enthält, z. B. Sulphobenzid $= C_{12}H_5SO_2$, Sulphonaphthalin, $C_{20}H_3SO_2$, zeigt keine sauren Eigenschaften; hingegen hat die Verbindung, welche vermeintlich Unterschwefelsäure enthält, alle Eigenschaften einer Säure, in welcher wir, wie im voranstehenden Falle, nur die Hälfte der Sättigungscapacität finden, die wir nach der Quantität der angewendeten Schwefelsäure erwarten sollten. Diess so-

wohl als die nur den Unterschwefelsäure enthaltenden Körpern zukommende Eigenschaft, mit ätzenden Alkalien schweflige Säure auszugeben, scheint die Existenz von Unterschwefelsäure in jenen Verbindungen einigermassen auszuweisen. Indessen könnte man eine solche Säure auch für eine Verbindung von Schwefelsäure mit jenem Körper ansehen, in dessen Zusammensetzung schweflige Säure eingegangen war; so dass also Naphthalinunterschwefelsäure nicht als $C_{20}H_8 + S_2O_5$, sondern als $C_{20}H_8SO_2 + SO_3$ zu denken sei.

Eine Erklärung der Entstehung dieser letzterwähnten beiden Verbindungen der Schwefelsäure ist deshalb noch nicht möglich, da sich neben ihnen noch mehrere andere nicht genauer untersuchte Verbindungen erzeugen.

Zersetzungsproducte des Narcotins durch Schwefelsäure.

Wird Narcotin in verdünnter Schwefelsäure in grossem Ueberschuss erhitzt und allmählig Braunstein zugesetzt, so bildet sich Opiansäure, $C_{20}H_9O_9 + HO$, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, dünne, schmale, farblose Blätter bildet, geruchlos, von schwach bitterlichem Geschmack und schwach saurer Reaction ist, sie schmilzt bei $+ 140^0$, ohne Wasser zu verlieren; an der Luft erhitzt raucht sie und verflüchtigt sich unter Entwicklung eines vanilleartigen Geruchs, löst sich in heissem Wasser in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten erstarrt; bildet mit Basen meist krystallisirbare Salze.

Wird opiansaures Ammoniak unter Umrühren bis einige Grade über $+ 100^0$ erhitzt, so verwandelt sich dieses in Opiammon, $C_{40}H_{19}NO_{16}$: ein blassgelbes Pulver, mikroskopische Krystalle bildend, leicht schmelzbar, bei höherer Temperatur giebt es einen gelben Dampf, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, durch Säuren eben sowohl als durch kaustisches Ammoniak wird es in Opiansäure und Ammoniak zersetzt ($C_{40}H_{19}NO_{16} + 2HO = 2\,C_{20}H_9O_9 + H_3N$).

Wird Opiammon mit Kalilauge erhitzt, so bildet sich neben Opiansäure eine stickstoffhaltige, citronengelbe Säure, *Xanthopensäure*.

Wird Opiansäure in kochendem, schweflige Säure enthaltendem Wasser aufgelöst, so scheidet sich opianschweflige Säure, $C_{20}H_6O_7 + 2\,SO_2$, in Gestalt einer durchsichtigen, krystallinischen Masse ohne Geruch ab.

Wird Schwefelwasserstoff in eine siedend heisse, gesättigte Lösung von Opiansäure geleitet, so scheidet sich beim Erkalten bis auf + 70° Sulfopiansäure, $C_{20} H_9 S_2 O_7 + HO$, als gelbes Pulver ab, welches beim Sieden schmilzt, und beim Erkalten zu einem amorphen, schwefelgelben Körper erstarrt; in Alkohol mit gelber Farbe löslich; die vorher leicht geschmolzene Säure krystallisirt aus der Alkohollösung, die geschmolzene aber nicht.

Die Zusammensetzung dieser Körper liesse sich nach Wöhler vielleicht so betrachten: Opiammon $= NH_4 O . C_{20} H_6 O_7 + HO . C_{20} H_6 O_7$; die Sulfopiansäure $= HO + (C_{20} H_6 O_7 + 2 HS)$, die opianschweflige Säure $= HO + (C_{20} H_6 O_7 + 2 SO_2)$ und die Opiansäure selbst $= HO + (C_{20} H_6 O_7 + 2 HO)$; in den drei letztgenannten Körpern wäre entweder Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure oder Wasser (!) der Paarling der Säure des Opiammons.

Wird Opiansäure mit Bleihyperoxyd gekocht und verdünnte Schwefelsäure tropfenweis zugesetzt, so bildet sich Hemipinsäure, $C_{10} H_4 O_5 + HO$, welche in vierseitigen, farblosen Prismen krystallisirt, von saurem, adstringirendem Geschmacke, verliert unter + 100° 2 At. Krystallwasser; in glänzenden Blättern sublimirbar, schmelzbar, verbrennt mit rusender Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, röthet Lackmus stark; mit Braunstein und Schwefelsäure verwandelt sie sich ganz in Kohlensäure und Wasser.

In der Flüssigkeit, aus welchen sich die Opiansäure bei ihrer Darstellung ausgeschieden hat, ist neben schwefelsaurem Manganoxydul noch schwefelsaures *Cotarnin* enthalten, welches aus der von Mangan befreiten und wieder angesäuerten Flüssigkeit durch Quecksilberchlorid gefällt wird; hiervon getrennt bildet das Cotarnin, $C_{26} H_{13} NO_5$, eine grossstrahlige, tiefgelbe Masse, von bitterm Geschmack, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich; zersetzt sich beim Erhitzen; reagirt schwach alkalisch, vereinigt sich mit Säuren und auch mit Platinchlorid.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf organische Körper.

Die Chlorwasserstoffsäure verhält sich im Allgemeinen gegen organische Substanzen ganz so wie die Schwefelsäure, nur dass ihre Einwirkung im Allgemeinen weit schwächer ist als die der genannten Säure, und auf keine Weise eine Oxy-

dation, wie durch die Sauerstoffsäure, bewerkstelligt werden kann. Viele organische Körper werden auch von Chlorwasserstoffsäure durch den blossen Contact zerlegt, ohne dass gerade eine Verwandtschaftswirkung in die Augen fällt. So werden auch von ihr Stärkmehl, Gummi, Rohrzucker in Krümelzucker verwandelt; Mekonsäure wird von ihr beim Kochen in Komensäure, Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Nur im sehr concentrirten Zustande wirkt die Salzsäure wahrhaft zerstörend auf organische Substanzen; in stickstofffreien Substanzen hängt diese Zersetzung wohl meist von der grossen Verwandtschaft der Salzsäure zum Wasser ab; indessen zeigen sich auch hier bei denselben Körpern, wenn die Chlorwasserstoffsäure von verschiedener Concentration ist, die verschiedenartigsten Zersetzungsproducte; wie diess z. B bei der Einwirkung der Salzsäure auf Rohrzucker beobachtet worden ist. Fälle dieser Art sind aber noch wenig untersucht.

Leichter wird die Erklärung der Wirkungsweise der Salzsäure auf stickstoffhaltige Körper; in diesen Fällen wird immer der Stickstoff zur Ammoniakbildung disponirt, der hierzu gehörige Wasserstoff wird in der Regel nur zum Theil aus der organischen Substanz selbst entlehnt, und zum Theil aus dem Wasser, dessen Sauerstoff sich zugleich mit dem Theile der organischen Substanz, in welchem aller Kohlenstoff enthalten ist, zu einem Oxyde eines einfacheren Radicals, zu einer Säure verbindet; auch wird bei solchen Processen noch Sauerstoff aus der Luft zur Oxydation einzelner Zersetzungsproducte angezogen.

Harnstoff wird durch Salzsäure unter Aufnahme von 2 At. *Wasser* in *Kohlensäure* und *Ammoniak* zerlegt (s. S. 321, Harnstoff); Asparagin in *Asparaginsäure* und *Ammoniak* (s. S. 320, Asparagin). Durch längere Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Protëin bilden sich unter Aufnahme von 4 At. Sauerstoff und 4 At. Wasser 5 At. *Ammoniak* und 1 At. *Huminsäure:* denn $(C_{40}H_{31}N_5O_{12} + 4\,HCl + 4\,HO + 4\,O) = (4\,H_4NCl + H_3N.C_{40}H_{20}O_{20})$.

Zersetzung des Bilins durch Salzsäure.

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder besser noch mit Oxalsäure zerfällt das Bilin oder reine Galle in *Taurin* und sogenannte *Choloïdinsäure*.

Das Taurin, *Gallenasparagin*, welches schwefel-

und stickstoffhaltig ist, kann auch unmittelbar aus der Galle durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten werden, indem man die filtrirte Lösung abdampft, das Kochsalz krystallisiren lässt, und das Taurin durch Alkohol fällt; dieses krystallisirt in farblosen, regelmässig sechsseitigen Prismen, ist hart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt erfrischend, löst sich in $15\frac{1}{2}$ Th. Wasser, sehr wenig in Alkohol, löst sich unzersetzt in Salpetersäure, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, Säuren, Metallsalze, Gerbsäure; zersetzt sich beim Erhitzen.

Choloïdinsäure, welche aus der mit Salzsäure behandelten Galle zu Boden fällt, dann mit Wasser ausgelaugt und durch Aether von Fett befreit wird, ist gelb, geruchlos, von bitterm Geschmacke, pulverisirbar, verwandelt sich in Berührung mit Wasser in eine pflasterähnliche Masse, löst sich aber wenig darin auf; schmilzt über + 100°, löst sich in Alkohol, wenig in Aether, röthet Lackmus, löst sich in Alkalien, aus denen sie durch Säuren gefällt wird.

Die sogenannte *Choloïdinsäure* ist, wie Berzelius zuerst gefunden, nichts als ein Gemeng mehrerer Stoffe; sie enthält nämlich zwei harzähnliche Säuren, welche am besten durch Verdunstung ihrer Ammoniaksalze getrennt werden; das eine Salz scheidet sich in Form einer weissen, seifenartigen Masse ab, das andre bleibt in Lösung und bildet nach dem Verdunsten eine gelbbräunliche, weiche, schmierige Substanz. Das erste Salz, in der wässrigen Lösung mit Salzsäure zersetzt, scheidet die

Cholinsäure in weissen, leichten Flocken ab, welche beim Trocknen eine braune pulverisirbare Masse geben; diese Säure ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich; nur in alkoholischer Lösung verbindet sie sich mit Alkalien; ihr Barytsalz bäckt leicht zusammen. — Aus dem gelbbräunlichen Ammoniaksalze scheidet sich durch Salzsäure die

Fellinsäure in schneeweissen Flocken ab, die beim Trocknen pulverisirbar werden, von bitterm Geschmack, leicht schmelzbar, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether, zersetzt sich beim Erhitzen, entzündet sich und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme. Ihre Alkalisalze schmecken gallenbitter, sind in Wasser und Alkohol löslich; die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind pflasterartig. Bemerkenswerth ist, dass diese Säure sich mit dem Bilin selbst zu einer eigenthümlichen Säure vereinigt, und gewöhnlich schon in der Galle vorkommt.

Bilifellinsäure, *Choleïnsäure, Gallensäure*, kann aus der Galle, die bereits mit Bleizucker gefällt worden ist, durch Bleiessig niedergeschlagen werden; wird das gebildete, pflasterartige Bleisalz durch kohlensaures Natron zersetzt und dem Natronsalze Schwefelsäure zugefügt, so scheidet sich eine gelbliche Masse aus, die durch Aether von Fellinsäure gereinigt wird; die Bilifellinsäure bildet eine zähe Flüssigkeit, von bitterm Geschmack, löst sich leicht in Wasser auf; wird die Säure mit Bleioxyd digerirt, so bildet sich von Neuem bilifellinsaures Bleioxyd, nebenbei bleibt aber etwas Bilin in Lösung.

Kocht man concentrirte Gallenlösung mit gleichen Theilen concentrirter Salzsäure länger als 24 Stunden, so wird fast die ganze Galle in *Taurin* und *Dyslysin* verwandelt.

Dyslysin ist eine harzähnliche, zerreibliche, gelbe Substanz, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether nur wenig löslich, bei + 140° schmelzbar, wird von Kali, Ammoniak, Essigsäure und Salzsäure nicht aufgelöst.

Zersetzungen organischer Körper durch starke Basen.

Ueber die verschiedene Einwirkung der stärkeren Basen und namentlich der Alkalien ist schon (S. 378) im Allgemeinen die Rede gewesen. Einer der einfachsten Zersetzungsprocesse dieser Art scheint die für die Chemie sowohl als für das bürgerliche Leben höchst wichtige *Verseifung der Fette* zu sein.

Verseifung der Fette und ihre Producte.

Kocht man eines der gewöhnlichen Fette oder fetten Oele mit einem ätzenden Alkali, mit dem Hydrat einer alkalischen Erde, mit Talkerdehydrat, Zinkoxyd oder Bleioxyd, so wird das Fett, ohne Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff, in eine oder mehrere *Fettsäuren*, die sich mit der angewendeten Base zu *Seife* verbinden, und einen eigenthümlichen, süssen Stoff, das *Glycerin*, zerlegt. Vergleicht man das Gewicht der entstandenen Zersetzungsproducte mit dem des angewendeten Fettes, so findet man, dass eine Gewichtszunahme stattgefunden hat, die von nichts anderem als einer Aufnahme von Wasser hergeleitet werden kann.

Um sich das Wesen dieses Processes zu erklären, hat man angenommen, dass die Fette den Aethyloxydsalzen ähnliche Verbindungen seien; früher nahm man an, dass das Glycerin = $C_3 H_2 O$ zusammengesetzt sei und als solches die Basis der Fette ausmache; allein die Constitution der Glycerinschwefelsäure beweist, dass das Glycerin = $C_6 H_7 O_5$ sein muss (da nach den bisherigen Erfahrungen Wasseratome nicht mit in den Paarling einzutreten pflegen) und hiernach nicht die Basis der neutralen Fette sein kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass in den Fetten mit der Fettsäure das Oxyd eines Radicals von der Zusammensetzung, die man sonst dem Glycerin zuschrieb, enthalten ist, und dass dieses Oxyd bei seiner Trennung von der Fettsäure, gleich dem Aethyloxyd, wenn es aus seiner Verbindung mit Säuren ausgetrieben wird, Wasser aufnimmt und sich in einem andern Körper verwandelt. Berzelius hat jenes hypothetische Radical *Lipyl* und sein Oxyd *Lipyloxyd*, $C_3 H_2 O$, genannt.

Das Stearin, $C_{74} H_{70} O_7$, dürfte hiernach zusammengesetzt sein aus 1 At. Talgsäure und 2 At. Lipyloxyd = $C_{68} H_{66} O_5 + 2 C_3 H_2 O$.

Dass die Base in den Fetten nicht Glycerin ist, geht auch daraus hervor, dass aus Glycerin und den fetten Säuren zur Zeit noch kein neutrales Fett hat hergestellt werden können. Ob das künstlich aus Glycerin und Buttersäure dargestellte Butyrin mit dem in der Butter enthaltenen gleiche Zusammensetzung hat, ist noch nicht untersucht. Das Destillationsproduct des Glycerins, das dem Lipyloxyd polymere Acroleïn, kann eben so wenig als das Glycerin die Basis der Fette sein, da jenes selbst mit stärkern Säuren sich durchaus nicht verbinden lässt.

Jene Umwandlung der Fette in Säuren und Glycerin kann nicht blos durch die oben angeführten Basen bewerkstelligt werden, sondern auch durch lösliche kohlensaure und borsaure Salze, wenn die Digestion derselben mit den Fetten lange Zeit genug fortgesetzt wird.

Bei den kohlensauren Salzen muss man sich den Process jedoch so denken, dass das kohlensaure Alkali sich zunächst in doppelt kohlensaures Alkali und freies Alkali zerlegt, nur das letztere aber die Verseifung bedingt, bei weiterem Kochen verliert das doppelt kohlensaure Kali das eine Atom Kohlensäure und verwandelt sich in ein einfaches Salz, von welchem das Fett dann wieder auf oben beschriebene Weise zersetzt wird.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak sind nur nach längerer Einwirkung im Stande, Seifen zu bilden.

Ausser den oben erwähnten Körpern, die immer wasserhaltig sein müssen, kennt man keine Base, durch welche Fette verseift werden könnten.

Wie schon (S. 278) erwähnt, sind nicht alle Fette verseifbar; zu solchen gehören ein durch Alkohol aus dem *Senföl* ausziehbares, *krystallinisches Fett*, *Myricin*, *Ambrin*, *Cholesterin* und *Castorin*.

Die meisten verseifbaren Fette liefern bei der Behandlung mit starken Basen Körper, die den Fetten, aus denen sie entsanden sind, höchst ähnliche Eigenschaften zeigen, sich aber von denselben hauptsächlich durch die Fähigkeit unterscheiden, unzersetzt mit Basen Verbindungen einzugehen. In der Regel bilden sich aber mehrere Fettsäuren zugleich; ja einige Fette liefern bei der Verseifung Säuren, die von den Fetten selbst so wie von den vorerwähnten Fettsäuren ganz verschieden sind, und sich besonders durch ihre Flüchtigkeit characterisiren.

Die *nicht flüchtigen Fettsäuren* haben ziemlich dieselben physischen Eigenschaften, wie die Fette selbst; sie sind nämlich farblos, leichter als Wasser, ohne Geschmack und Geruch, machen auf Papier und Zeugen Fettflecke, schmelzen unter 100°, lassen sich nur im luftleeren Raume unverändert überdestilliren, sind in Wasser unlöslich, lösen sich in kochendem Alkohol und scheiden sich beim Erkalten wieder aus, sind leicht löslich in Aether; zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft und lassen sich entzünden: sie röthen Lackmus nur schwach, treiben bei gelindem Erhitzen die Kohlensäure aus deren Salzen aus, vereinigen sich mit den meisten Basen zu unlöslichen Salzen; nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich; diese Säuren haben alle grosse Geneigtheit mit Basen saure Salze zu bilden.

Flüchtige Fettsäuren werden erzeugt bei der Verseifung des *Crotonöls*, *Ricinusöls*, des *Oels aus Sabadillsamen*, der *Butter*, des *Thranfetts*, des *Hammeltalgfetts*; die flüchtigen Fettsäuren sind grösstentheils bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig oder wenigstens sehr leicht schmelzbar, haben einen eigenthümlichen Geruch, schmecken ranzig scharf, machen auf Papier Fettflecke, die bald wieder verschwinden, lassen sich ohne Zersetzung destilliren, lassen sich entzünden und verbrennen mit leuchtender, rusender Flamme, lösen sich leicht in Wasser, in Alkohol, Aether und Oelen in jedem Verhältnisse auf, röthen Lackmus stark, bilden mit Basen meist in Wasser lösliche Salze.

Seife. Unter Seifen versteht man erwähnter Massen Verbindungen der stärkeren Basen mit den durch ihre Vermittlung aus den Fetten gebildeten Fettsäuren; nur die Alkaliseifen sind in Wasser und Alkohol löslich; die übrigen fettsauren Salze sind in diesen Menstruen unauflöslich. Die löslichen Seifen bräunen Curcumäpapier; ihre Consistenz ist sowohl nach der Art des Alkalis als nach der Fettsorte verschieden. Natronseifen sind im Allgemeinen fester, härter und schwerlöslicher als Kaliseifen; dagegen giebt ein Fett eine um so weichere, schmierigere Seife, je reicher es an Elaïn ist. Die aus Fetten und Bleioxyd entstandenen Seifen nennt man *Bleipflaster*.

Man unterscheidet im gewöhnlichen Leben *weiche* oder *grüne Seife* und *harte Seife*. Erstere ist eine Kaliseife, die im Grossen dadurch erhalten wird, dass man Pottasche durch Kalkhydrat kaustisch macht, und die Lauge alsdann mit dem zu verseifenden Fette einkocht. Zur Bereitung der harten Seife wendet man entweder Natron an, oder man setzt der noch in Lösung befindlichen Kaliseife Kochsalz zu, wodurch Chlorkalium und Natronseife gebildet wird.

Die Wirksamkeit der Seife beim Waschen beruht theils darauf, dass die Seifenlösung noch fette Stoffe von den Zeugen in sich aufzunehmen vermag, theils aber auch darauf, dass, indem die Seife sich in ein saures fettsaures Salz und ein freies Alkali verwandelt, das letztere eine Menge Stoffe auflöst und so von anderen Stoffen, denen sie anhängen, trennt. Die Fettsäuren selbst tragen nichts zum Reinigen bei; kohlensaures Alkali ist weniger tauglich zum Waschen, da es nicht so leicht wie das fettsaure Salz freies Alkali abscheidet; freies Alkali würde aber beim Waschen das Zeug selbst leicht angreifen.

Das gewöhnliche *Bleipflaster, Emplastrum diachylon s. lithargyrii simplex*, wird durch Kochen von 5 Th. feingeschlemmter Bleiglätte mit 9 Th. Baumöl und Wasser bereitet; es dient den in der Heilkunde angewendeten Pflastern als Grundlage.

Glycerin. $C_6 H_7 O_5$.

Das Glycerin, *Scheel'sche Süss, Oelzucker, Principium dulce oleorum*, bildet sich, wie erwähnt, bei der Verseifung der meisten Fette, mögen diese flüchtige oder nicht flüchtige Fettsäuren liefern.

Man gewinnt es entweder bei der Bleipflasterbereitung aus der wässrigen Flüssigkeit durch Abdampfen, nachdem man vorher das davon aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt hat, oder durch Sättigen der bei der gewöhnlichen Seifenbildung erhaltenen Mutterlauge mit Schwefelsäure, Versetzen mit kohlensaurem Baryt, Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol.

Es bildet einen farblosen oder schwach gelblich gefärbten Syrup, schmeckt angenehm süss, zieht an der Luft Wasser an, löst sich leicht in Alkohol, ist ohne Reaction, lässt sich im concentrirten Zustande zum Theil unzersetzt destilliren, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, schon beim Abdampfen an der Luft zersetzt es sich; an der Luft erhitzt, lässt es sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme; es ist nicht gährungsfähig, löst Bleioxyd auf und wird durch Salpetersäure nur schwierig in Sauerkleesäure verwandelt.

Mit Schwefelsäure geht es eine eigenthümliche, dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd ähnliche Verbindung ein, die *Glycerinschwefelsäure*, die durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk von überschüssiger Schwefelsäure getrennt wird; aus dem Kalksalze wird diese Säure durch Sauerkleesäure ausgeschieden.

Die Glycerinschwefelsäure, $C_6 H_7 O_5 . 2 S O_3 . HO$, bildet dann eine farblose Flüssigkeit, die beim Verdunsten selbst im luftleeren Raume leicht in Glycerin und Schwefelsäure zersetzt wird; sie schmeckt stark sauer, röthet Lackmus, und bildet mit Basen, selbst mit Kalk und Baryt leicht lösliche Salze; beim Kochen scheiden dieselben leicht Glycerin aus, durch Behandlung mit überschüssiger Basis geschieht diess noch leichter; beim Erhitzen verkohlen die Salze und entwickeln dabei einen höchst unangenehm riechenden, die Augen reizenden Dampf.

Acroleïn. $C_6 H_4 O_2$.

Wird Glycerin mit etwas wasserfreier Phosphorsäure in einem Strome trocknen Kohlensäuregases der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht ein Destillat, welches aus einem dicken Oele, einer darauf schwimmenden sauren Flüssigkeit und dem auf letzterer schwimmenden Acroleïn besteht. Digerirt man das Destillat mit Bleioxyd und destillirt in kohlensäurehaltigem Raume bei + 52°, so erhält man das Acroleïn. Es ist ein ölartiges Liquidum, bricht das Licht stark, von schmerzhaft brennendem Geschmacke, Augen und Respirationsorgane entzündend, bildet in luftfreiem Wasser eine

neutrale Lösung, die an der Luft sogleich sauer wird; Silberoxyd reducirt es augenblicklich, mit Salpetersäure eben so wohl als mit Kali verpufft es.

Acrylsäure, $C_6 H_3 O_3 + HO$, bildet sich durch Oxydation des Acroleïns an der Luft oder durch Silberoxyd; wasserklare Flüssigkeit, Geruch nach brenzlicher Essigsäure, rein saurer Geschmack; mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Essigsäure und Ameisensäure, bildet mit Basen lösliche, krystallisirbare Salze.

Disacron, *Disacryl*, $C_{10} H_7 O_4$, setzt sich allmälig aus Acroleïn, wenn dieses an der Luft steht, ab; es ist idioelectrisch, geschmack- und geruchlos, in allen Menstruen unlöslich.

Nicht flüchtige Fettsäuren.

Talgsäure, *Stearinsäure*, $C_{68} H_{66} O_5 + 2 HO$, wird am besten aus Hammeltalgseife dargestellt; diese löst man nämlich zunächst in 6 Th. warmen Wassers und giesst die Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers; es setzt sich nun allmälig eine perlmutterglänzende Masse von doppelttalgsaurem und margarinsaurem Kali ab; diese beiden Salze werden in der zwanzigfachen Menge heissen Alkohols gelöst; beim Erkalten scheidet sich zuerst das talgsaure Salz ab; dieses wird endlich durch Salzsäure zersetzt, und die frei gewordene Talgsäure durch Umschmelzen mit Wasser von anhängender Salzsäure befreit. Auf einem kürzerem Wege erhält man die Talgsäure, wenn man die durch Schwefelsäure aus einer Hammeltalgseife ausgeschiedenen Fettsäuren mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. auskocht; dieser lässt die Talgsäure rein zurück; durch Auflösen in heissem, absolutem Alkohol wird sie gereinigt.

Die Talgsäure krystallisirt mit 3,4% Wasser verbunden in weissen, glänzenden Nadeln und Blättchen; sie ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 70°, verbrennt wie Wachs, verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, zersetzt in der Wärme kohlensaure Salze. Die talgsauren Alkalien zerlegen sich beim Kochen mit Wasser in doppelt talgsaures Salz, welches sich ausscheidet, und neutrales talgsaures Salz, welches mit freiem Alkali aufgelöst bleibt. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert sie *Margarinsäurehydrat*, eine eigenthümliche, krystallisirbare Substanz, *Margaron* = $C_{33} H_{33} O$, und einen öligen Kohlenwas-

serstoff. Durch Salpetersäure so wie durch Chromsäure und Wasser wird die Stearinsäure verwandelt in

Margarinsäure ($C_{68} H_{66} O_5 + O$) = $2 C_{34} H_{33} O_3 + HO$; findet sich schon gebildet im Leichenfett (s. S. 346), im Blute und in der Rindsgalle; sie entsteht vorzüglich bei der Verseifung des Menschenfetts, Rindstalgs, Hammeltalgs, Schweineschmalzes; wird aber am leichtesten aus Baumölkaliseife dargestellt, aus welcher das ölsaure Kali durch kalten Alkohol ausgezogen wird; das rückständige margarinsaure Kali löst man in kochendem Alkohol und lässt es daraus krystallisiren; es wird dann weiter wie das talgsaure Kali behandelt.

Die Margarinsäure ist der Talgsäure sehr ähnlich; sie unterscheidet sich von derselben nur durch ihre leichtere Schmelzbarkeit (bei 56°) und ihre dichter verwebten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln. Die margarinsauren Salze sind den talgsauren Salzen fast in jeder Hinsicht höchst ähnlich; sie unterscheiden sich von diesen nur durch ihre leichtere Schmelzbarkeit. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich die Margarinsäure nur zum Theil unzersetzt destilliren; immer bildet sie unter Verlust von Kohlensäure zugleich *Margaron* ($C_{34} H_{33} O_3 - CO_2 = C_{33} H_{33} O$); durch Salpetersäure wird die Margarinsäure in Bernsteinsäure und Kohlensäure verwandelt.

Man glaubte früher, dass durch Zersetzung der Margarine mit Schwefelsäure, dieselbe in Glycerinschwefelsäure und Margarinsäure zerlegt würde; das erstere ist allerdings der Fall, allein Fremy hat gezeigt, dass bei diesem Processe sich drei neue Säuren von gleichem Radical bilden, die er *Metamargarinsäure*, *Hydromargarinsäure* und *hydromargaritische* Säure, Berzelius aber *piotinige Säure*, *Unterpiotinsäure* und *Piotinsäure* genannt hat; die erstere besteht nämlich aus $C_{35} H_{35} O_3$, die zweite aus $C_{35} H_{35} O_4$ und die dritte aus $C_{35} H_{35} O_5$.

Oelsäure, *Elaïnsäure*, $C_{44} H_{40} O_4$, findet sich im Leichenfett, im Blute und in der Rindsgalle bereits gebildet vor; sie entsteht bei der Verseifung der meisten Fette, insbesondere der fetten Oele; am besten erhält man daher die Oelsäure durch Ausziehen solcher Oelseifen mit kaltem absolutem Alkohol; in diesem löst sich das ölsaure Kali auf, das margarinsaure und stearinsaure Salz bleibt zurück; nach dem Verdunsten des Alkohols wird das ölsaure Salz durch Salzsäure oder Weinsäure zersetzt.

Durch Verseifung des Leinöls erhält man eine Oelsäure von der Zusammensetzung = $C_{46} H_{38} O_5$.

Durch Verseifung der Butterelaine erhält man nach Entfernung der flüchtigen Fettsäuren eine an der Luft sich sehr schnell unter Sauerstoffabsorption verdickende Oelsäure, die Butterölsäure, $C_{34} H_{30} O_4 + HO$.

Die Oelsäure bildet eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, spec. Gew. = 0,898, schmeckt und riecht etwas ranzig, erstarrt bei 0° zu einer Krystallmasse, röthet Lackmus stark, löst sich in Alkohol von 0,82 in jedem Verhältnisse, zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen in der Wärme; die ölsauren Salze sind weich, schmierig, nicht krystallisirbar.

Die Oelsäure lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern liefert beim Erhitzen Kohle, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffverbindungen und *Fettsäure*.

Fettsäure, $C_{10} H_8 O_3 + HO$, erscheint in perlmutterglänzenden Schuppen, schmilzt bei 101°, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, schmeckt sauer, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lackmus, und bildet der Benzoësäure ähnliche Salze. Diese Säure entsteht nur aus der Oelsäure.

Behandelt man Elaïnsäure mit salpetriger Säure, so entsteht neben einem blutrothen Körper *Elaidinsäure*, $C_{72} H_{66} O_5 + 2 HO$, welche in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisiren, bei + 45° schmilzt, in Alkohol und Aether sich leicht löst, sich nur theilweise unzersetzt destilliren lässt; digerirt man diese Säure mit Kalihydrat, so erhält man eine andere krystallinische Säure, deren Zusammensetzung = $C_{32} H_{30} O_3 + HO$.

Elaïdin, welches aus nicht eintrocknenden fetten Oelen und salpetriger Säure erhalten wird, ist ein Gemeng von elaïdinsaurem und margarinsaurem Glycerin und einer rothen Substanz.

Laurent hat durch Zersetzung der Oelsäure mit Salpetersäure acht Säuren hervorgebracht; 2 At. Oelsäure = $C_{88} H_{40} O_8$ werden dabei zersetzt unter Abgabe von 16 Aequ. Wasserstoff und Aufnahme von 32 At. Sauerstoff in 3 At. *Korksäure* = $C_{24} H_{18} O_9$, 3 At. *Pimelinsäure*, $C_{21} H_{15} O_9$, 3 At. *Lipinsäure* = $C_{15} H_9 O_{12}$, 1 At. *Adipinsäure*, $C_{14} H_9 O_7$ und 1 At. *Azoleinsäure*, $C_{14} H_{13} O_3$.

Die bei diesem Processe, so wie bei der Behandlung von Ricinusöl mit Salpetersäure gebildete Azoleïnsäure und die Oenanthsäure, die sich bei ähnlichen Processen zu bilden pflegt, haben ein ge-

meinschaftliches Radical; *Oenanthsäure* oder *önanthylige Säure* = $C_{14} H_{13} O_2$ und *Oenanthylsäure* oder *Azoleïnsäure* = $C_{14} H_{13} O_3$.

Wie von der Margarine, glaubte man auch früher von der Elaïne, dass sie bei der Behandlung mit Schwefelsäure neben Glycerinschwefelsäure die gewöhnliche Oelsäure liefere, allein Fremy hat auch von dieser dargethan, dass sie zwei ganz andere flüssige Säuren bilde, die einander isomer sind. Fremy nennt dieselben *Hydroleïnsäure* und *Metoleïnsäure*, Berzelius *Lipinsäure* und *Paralipinsäure*; ihre Zusammensetzung ist = $C_{35} H_{32} O_4 + HO$. Unterwirft man diese Säuren der trocknen Destillation, so liefern sie unter Abgabe von 2 At. Kohlenoxyd und 1 At. Kohlensäure zwei polymere Oele ($C_{35} H_{32} O_4 - C_3 O_4 = C_{32} H_{32}$), nämlich *Oleën*, $C_3 H_3$, welches bei 55° siedet, und *Elaën*, $C_4 H_4$, welches erst bei 110° kocht.

Myristinsäure, $C_{28} H_{27} O_3 + HO$, durch Verseifung des festen, in kaltem Alkohol unlöslichen Theils der Muskatbutter erhalten, ist krystallinisch, schneeweiss, in kochendem Alkohol und Aether löslich, wird beim Erhitzen zersetzt.

Laurostearinsäure, *Lorbeertalgsäure*, $C_{24} H_{23} O_3 + HO$, durch Verseifung des festen Theils der Lorbeerbutter erhalten, ist krystallinisch, schmilzt bei + 42°, in starkem Alkohol löslich, so wie in Aether, röthet Lackmus.

Der Lorbeertalg besteht aus $C_{27} H_{25} O_4$.

Kokkeltalgsäure, $C_{35} H_{34} O_3 + HO$, durch Verseifung des festen Fettes der Kokkelskörner erhalten, ist krystallinisch, stark perlmutterglänzend, in schwachem Alkohol beim Erwärmen leicht löslich, reagirt stark sauer.

Der Kokkeltalg besteht aus $C_{38} H_{36} O_4$.

Säuren von Ricinusöl. Durch Verseifung des Ricinusöls und Zersetzung der Seife mittels Salzsäure erhält man drei Säuren.

Ricinustalgsäure, welche in perlmutterglänzenden, weich anzufühlenden Blättchen krystallisirt, bei 130° schmilzt und bei höherer Temperatur sich grösstentheils unzersetzt verflüchtigt; ihre Salze verhalten sich, wie die der voranstehenden Fettsäuren.

Ricinussäure, die eine perlmutterglänzende, krystallinische Masse bildet, bei 22° schmilzt, und bei höherer Temperatur sich überdestilliren lässt.

Ricinusölsäure, die eine gelbe ölartige Flüssigkeit darstellt, bei einigen Graden unter 0° erstarrt, nur schwach riecht, aber sehr scharf schmeckt.

Durch Behandlung des Ricinusöls mit salpetriger Säure wird das *Palmin*, welches weiss, fest ist und bei 66° schmilzt, erhalten; durch Alkalien wird dieses in die krystallisirbare, sauer reagirende *Palminsäure* verwandelt.

Flüchtige Fettsäuren.

Sabadillsäure, *Acide cevadique*, wird durch das Verseifen des Oels aus den Sabadillsamen dargestellt; sie krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, riecht wie ranzige Butter, schmilzt bei 20°.

Crotonsäure, *Acide iatrophique*, wird aus dem Oel der Samen von *Croton Tiglium* durch Verseifen erhalten; sie ist unter 0° fest, verdunstet wenige Grade über dem Frostpunkte, riecht durchdringend scharf, reizt Augen und Nase, schmeckt kratzend scharf, ist sehr giftig.

Baldriansäure, $C_{10}H_9O_3$, wurde früher nur aus dem Oel von *Valeriana officinalis* erhalten; man gewinnt sie jedoch am besten aus der Wurzel jener Pflanze, wenn diese mit Wasser eingeweicht und das Wasser abdestillirt wird; das Destillat sättigt man mit Kalkmilch; wenn die filtrirte Flüssigkeit concentrirt worden ist, versetzt man sie mit Salpetersäure, wodurch sich die Säure in Form eines Oels abscheidet, oder künstlich durch Einwirkung von Platinschwarz und atmosphärischer Luft auf Kartoffelfuselöl; sie ist eine ölartige Flüssigkeit, von reizendem Geruch und scharfsaurem Geschmack, bringt auf der Zunge einen weissen Fleck hervor, macht auf Papier Fettflecke, die beim Erwärmen wieder verschwinden; erstarrt noch nicht bei — 15°, siedet bei + 176°, röthet Lackmus vorübergehend; bildet mit Wasser 2 Hydrate, $\overline{V}\dot{H}$ und $\overline{V}\dot{H}_3$; ihre Salze schmecken zuckersüss, aber zugleich baldrianartig.

Angelicasäure, $C_{38}H_{29}O_9 + HO$; wird das alkoholische Extract der Wurzel von Angelica archangelica concentrirt, so bildet sich auf der Oberfläche der sogenannte Angelicabalsam, welcher mit Kali versetzt, und das Oel davon abdestillirt wird; das in Lösung zurückgebliebene Kalisalz wird durch Schwefelsäure zerlegt und destillirt: farbloses, öl-

artiges Liquidum, erstarrt noch etwas über 0° in gestreiften Prismen, schmeckt beissend sauer, riecht nach Baldriansäure und Essigsäure zugleich, löst sich wenig in Wasser. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, schmecken bitter; die Säure wird daraus schon durch Kohlensäure ausgetrieben.

Delphinsäure, *Phocänsäure*, $C_{10}H_8O_3$, soll in den Beeren von *Viburnum Opulus* vorkommen, bildet sich beim Ranzigwerden so wie beim Verseifen des Phocänins. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die einen ranzigen Geruch und brennend sauren Geschmack hat; auf der Zunge hinterlässt sie einen weissen Fleck; spec. Gew. = 0,932 (bei + 28°), sie gefriert noch nicht bei 9°, siedet über 100°; an der Luft, vorzüglich beim Erwärmen, zersetzt sie sich sehr leicht; sie lässt sich entzünden, und verbrennt wie ätherisches Oel.

Bocksäure, *Hircinsäure*, wird durch Verseifen des Hircins und Zersetzen der Seife mit einer Mineralsäure erhalten; sie bildet eine farblose Flüssigkeit, hat einen Bockgeruch, erstarrt noch nicht bei 0°.

Buttersäure, $C_8H_7O_3 + HO$, findet sich im Harn, im sauren Schweisse, im Magensafte, bildet sich beim Ranzigwerden der Butter, beim Faulen des Faserstoffs, bei einem gewissen Gährungsprocesse des Stärkmehls und des Zuckers, so wie endlich durch Verseifung der Butter. Am einfachsten erhält man sie, wenn man den bei der Gährung gebildeten Buttersauren Kalk (s. oben S. 338) mit Schwefelsäure erhitzt und destillirt. Sie ist eine wasserhelle Flüssigkeit, schmeckt stechend sauer, hintennach süsslich, riecht durchdringend wie ranzige Butter, spec. Gew. = 0,963 (bei 15°), erstarrt noch nicht bei — 20°; durch Vermittlung des bekannten Gemenges condensirter Kohlensäure mit Aether kann sie indessen in grossen, farblosen, durchsichtigen Plättchen erhalten werden; verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei + 164°, verbrennt wie ätherisches Oel.

Wird Buttersäure mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, oder in ein Gemeng beider Salzsäuregas geleitet, so erhält man *buttersaures Glycerin* oder künstliches Butyrin als gelbes, in starkem Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch Kali wieder in Buttersäure und Glycerin zerfällt.

Die Säuren, welche durch Verseifung des Butyrins sich bilden, stehen im Bezug auf ihre atomistische Zusammen-

setzung in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander: *Buttersäure* = $C_8 H_8 O_4$, *Capronsäure* = $C_{12} H_{12} O_4$, *Caprylsäure* = $C_{16} H_{16} O_4$, *Caprinsäure* = $C_{20} H_{20} O_4$, *Vaccinsäure* = $C_{20} H_{20} O_7$. Die Vaccinsäure, welche sonderbarer Weise nur dann zum Vorschein kommt, wenn keine Buttersäure und Capronsäure sich erzeugen, scheint = der Summe dieser beiden Säuren — 1 At. O zu sein ($C_{12} H_{12} O_4 + C_8 H_8 O_4 - O = C_{20} H_{20} O_7$). Diese Säuren werden durch Verseifung der Butter mit Kali, Zerlegung der Seife mit Schwefelsäure, Destillation und Sättigung des Destillats mit Baryt erhalten; die 4 Barytsalze lassen sich durch Krystallisation trennen. Der in Wasser leicht lösliche Theil der Barytsalzmasse besteht aus buttersaurem und capronsaurem Baryt oder nach Umständen blos aus vaccinsaurem. Aus der Lösung dieser Salze schiesst zuerst der caprinsaure und später der buttersaure Baryt an. Die schwer löslichen Barytsalze werden in siedendem Wasser gelöst und noch heiss filtrirt, während des Erkaltens scheiden sich feine Schuppen von caprinsaurem Baryt ab, die Mutterlauge enthält das caprylsaure Salz.

Capronsäure, $C_{12} H_{11} O_3 + HO$, bildet ein dünnflüssiges Liquidum, schmeckt sauer, riecht wie Schweiss, spec. Gew. 0,922 (bei 26°), ist bei — 9° noch flüssig, siedet erst über 100°, ist schwer löslich in Aether; ihr Barytsalz krystallisirt in zolllangen, büschelförmig vereinigten Nadeln und ist wasserfrei und luftbeständig.

Caprylsäure, $C_{16} H_{15} O_3 + HO$, ist bei gewöhnlicher Temperatur schmierig, unter + 10° in Nadeln krystallisirbar, sauer und scharf schmeckend, nach Schweiss riechend, in Wasser schwer löslich. Ihr Barytsalz bildet hellglänzende Schuppen oder weisse Körner, luftbeständig, wasserfrei.

Caprinsäure, $C_{20} H_{19} O_3 + HO$, bildet ein ölartiges Liquidum, riecht wie die vorige Säure, zugleich etwas bockartig, schmeckt brennend sauer, spec. Gew. = 0,91 (bei 18°); erstarrt bei + 15° zu kleinen, farblosen Nadeln, siedet über 100°, sie löst sich am schwersten in Aether und ihr Barytsalz am schwersten in Wasser; letzteres ist wasserfrei und luftbeständig.

Vaccinsäure, $C_{20} H_{18} O_5 + 2 HO$, reducirt Silberoxydsalze, verwandelt sich beim Stehen an der Luft sehr bald in Butter- und Capronsäure; das Barytsalz ist wasserhaltig, verwittert leicht an der Luft und riecht stark nach Butter; sehr

löslich in Wasser, an der Luft verwandelt es sich allmälig in ein Gemeng von butter- und capronsaurem Baryt.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak auf fette Oele bildet sich unter andern Producten Margaramid, $C_{34}H_{33}O_2 + H_2N$: ein weisser in Nadeln oder Warzen krystallisirender Körper, schmilzt bei $+ 60^0$, dem Fett übrigens sehr ähnlich.

Zersetzung der Pflanzenbasen durch Kalihydrat.

Wird Chinin, Cinchonin oder Strychnin mit Kalihydrat, welches bei $+ 100^0$ schmilzt, in einer Retorte erhitzt, so geht in die Vorlage neben Wasser hauptsächlich Chinolin über, $C_{19}H_8N$: dasselbe bildet eine ölartige Flüssigkeit, nach Ignatiusbohnen riechend, von scharfem und bitterm Geschmack, spec. Gew. = 1,084, lässt sich für sich nicht destilliren, wohl aber mit Wasser; in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen; rothes Lackmus färbt es wieder blau, bildet mit Säuren geruchlose krystallisirbare Salze von bitterm Geschmack.

Zersetzung des Protëins durch kaustische Alkalien.

So viel auch organische Substanzen durch ätzende Alkalien zerstört und ihre Producte untersucht worden sind, so giebt es im Ganzen doch nur wenige Fälle, wo die Zersetzung so genau eruirt worden ist, als z. B. die des Protëins durch Mulder.

Kocht man Protëin mit einem Ueberschusse von Kali so lange, bis sich kein *Ammoniak* mehr entwickelt, und sättigt die entstandene, lichtbraune Lösung mit Schwefelsäure, so entwickelt sich viel *Kohlensäure;* erhitzt man darauf diese Flüssigkeit in einer Retorte, so geht viel *Amidsensäure* über. Dampft man die rückständige Flüssigkeit zur Trockenheit ab, und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so bleibt nur schwefelsaures Kali ungelöst; aus der alkoholischen Lösung setzt sich aber zuerst *Leucin* in Krystallen ab; in der alkoholischen Mutterlauge bleiben dann noch zwei Stoffe zurück, das

Erythroprotid, $C_{13}H_8NO_5$, welches sich beim vollkommenen Erkalten der alkoholischen Lösung absetzt: von

rother Farbe, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, und durch Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze fällbar; und das

Protid, $C_{13}H_9NO_4$, welches durch basisch essigsaures Bleioxyd aus seiner Lösung zu fällen ist; dasselbe ist hellgelb, in Wasser und Alkohol leicht löslich, nur durch Bleiessig fällbar.

Das Leucin, $C_{12}H_{12}NO_4$, entsteht auch bei der Behandlung des Fleisches und Leims mit Schwefelsäure und mit Alkalien; es bildet kleine, weisse, zwischen den Zähnen knirschende Krystalle, schmeckt nach Fleischbrühe, schmilzt über 100°, sublimirt sich zum Theil unverändert bei 170°; ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich, wird durch kein Reagens ausser salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt.

Mit Salpetersäure giebt das Leucin eine eigenthümliche Säure, die *Leucinsalpetersäure;* dieselbe ist krystallinisch, giebt mit Basen Salze, die beim Erhitzen verpuffen; ihre Kalk- und Talkerdesalze sind nicht zerfliesslich.

Die Zersetzung des Protëins durch kaustisches Kali ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

2 At. Protëin	$= C_{80}H_{62}N_{10}O_{24}$	nehmen
9 At. Wasser	$= H_9 O_9$	auf
	$C_{80}H_{71}N_{10}O_{33}$	und verwandeln sich in
2 At. Erythroprotid	$= C_{26}H_{16}N_2O_{10}$	
2 At. Protid	$= C_{26}H_{18}N_2O_8$	
2 At. Leucin	$= C_{24}H_{24}N_2O_8$	
4 At. Ammoniak	$= H_{12}N_4$	
1 At. Ameisensäure	$= C_2H O_3$	
2 At. Kohlensäure	$= C_2 O_4$	
	$C_{80}H_{71}N_{10}O_{33}$	

Zersetzung des Leims durch kaustische Alkalien.

Es wird Knochenleim so lange mit Aetzkali gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt; die Flüssigkeit wird dann mit Schwefelsäure neutralisirt und abgedampft, der Rückstand durch Alkohol vom Leucin befreit und das schwefelsaure Kali vom Leimzucker durch Krystallisation getrennt.

Leimzucker, $C_{16}H_{13}N_4O_{11} + 3\,HO$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die zwischen den Zähnen

knirschen und süss schmecken, ist luftbeständig, geruchlos, giebt bei 110° kein Wasser ab; bei 178° schmilzt er und zersetzt sich; von Salzsäure, Salpetersäure, kalter Schwefelsäure und Alkalien wird er unzersetzt aufgelöst; von Metallsalzen und Gerbsäure wird er nicht gefällt; mit Bleioxyd bildet er eine krystallisirbare Verbindung, in welcher 3 At. Wasser durch 4 At. Bleioxyd vertreten sind.

Wird Leimzucker und Salpetersäure gekocht, so schiesst beim Abdampfen *Leimzuckersalpetersäure*, $C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 4 NO_5 + 2 HO + 7$ Aq., in farblosen, streifigen, platt gedrückten Prismen an; sie schmeckt süsslich sauer, löst sich nicht in Alkohol, röthet Lackmus, zersetzt sich beim Erhitzen; ihre Salze verpuffen beim Erhitzen und sind ohne Ausnahme in Wasser löslich.

Zersetzung des Bilins durch fixe Alkalien.

Wird concentrirte Gallenlösung mehrere Tage lang mit verdünnter Kalilauge gekocht und darauf abgedunstet, bis die Seife sich als Klumpen ausscheidet, so bildet sich *Cholsäure;* die Lösung jenes Klumpens in Wasser giebt mit Schwefelsäure einen weissen sehr zähen Niederschlag, der, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Schwefelsäure befreit, allmählig härter und krystallinisch wird. Mit Aether abgewaschen und in Alkohol gelöst erhält man die

Cholsäure, $C_{42} H_{33} O_9$; dieselbe bildet feine seidenglänzende Nadeln, schmeckt süsslich scharf, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, in Aether wenig, schmilzt bei + 130°, röthet Lackmus; zersetzt sich beim Erhitzen, und verbrennt mit leuchtender Flamme; ihre Salze sind meist in Wasser löslich und zeichnen sich durch ihren zuckersüssen Geschmack aus.

Das Bilin zersetzt sich hierbei in Cholsäure, Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelkalium und schwefelsaures Kali.

Zersetzung des Indigblaus durch Aetzkali.

Wird Indigblau bei 150° mit Aetzkalilösung gekocht, so wird das Pulver in eine braunrothe Salzmasse verwandelt, die durch eine Säure zersetzt, eine neue Säure, *Chrysanilsäure*, $C_{28} H_{10} N_2 O_5 + HO$, giebt; sie bildet kermesbraune Flocken, in Wasser wenig löslich, färbt dieses jedoch gelb; in Alkohol löst sie sich mit rothgelber Farbe auf.

Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren färbt sich die Chrysanilsäure blauroth und zerfällt in zwei neue Körper, nämlich einen unlöslichen, blauschwarzen, indifferenten Körper, und eine aufgelöst bleibende Säure:

Anthranilsäure, $C_{14} H_6 N O_3 + HO$: diese ist krystallinisch, farblos, von säuerlichem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich; von heissem Wasser, Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst; bei 135° lässt sie sich unzersetzt sublimiren; über diese Temperatur erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin, $C_{14} H_6 N O_3 + HO = 2 CO_2 +) C_{12} H_7 N$. Vergl. S. 364.

Wortregister.

Abschwefeln 370.
Abtreiben 175. 178.
Acacin 262.
Acetal 426.
Aceton 399.
Acetum Saturni 230.
Acetyl 425.
Acetylchlorid 427.
Acetyloxyd 425.
Acetylsäure 427.
Acetyloxychlorid 427.
Acetylsulphid 427.
Achmit 146.
Acidum sebacicum 354.
Aconitin 257.
Aconitsäure 238. 239.
Acroleïn 462.
Acrylsäure 463.
Adipinsäure 465.
Adipocire 346.
Aedelforsit 115.
Aepfelsäure 239.
Aequivalente 6.
Aerugo 230.
Aethal 278.
Aether 409.
Aetherbildung 421.
Aetherin 424.
Aetherol 424.
Aetheroxalsäure 419.
Aetheroxamid 420.
Aetherphosphorsäure 418.
Aethersäure 427.
Aetherschwefelsäure 417.
Aethertraubensäure 421.
Aetherunterschwefelsäure 423.
Aetherweinsäure 421.
Aethionsäure 423.
Aethiops mineralis 173.
Aethyl 408.
Aethylbromür 412.
Aethylchlorür 411.
Aethylcyanür 413.
Aethyljodür 412.
Aethyloxyd 409.
—— lecanorsaures 241.
Aethyloxydsalze 410 ff.
—— neutrale 410. 414.
—— saure 411. 417.
Aethylsulphid 413.
Aethylsulphhydrat 412.
Aethylsulphür 412.

Aetzammoniak 104.
Affinität 2.
Agalmatolith 123.
Alabaster 113.
Alantstärkmehl 264.
Alaun 122.
Alaunerde 120.
—— essigsaure 229.
—— kieselsaure 123.
—— phosphorsaure 123.
—— salpetersaure 122.
—— schwefelsaure 122.
Alaunerdesalze 120.
Alaunstein 122.
Albit 123.
Albumin 267.
Aldehyd 425.
Aldehydharz 426.
Aldehydsäure 426.
Alembrothsalz 172.
Algarothpulver 200.
Alkalien 89. 92.
Alkalimetalle 89. 92.
Alkaloide 251. 353.
Alkanna 304.
Alkargen 402.
Alkarsin 401.
Alkohol 333.
—— aceti 228.
Alkoholate 334.
Allantoin 323.
Allantoinsäure 323.
Allizarin 302.
Allotropie 3.
Alloxan 443.
Alloxansäure 444.
Alloxanthin 446.
Allyloxyd 288.
Alumen ustum 123.
Aluminit 122.
Aluminium 120.
Amalgam 179.
Amalgame 87. 174.
Amalgamationsverfahren 176.
Amarerythrin 306.
Ambrafett 279.
Ambrasäure 279.
Ambrin 279.
Ameisenäther 416.
Ameisensäure 230.
Ametalle 22 ff.
Amid 107.
Ammelid 398.
Ammelin 398.
Ammoniak 104.
—— bernsteinsaures 247.
—— essigsaures 229.
—— kohlensaures 106.
—— phosphorsaures 107.
—— purpursaures 447.
—— sauerkleesaures 233.
—— weinsaures 236.
Ammoniaksalze 104.
Ammoniakgummi 297.
Ammonium 103.
—— pyroleosum 106.
—— salpetersaures 106.
—— salpetrigsaures 106.
—— schwefelsaures 107.
Amphodelit 115.
Amphoter 32.
Amygdalin 321.
Amyl 429.
Amyloid 265.
Amylon 263.
Analcim 124.
Analyse organische 222.
Anatas 207.
Andalusit 123.
Anebensäure 445.
Anemonin 315.
Angelicasäure 467.
Anglarit 144.
Anhydrit 113.
Anilin 258. 364.
Animeharz 295.

Anisöl 284.
Anisol 285. 449.
Anissäure 448.
Anthosiderit 145.
Anthracit 349.
Anthranilsäure 473.
Antigorit 119.
Antimon 196.
Antimonasche 199.
Antimonchlorür 199.
Antimonium crudum 197. 200.
—— diaphoreticum 204.
—— sulphur. aurant. 202.
Antimonleber 202.
Antimonnickel 203.
Antimonoxyd 197.
—— weinsaures 236.
Antimonoxychlorür 200.
Antimonoxysulphür 201.
Antimonsaffran 201.
Antimonsäure 198.
Antimonsilber 203.
Antimonsulphid 202.
Antimonsulphür 200.
Antimonwasserstoff 199.
Antiseptica 340.
Antrimolith 115.
Apatelit 144.
Apatit 114.
Apfelsinenöl 281.
Aphrodit 119.
Appert's Methode 286.
Arcanum duplicatum 100.
Argentan 167.
Argent haché 167.
Aricin 255.
Arquerit 179.
Arragonit 112.
Arsen 61.
Arsenantimon 203.
Arsenblüthe 63.
Arseneisen 143.
Arsenkies 143.
Arsenkobalt 148.
Arsenkupfer 167.
Arsenmetalle 86.
Arsennickel 148.
Arsenoxyde 62.
Arsensäure 65.
Arsensuboxyd 62.
Arsenwasserstoff 67.
Asa foetida 297.
Asbest 119.
Asbolin 372.
Asparagin 320.
Asphalt 296.
Assamar 366.
Atacamit 165.
Athamantin 320.
Atmosphäre 39.
Atom 9.
Atomgewicht 6. 9. 10.
Atropin 258.
Augenschwarz 315.
Augit 114.
Aurichalcit 167.
Auripigment 69.
Aurum mosaicum 195.
Aurum muriaticum natronatum 190.
Aurum musivum 195.
Aussaigern 88.
Ausscheidungspunkte 88.
Axinit 73.
Azobenzid 403.
Azoleinsäure 465.
Azolitmin 311.
Backkohle 350.
Baldrianöl 281.
Baldriansäure 467.
Balsam 291.
Bandeisen 136.
Barsowit 115.
Baryt 108.
—— essigsaurer 229.
—— kohlensaurer 112.

Baryt salpetersaurer 111.
—— schwefelsaurer 113.
Barytsalze 109.
Baryum 108.
Baryumhyperoxyd 109.
Base 31.
Basen organische 251.
Bassorin 262.
Batrachit 114.
Beitzen 302.
Benzamid 405.
Benzidam 364.
Benzil 406.
Benzilsäure 406.
Benzin 403.
Benzoë 295.
Benzoëäther 416.
Benzoësäure 247.
Benzoin 406.
Benzol 403.
Benzon 404.
Benzonitril 403.
Benzoyl 404.
Benzoylwasserstoff 404.
—— ameisensaurer 405.
—— benzoësaurer 405.
Bergholz 119.
Bergkrystall 71.
Bergtalg 350.
Bergtheer 296.
Berlinerblau 388.
Bernstein 295.
Bernsteinäther 417.
Bernsteinkampher 296. 365.
Bernsteinkolophonium 296.
Bernsteinöl 365.
Bernsteinsäure 246.
Bersteinschwefelsäure 247.
Bernsteinspiritus 296.
Berthierit 202.
Beryll 125.
Beryllerde 124.
Berzelit 135.
Bezoare 244. 249.
Bibergeilfett 279.
Bichlorindin 438.
Bichlorisatin 438.
Bichlorisatyd 438.
Bier 332.
Bilin 250.
Bilifellinsäure 458.
Biliverdin 314.
Bindestoff 272.
Binitrobenzoën 356.
Binitrotoluid 356.
Birkenöl 364.
Bisuccinamid 247.
Bittererde 116.
Bittererdesalze 116.
Bittermandelöl 286.
Bittersalz 118.
Bitterspath 117.
Blasengrün 310.
Blasenoxyd 324.
Blättererz 204.
Blattgrün 310.
Blaueisenerz 144.
Blauholz 304.
Blau sächsisches 313.
Blausäure 384.
Blei 155.
Bleiessig 229.
Bleiglätte 156.
Bleiglanz 158.
Bleigummi 121.
Bleihornerz 158.
Bleihyperoxyd 157.
Bleihypoxyd 156.
Bleioxyd 156.
—— antimonsaures 204.
—— chromsaures 216.
—— essigsaures 229.
—— kohlensaures 158.
—— phosphorsaures 159.
—— salpetersaures 158.
—— schwefelsaures 159.

Bleioxydsalze 156.
Bleipflaster 461.
Bleisesquioxyd 157.
Bleispath 158.
Bleiweiss 158.
Bleizucker 229.
Blende 83.
Blicksilber 175.
Blutlaugensalz gelbes 390.
—— rothes 392.
Blutroth 307.
Bocksäure 468.
Bol 123. 145.
Bor 70.
Boracit 119.
Borax 102.
Borfluorkalium 95.
Borfluorwasserstoff 72.
Borsäure 70.
Borstickstoff 73.
Botryolith 73.
Boulangerit 202.
Bournonit 202.
Brandharz 354. 359.
Brandöl 354. 358.
Brandsäure 354.
Brandsilber 175.
Branntwein 333.
Brasilein 305.
Brasilienholz 305.
Brasilin 305.
Braunbleierz 159.
Brauneisenerz 139.
Braunit 132.
Braunkohle 349.
Braunstein 132.
Brechweinstein 236.
Brennstahl 141.
Brenzäpfelsäure 239.
Brenzcatechusäure 245.
Brenzcitronensäure 238.
Brenzgallussäure 244.
Brenzmekonsäure 240.
Brenzsäuren 225. 353.
Brenzschleimsäure 442.
Brenztraubensäure 235.
Brenzweinsäure 235.
Brewsterit 114. 115.
Brochantit 168.
Brom 43.
Bromäthyl 412.
Bromcyan 393.
Brombenzoyl 404.
Bromblei 158.
Bromeisen 142.
Bromkalium 95.
Brommagnesium 117.
Brommetalle 48.
Bromnatrium 95.
Bromsalicyl 408.
Bromquecksilber 172.
Bromsäure 46.
Bromstickstoff 51.
Bromwasserstoffäther 412.
Bromwasserstoffsäure 47.
Bronze 196.
Brookit 206.
Brucin 254.
Brucit 116.
Bucholzit 123.
Buntkupfererz 166.
Bustamit 114.
Butterfett 278.
Butterölsäure 465.
Buttersäure 468.
Buttersäuregährung 337.
Butyrin 278. 468.
Butyrum antimonii 200.
—— stanni 195.
Bytowit 115.
Cacaobutter 276.
Cämentkupfer 163.
Cämentwasser 163.
Cajeputöl 283.
Calcarea chlorinica 113.
—— sulphurato-stibiata 203.

Calcium 108.
Calciumhyperoxyd 110.
Calciumoxychlorid 111.
Calciumoxysulphuret 111.
Caledonit 167.
Calomel 171.
Campechenholz 304.
Campher 289.
Campherschwefelsäure 442.
Camphersäure 442.
Campholen 289.
Campholsäure 289.
Cancrinit 124.
Caoutchin 365.
Caoutchouk 298.
Caoutchouköl 364.
Caprinsäure 469.
Capronsäure 469.
Caprylsäure 469.
Caput mortuum 57.
Caramel 259.
Carbobenzid 404.
Carmin 307.
Carminlack 307.
Carminroth 307.
Carthamin 304.
Carvin 284.
Carvol 284.
Caryophyllin 286.
Casein 269.
Castorin 279.
Catechugerbsäure 245.
Catechusäure 245.
Cedernöl 285.
Cedren 286.
Cedriret 362.
Cellulose 265.
Cementstahl 141.
Cephalot 279.
Cer 130.
Cerainsäure 276.
Cerasin 262.
Cerebrinsäure 279.
Cerebrot 279.
Cerin 276.
Cerit 130.
Ceroxyde 130.
Cerussa 158.
Cetin 278.
Chabasit 115.
Chalilith 115.
Chalkolith 151.
Chamäleon minerale 135.
Chamillenöl 286.
Chamoisit 121.
Chelidonin 257.
Chemie organische 219.
Chiastolith 123.
Chilisalpeter 98.
Chinagerbsäure 244.
Chinaroth 244.
Chinasäure 242.
Chinin 254.
Chinolin 255. 258. 470.
Chinon 242. 430.
Chinovasäure 242.
Chinoyl 242. 430.
Chitin 266.
Chlor 43.
Chloracetylsäure 427.
Chloräther 411. 439.
Chloräthyl 411.
Chloral 427.
Chloraluminium 121.
Chlorammonium 105.
Chloranil 438.
Chloranilammon 439.
Chlorantimon 199.
Chlorbaryum 110.
Chlorbenzin 403.
Chlorbenzoyl 404.
Chlorberyllium 125.
Chlorblei 157.
Chlorcalcium 110.
Chlorcerium 130.
Chlorchrom 215.

Chlorcyan 393.
Chloreisen 141.
Chloressigsäure 440.
Chlorgold 190.
Chloride 48. 82.
Chlorindatmit 437.
Chlorindin 437.
Chlorindopten 436.
—— gechlortes 438.
Chloriridium 186.
Chlorisatyd 437.
Chlorisatin 437.
Chlorit 120.
Chloritspath 121.
Chlorkalium 94.
Chlorkalk 113.
Chlorkadmium 154.
Chlorkobalt 148.
Chlorkohlensäureäther 415.
Chlorkohlenstoff 50.
Chlorkupfer 165.
Chlorlithium 95.
Chlormagnesium 116.
Chlormangan 134.
Chlormetalle 82.
Chlormolybdän 211.
Chlornatrium 94.
Chlornickel 148.
Chlorophäit 145.
Chlorophyll 310.
Chlorosmium 188.
Chloroxalsäure 440.
Chloroxyd 46.
Chlorpalladium 181.
Chlorphosphor 68.
Chlorplatin 183.
Chlorquecksilber 171.
Chlorrhodium 185.
Chlorsäure 46.
Chlorsalicyl 407.
Chlorsaliretin 318.
Chlorschwefel 59.
Chlorsilber 178.
Chlorstickstoff 51.
Chlorstrontium 110.
Chlortantal 209.
Chlortellur 206.
Chlorthorium 128.
Chlortitan 207.
Chloruran 151.
Chlorvanadin 213.
Chlorwasserstoffäther 411.
Chlorwasserstoffsäure 47.
Chlorwismuth 161.
Chlorwolfram 210,
Chloryttrium 127.
Chlorzink 153.
Chlorzinn 194.
Chlorzirkonium 126.
Choleinsäure 458.
Cholepyrrhin 314.
Cholestearin 278.
Cholestearinsäure 278.
Cholinsäure 457.
Choloidinsäure 457.
Cholsäure 472.
Chondrin 434.
Chondrodit 119.
Chrom 213.
Chromalaun 215.
Chromchloride 215.
Chromeisenstein 214.
Chromgelb 216.
Chromocker 213.
Chromoxychlorid 215.
Chromoxyde 213.
—— sauerkleesaure 234.
Chromroth 216.
Chromsäure 214.
Chrysanilsäure 472.
Chrysin 363.
Chrysoberyll 121.
Chrysophansäure 241.
Chrysotil 119.
Cimolit 123.
Cinchonin 255.

Cineres clavellati 97.
Cinnamein 292.
Cinnamol 408.
Cinnamomin 408.
Cinnamyl 408.
Citronenäther 416.
Citronenöl 283.
Citronensäure 237.
Citronyl 283.
Citryl 283.
Cnicin 318.
Coaks 350.
Cochenille 307.
Codein 253.
Coelestin 113.
Coffein 315.
Colchicin 257.
Colcothar 57.
Colla 434.
Colophonium 291.
Columbit 209.
Comptonit 124.
Condurrit 169.
Coniin 258.
Contactwirkung 332.
Copaivabalsam 291.
Copaivabalsamöl 281.
Copal 293.
Coquimbit 144.
Corund 120.
Corydalin 257.
Cotarnin 455.
Cotunnit 157.
Cremor tartari 235.
—— —— solubilis 236.
Crocus antimonii 201.
Crotonöl 275.
Crotonsäure 394.
Cubebin 316.
Cumin 284.
Cuminol 284. 449.
Cuminsäure 449.
Cumidschwefelsäure 284. 449.
Cuprum ammoniatum 168.
Curcuma 309.
Cyamelid 381.
Cyan 379.
Cyanäthyl 413.
Cyanbenzoyl 405.
Cyaneisen 388.
Cyaneisenkalium 390.
Cyangold 388.
Cyanilsäure 396.
Cyanit 123.
Cyankadmium 387.
Cyankalium 386.
Cyanmetalle 384.
Cyannickel 387.
Cyanpalladium 388.
Cyanquecksilber 387.
Cyansäure 380.
Cyansäureäther 417.
Cyansilber 387.
Cyanwasserstoffäther 413.
Cyanwasserstoffsäure 384.
Cyanursäure lösliche 382.
—— unlösliche 381.
Cyanursäureäther 417.
Cyanzink 387.
Cymin 284.
Cystin 324.
Dadyl 282.
Dammar 294.
Dammarsäure 294.
Dammaran 294.
Dammerde 346.
Datholith 72.
Daturin 258.
Davyt 122.
Decken 259.
Delphinin 257.
Delphinsäure 468.
Delvauxit 145.
Dephlogistiren 26.
Dermatin 119.
Desoxydiren 79.

Destillation trockne 351.
Dextrin 433.
Diamant 36.
Diamanten Fahluner 195.
Dianenbaum 179.
Diaspor 120.
Diastase 271. 336.
Didym 129.
Dimorphismus 3.
Dioptas 169.
Diploit 124.
Disacryl 463.
Disthen 123.
Ditetryl 354.
Dithionsäure 56.
Dolomit 118.
Doppelcyanüre 385.
Doppelsalze 31.
Drachenblut 294.
Dracol 449.
Draconöl 284.
Draconyl 355.
Dracyl 355.
Dragonsäure 448.
Dyslysin 458.
Ehlit 169.
Eichengerbsäure 243.
Eisen 135.
Eisenalaun 144.
Eisenapatit 145.
Eisencyanidblausäure 391.
Eisencyanür 388.
Eisencyanürcyanid 388.
Eisencyanürblausäure 389.
Eisenglanz 139.
Eisenhypoxyd 138.
Eisenoxyd 139.
— essigsaures 229.
Eisenoxydsalze 139.
Eisenoxydul 138.
— kohlensaures 143.
— schwefelsaures 144.
— phosphorsaures 144.
Eisenoxydul arsensaures 145.
— kieselsaures 145.
— essigsaures 229.
— milchsaures 231.
Eisenoxydulsalze 138.
Eisensalmiak 142.
Eisensäure 140.
Eisensinter 145.
Eisenspath 143.
Eisensteinmark 145.
Eisensuboxyd 119.
Eisenvitriol 144.
Eiweissstoff 267.
Elaën 466.
Eläopten 281.
Elaidin 275.
Elaidinsäure 275. 465.
Elain 277.
Elainsäure 464.
Elaldehyd 426.
Electrochemie 17. 30.
Eleencephol 279.
Elemente 1.
Elementaranalyse organische 223.
Elemi 294.
Elfenbein gebranntes 370.
Ellagsäure 244.
Emetin 256.
Emulsin 270.
Emulsion 296.
Entomaderm 266.
Epidot 115.
Epistilbit 115.
Equisetsäure 238.
Erbinerde 127.
Erbium 126.
Erden alkalische 90.
— eigentliche 90.
Erdkobalt 148.
Erdpech 296.
Erinit 123. 169.
Erythrin 306.

Erythrolein 310.
Erythrolitmin 311.
Erythroprotid 470.
Erythrylin 306.
Esdragonöl 284.
Essigäther 415.
Essigalkohol 399.
Essigbilder 339.
Essiggeist 228. 399.
Essigmutter 338.
Essignaphtha 415.
Essigsäure 228.
Euchlorine 46.
Euchroit 169.
Euchronsäure 349.
Eudialit 126.
Eudiometer 33.
Eukárit 178.
Euklas 125.
Eugenin 286.
Euphorbium 297.
Eupion 360.
Euxanthinsäure 309.
Euxanthon 309.
Extracte 300.
Extractivstoffe 299.
Extractum Saturni 229.
Färberröthe 302.
Fäulniss 329. 340.
Fahlerze 202.
Fahlunit 120.
Farben adjective 302.
—— substantive 302.
Farbstoffe 301.
—— blaue 310.
—— gelbe 308.
—— grüne 310.
—— rothe 302.
Faserstoff 268.
Faulbrüchig 137.
Fayalit 145.
Federalaun 122.
Federerz 202.
Federharz 298.
Feldspath 123.
Fellinsäure 457.
Fenchelöl 284.
Fernambukholz 305.
Fette 273. 354.
Fettsäure 465.
Fettsäuren 460.
Fettwachs 346.
Fergusonit 209.
Ferment 330.
Ferridcyanwasserstoffsäure 391.
Ferrocyan 392.
Ferrocyanwasserstoffsäure 389.
Feuer 27.
Fibrin 268.
Fibroin 266.
Fichtenharz 291. 293.
Firniss 274.
Flamme 371.
Flavean 396.
Flechtenstärkmehl 264.
Flintglas 103.
Flossen 136.
Fluor 51.
Fluoraluminium 121.
Fluorbor 72.
Fluorcalcium 111.
Fluorcer 130.
Fluoride 51.
Fluorkalium 95.
Fluorkiesel 72.
Fluorlithium 95.
Fluormetalle 51.
Fluornatrium 95.
Fluorwasserstoffsäure 51.
Fluorzirkoniumkalium 126.
Flussmittel 80.
Flusssäure 51.
Flussspath 101.
Formacethylol 430.

Formal 430.
Formyl 429.
Formylsäure 230. 430.
Franklinit 132.
Fraueneis 113.
Frischprocess 136.
Frischstahl 141.
Fruchtmark 246.
Fruchtzucker 260.
Fumarsäure 239.
Fuselöl 334.
Gadolinit 127.
Gährung 328.
—— buttersaure 337.
—— geistige 329.
—— milchsaure 335.
—— saure 338.
—— schleimige 335.
—— weinige 329.
Gährungspilz 330.
Gänze 136.
Gahnit 121.
Gahrkupfer 163.
Gahrmachen 163.
Galbanum 297.
Galipot 291.
Gallenasparagin 456.
Gallenfarbstoff 314.
Gallenfett 278.
Gallensäure 250. 458.
Gallenzucker 261.
Gallerte 434.
Gallertsäure 245.
Gallussäure 243.
Galmei 154. 155.
Gas ölbildendes 38.
Gattiren 136.
Gaultheriaöl 284.
Gaultheriasäure 285.
Gaultherylón 284.
Gaultherin 321.
Gaylussit 112.
Gehlenit 115.
Geinsäure 347.
Gelbbleierz 210.
Gelbeisenerz 144.
Gelbeisenstein 135.
Gelberde 145.
Gelbholz 308.
Geokrokonit 202.
Gerbsäuren 243.
Gerstenzucker 259.
Gewürznelkenöl 286.
Gibbsit 120.
Giftkies 143.
Giftmehl 63.
Glättgasse 175.
Glanzkobalt 148.
Glas 102.
Glauberit 100. 113.
Glaubersalz 100.
Glaukolith 123.
Globuli martiales 236.
Globulin 269.
Glockenspeise 196.
Glottolith 115.
Glutin 270. 436.
—— chlorigsaures 436.
Glycerin 273. 461.
Glycerinschwefelsäure 462.
Glycinerde 124.
Glycirrhizin 261.
Gmelinit 115.
Gold 189.
Goldamalgam 191.
Goldoxyde 190.
Goldpurpur 191.
Granat 72.
Graphit 36.
Graumanganerz 132.
Grauspiessglanzerz 200.
Greenockit 154.
Groroilit 133.
Gros' Basis 183.
Grün Braunschweiger 168.
—— Bremer 168.

Grünbleierz 159.
Grüneisenstein 145.
Grün Scheele'sches 169.
Grünspahn 230.
Gruppen der Elemente 22 ff.
Guajakharz 294.
Guaranin 315.
Gummi 261.
Gummigut 297.
Gummilack 293.
Gummiresina 296.
Gummispeck 298.
Gusseisen 136.
Gussstahl 141.
Gypsspath 113.
Haarsalz 122.
Hämatein 305.
Hämatin 307.
— chlorigsaures 436.
Halhydratwasser 34.
Hämatoxylin 305.
Haidingrit 114.
Hammeltalgfett 278.
Hammerschlag 139.
Hanföl 275.
Harmalin 257.
Harmotom 114.
Harnbenzoësäure 248.
Harnoxyd 322.
Harnsäure 249.
Harnstoff 321.
Harringtonit 115.
Harze 289.
— flüssige 291.
— harte 293.
Harznaphtha 355.
Harzthran 355.
Hatchetin 350.
Hausmannit 132.
Hedyphan 159.
Hefe 330.
Helvin 135.
Hemipinsäure 455.
Hepar sulphuris volatile 105.
Hetepozit 145.
Heteroklin 135.
Heteromorph 3.
Heterosit 145.
Heulandit 115.
Hevein 365.
Hippursäure 248.
Hircin 278.
Hircinsäure 468.
Hirnfette 279.
Hirschhornöl 365.
Hirschhornsalz 106.
Hisingerit 145. 146.
Höllenstein 179.
Holzäther 358.
Holzalkohol 357.
Holz bituminöses 349.
Holzessig 357.
Holzfaserstoff 365.
Holzgeist 357.
Holzsäure 357.
Holzspiritus 357.
Honigstein 348.
Honigsteinsäure 348.
Hornbleierz 157.
Hornsubstanz 272.
Humin 347.
Huminsäure 347.
Humus 346.
Humussäure 346.
Huraulit 145.
Hüttenrauch 63.
Hyacinth 125.
Hydrargyrum muriaticum corrosivum 171.
— — — mite 171.
Hydrate 34.
Hydrarsin 402.
Hydrochinon 430.
Hydroboracit 119.
Hydromagnesit 117.
Hydrophit 119.

Hydromargarinsäure 464.
Hydrorrhodeoretin 295,
Hydroselensäure 58.
Hydrothionsäure 58.
Hydroxalsäure 441.
Hyoscyamin 258.
Hyperoxyde 26.
Hypoxyde 26.
Jalappenharz 295.
Jamesonit 202.
Japonsäure 245.
Jaune indien 308.
Javellische Lauge 99.
Idrialin 350.
Idryl 350.
Jervin 256.
Imperatorin 316.
Indenoxyd 314.
Indenoxydul 312.
Indianit 115.
Indigblau 312.
Indigbraun 311.
Indigblauschwefelsäure 313.
Indigleim 311.
Indigo 311.
—— reducirter 313.
Indigpurpur 313.
Indigroth 312.
Indigsäure 449.
Indigsalpetersäure 449.
Indigschwefelsäure 313.
Inulin 264.
Iod 43.
Iodäthyl 412.
Iodcyan 393.
Iodbenzoyl 404.
Iodblei 158.
Iodeisen 142.
Iodkalium 95.
Iodkupfer 165.
Iodmetalle 48.
Iodnatrium 95.
Iodquecksilber 172.
Iodsäure 46.
Iodsalicyl 408.
Iodsilber 178.
Iodwasserstoffsäure 47.
Iodzink 154.
Johannit 151.
Iridium 185.
Iridiumchloride 186.
Iridiumoxyde 185.
Isäthionsäure 423.
Isatenoxyd 314.
Isatenoxydul 313.
Isatin 314.
Isatyd 314.
Isomerie 3. 8. 10.
Isomorphismus 17.
Isopyr 145.
Judenpech 296.
Junckerit 143.
Kadmium 151.
Kadmiumcyanid 387.
Kadmiumhypoxyd 151.
Kadmiumoxyd 153.
—— kohlensaures 154.
—— schwefelsaures 155.
Käsestoff 269.
Kakodyl 401.
Kakodyloxyd 401.
Kakodylsäure 402.
Kakoxen 123.
Kalait 123.
Kali 93.
—— antimonsaures 203.
—— chlorsaures 99.
—— chromsaures 216.
—— cyansaures 381.
—— essigsaures 228.
—— iodsaures 99.
—— kieselsaures 102.
—— kohlensaures 97.
—— —— Aethyloxyd 415.
—— mangansaures 135.
—— phosphorsaures 101.

Kali salpetersaures 98.
—— sauerkleesaures 233.
—— schwefelsaures 100.
—— überchlorsaures 99.
—— übermangansaures 135.
—— unterchlorigsaures 99.
—— weinsaures 235.
Kalischwefelleber 96.
Kalium 92.
Kaliumamid 107.
Kaliumeisencyanid 392.
Kaliumcyanid 386.
Kaliumeisencyanür 390.
Kalk 108.
—— arsensaurer 114.
—— essigsaurer 229.
—— kohlensaurer 112.
—— phosphorsaurer 113.
—— salpetersaurer 112.
—— schwefelsaurer 113.
—— unterchlorigsaurer 112.
Kalkharmotom 115.
Kalksalze 109.
Kalkspath 112.
Kalkstein 112.
Kalktrisilicat 114.
Kaltbrüchig 137.
Kanonenmetall 196.
Kaolin 123.
Kapelle 178.
Kapnomor 362.
Karpholit 145.
Katzenaugenharz 294.
Keratin 272.
Kermes 200.
Kerolith 119.
Kienstock 175.
Kienöl 364.
Kienrus 372.
Kiese 83.
Kiesel 70.
Kieselfluorkalium 95.
Kieselfluorwasserstoff 72.
Kieselmalachit 169.
Kieselsäure 71.
Kieselstickstoff 73.
Kieselwismuth 162.
Kinogerbsäure 245.
Kleber 270.
Kleister 263.
Knallgold 191.
Knallplatin 183.
Knallsäure 382.
Knallsilber 180.
Knebelit 145.
Knoblauchöl 288.
Knochenleim 434.
Knorpelleim 434.
Kobalt 146.
Kobaltbeschlag 149.
Kobaltblüthe 149.
Kobaltglanz 148.
Kobalthyperoxyd 148.
Kobaltkies 148.
Kobaltoxyd 146.
—— arsenigsaures 149.
—— arsensaures 149.
—— kohlensaures 149.
Kobaltsesquioxyd 147.
Kobaltschwärze 148.
Kobaltspeise 148.
Kobaltvitriol 149.
Kobellit 202.
Körper organische 219.
Körnerlack 293.
Kohle 35. 366.
Kohlenchloride 50.
Kohlenlösche 368.
Kohlenschwefelwasserstoffsäure 59.
Kohlenstickstoffsäure 450.
Kohlenoxyd 36.
Kohlensäure 37.
Kohlensäureäther 414.
Kohlenstoff 35.
Kohlenstoffeisen 140.

Kohlenstoffmetalle 81.
Kohlenstoffsilber 177.
Kohlenwasserstoff 37.
Kokkelttalgsäure 466.
Kollyrit 123.
Komensäure 240.
Korksäure 442.
Korkstoff 266.
Kornöl 334.
Kraft katalytische 339.
Krapp 302.
Krappbraun 304.
Krappgelb 303.
Krapporange 303.
Krapppurpur 303.
Krapproth 303.
Kreatin 322.
Kreide 112.
Kreosot 360.
Krokodylit 145.
Krokonsäure 399.
Krümelzucker 259.
Kryolith 122.
Krystallin 364.
Krystallglas 103.
Kümmelöl 284.
Küpe, warme und kalte 313.
Kupelliren 178.
Kupfer 162.
Kupferantimonglanz 202.
Kupferglanz 166.
Kupferglimmer 169.
Kupferhyperoxyd 165.
Kupferindig 166.
Kupferkies 165.
Kupfermanganerz 132.
Kupfernickel 148.
Kupferoxyd 164.
—— arsenigsaures 169.
—— essigsaures 230.
—— kieselsaures 169.
—— kohlensaures 167.
—— phosphorsaures 169.
Kupferoxyd salpetersaures 168.
—— schwefelsaures 168.
Kupferoxydul 164.
Kupfersäure 165.
Kupferschaum 169.
Kupferschwärze 164.
Kupferseleniuret 166.
Kupferstein 163.
Kupferwismutherz 166.
Kyanol 364.
Labrador 123.
Lackmus 310.
Lackstoff 294.
Lampensäure 427.
Lanarkit 159.
Lanthan 129.
Lasurerz 167.
Laumontit 115.
Laurostearinsäure 466.
Lavendelöl 285.
Leadhillit 159.
Leberkies 143.
Lecanorsäure 241.
Ledererit 115.
Legirungen 87.
Legumin 270.
Lehuntit 115.
Leim 434.
—— chlorigsaurer 436.
Leimzucker 471.
Leinöl 275.
Leonhardit 115.
Lepidomelan 146.
Leucin 470.
Leucit 124.
Leukolin 258. 364.
Libethenit 169.
Lichenin 264.
Lievrit 146.
Lignin 265.
Lignite 349.
Limon 319.
Linsenerz 169.

Lipinsäure 465.
Lipyl 459.
Liquor C. C. succinatus 247.
—— fumans Boylii 105.
—— Mindereri 229.
—— Silicum 102.
—— stibii muriatici 200.
Lithargyrum 156.
Lithion 93.
—— kohlensaures 97.
—— phosphorsaures 101.
—— schwefelsaures 100.
Lithium 92.
Lithofellinsäure 249.
Löffelkrautöl 281.
Löthen 75.
Lorbeeröl 276.
Lorbeertalgsäure 466.
Luft atmosphärische 39.
Lustgas 40.
Luteolin 308.
Magisterium Bismuthi 162.
Magnesia 116.
—— alba 117.
—— usta 116.
Magnesit 117.
Magnesium 115.
Magneteisenstein 139.
Magnetkies 143.
Malachit 168.
Maleinsäure 239.
Mandelöl 276.
Mandelsäure 405.
Mangan 131.
Manganalaun 134.
Manganglanz 134.
Manganhyperoxyd 132.
Manganit 132.
Mangankiesel 135.
Manganoxyd 132.
—— schwefelsaures 134.
Manganaluminat 133.
Manganoxydul 131.
Manganoxydul kohlensaures 134.
——schwefelsaures 134.
Mangansäure 133.
Manganspath 134.
Mannazucker 260.
Mannit 260.
Margaramid 470.
Margarin 277.
Margarinsäure 464.
Margaron 464.
Markfaserstoff 246.
Marmor 112.
Mastix 294.
Meccabalsam 291.
Meerrettigöl 288.
Meerschaum 119.
Meiler 368.
Mejonit 115.
Mekonin 317.
Mekonsäure 240.
Melam 397.
Melamin 397.
Melanchroit 216.
Melasse 258.
Mellithsäure 348.
Mellan 396.
Mellankalium 397.
Mellanwasserstoff 396.
Mendiffit 158.
Menispermin 257.
Mennige 157.
Mercaptan 412.
Mercurius dulcis 171.
—— präcipitatus albus 172.
—— —— ruber 170.
—— sublimatus corrosivus 171.
—— solubilis Hahnemanni 174.
Mergel 118.
Mesit 357.
Mesithyl 400.
Mesoxalsäure 444.
Messing 167.

Metaceton 400.
Metacinnamein 292.
Metagallussäure 244.
Metaldehyd 426.
Metalepsie 375.
Metalle 74.
—— dehnbare 75.
—— edle 92.
—— electronegative 92.
—— flüchtige 75.
—— leichte 89.
—— magnetische 76.
—— schwere 91.
—— unedle 91.
Metalloide 22 ff.
Metalloxyde 79.
Metamargarinsäure 464.
Metamer 11.
Metapectinsäure 246.
Metaphosphorsäure 66.
Metamilchsäure 232.
Methyl 427.
Methyloxyd 358. 428.
—— indigsaures 285.
—— salicylsaures 284.
Miargyrit 202.
Michaëlit 71.
Milchgährung 335.
Milchsäfte der Pflanzen 296.
Milchsäure 231.
Milchsäuregährung 335.
Milchzucker 260.
Milchzuckersäure 441.
Miloschin 215.
Mineralgrün 168.
Mischungsgewicht 6.
Moderstoff 346.
Mohnöl 275.
Mohnsäure 240.
Molybdän 210.
Molybdänglanz 212.
Molybdänocker 211.
Molybdänoxyde 210.
Molybdänsäure 211.
Monazit 128.
Monradit 119.
Mordans 302.
Morphium 253.
Moschus 365.
Mucin 271.
Mullicit 144.
Murexan 448.
Murexid 447.
Musivgold 195.
Muskatbutter 276.
Muskatnussöl 286.
Mykomelinsäure 444.
Myricin 276.
Myristicin 286.
Myristinsäure 466.
Myroxylinsäure 292.
Myrrhe 297.
Mysorin 168.
Nadelerz 162.
Naphtha 288.
Naphthalin 363.
Naphthen 410. 414.
Narcein 316.
Narkotin 253.
Natrium 92.
Natrolith 124.
Natron 93.
Natronammoniak phosphorsaures 107.
Natron antimonsaures 204.
—— borsaures 102.
—— chlorsaures 99.
—— essigsaures 229.
—— iodsaures 99.
—— kieselsaures 103.
—— kohlensaures 97.
—— phosphorsaures 101.
—— salpetersaures 98.
—— schwefelsaures 100.
—— weinsaures 236.
Natronspodumen 123.

Nelkenöl 286.
Nemalit 119.
Nephelin 124.
Nephrit 119.
Neusilber 167.
Nichtmetalle 22.
Nickel 146.
Nickelblüthe 149.
Nickelglanz 148.
Nickelhyperoxyd 148.
Nickelkupfer 167.
Nickelocker 149.
Nickeloxyd 146.
Nickelsesquioxyd 147.
Nickelwismuthglanz 148.
Nickelspiessglanzerz 148.
Nicotin 257.
Niederschlagsarbeit 155.
Niobium 207.
Niobsäure 208.
Nitrobenzid 403.
Nitrocalcit 112.
Nitrodracyl 355.
Nitroschwefelsäure 59.
Nitrotoluid 356.
Nitrum cubicum 98.
Nitrum flammans 106.
—— prismaticum 98.
Nontronit 145.
Nussierit 159.
Oelbildendes Gas 38.
Oele ätherische 280.
—— eintrocknende 274.
—— fette 274.
—— flüchtige 280.
Oelphosphorsäure 279.
Oelsäure 464.
Oelstoff 277.
Oelzucker 461.
Oenanthsäure 334.
Oenanthsäureäther 334.
Oenol 400.
Oenyl 400.
Okenit 115.
Olein 277.
Oleinsäure 465.
Oleum animale äthereum 365.
—— —— Dippelii 365.
—— —— empyreumaticum 365.
—— cornu cervi foetidum 365.
—— Cumini 283.
—— macidis 286.
—— Neroli 285.
—— siticum 334.
—— Spiraeae Ulmariae 287.
—— succini 365.
—— vini 424.
Olibanum 297.
Olivenit 169.
Olivenöl 276.
Olivin 119. 318.
Operment 69.
Opermentküpe 313.
Opiammon 454.
Opiansäure 454.
Opium 253.
Opobalsamum 291.
Orcein 320.
Orcin 306. 319.
Oreoselon 320.
Orgelpfeifenmetall 195.
Orleans 309.
Orseille 306.
Orthit 130.
Osmazom 300.
Osmium 187.
Osmiumchloride 188.
Osmiumoxyde 188.
Oxalacichlorid 427. 440.
Oxaläther 416.
Oxalsäure 232.
Oxalursäure 445.
Oxalyl 398.
Oxamethan 420.
Oxamid 108. 234.

Oxaminsäure 234.
Oxychloride 82.
Oxydationsmethoden 76.
Oxydationsstufen 26.
Oxyde 26.
Oxyde der Metalle 76 ff.
Oxysulphuride 83.
Oxydule 26.
Oxyprotein 271.
Ozokerit 350.
Ozon 32.
Paarling 376.
Packfong 167.
Palladium 180.
Palmin 467.
Palmöl 276.
Parabansäure 444.
Paracyan 380.
Paracyansäure 383.
Paraffin 359.
Paralipinsäure 466.
Paramaleinsäure 239.
Pararhodeoretin 295.
Paramid 348.
Paranaphthalin 363.
Paraphosphorsäure 66.
Paridin 316.
Pariserblau 388.
Pechblende 151.
Pectin 245.
Pectinsäure 245.
Pektolith 115.
Pennin 120.
Pepsin 271.
Periklas 116.
Perubalsam 291.
Peruvin 292.
Petalit 124.
Petroleum 288.
Peucedanin 316.
Peucyl 282.
Pflanzenbasen 251. 353.
Pflanzenfette 274.
Pflanzengallert 245.
Pflanzenleim 270.
Pflanzenschleim 262.
Pharmakolith 114.
Phenakit 125.
Phenyloxyd 295. 359.
Phenicinsalpetersäure 359.
Phillipsit 113.
Phlogistiren 26.
Phlogiston 26.
Phloretin 319.
Phlorrhizein 319.
Phlorrhizin 318.
Phocänin 278.
Phocänsäure 468.
Pholerit 123.
Phosgengas 50.
Phosphor 61.
Phosphorchloride 68.
Phosphoreisen 142.
Phosphorhydrür 67.
Phosphorit 114.
Phosphorkupfer 166.
Phosphormetalle 86.
Phosphorochalcit 169.
Phosphoroxyd 62.
Phosphorsäure 65.
Phosphorstickstoff 68.
Phosphorsulphide 68.
Phosphorwasserstoff 66.
Phytocolla 270.
Picamar 361.
Pigmente 301.
Pikromyl 407.
Pimelinsäure 465.
Pikrinsalpetersäure 450.
Pikromel 261.
Pikropharmakolith 114.
Pikrophyll 119.
Pikrosmin 119.
Pinguit 146.
Pinschbeck 167.
Piotinsäure 464.

Piperin 316.
Pittakal 362.
Plagionit 202.
Plakotin 149.
Platin 181.
Platinmohr 182.
Platinsalmiak 183.
Platinschwamm 182.
Platinschwarz 182.
Pleonast 121.
Plinthit 145.
Plumbocalcit 158.
Pollenin 266.
Polybasit 202.
Polyhalith 118.
Polymer 8.
Polymorph 3.
Pomeranzenblüthöl 285.
Poonalith 115.
Populin 318.
Pottasche 97.
Präcipitat rother 170.
—— weisser 172.
Prehnit 115.
Proportionen chemische 4. 6.
Protëin 266.
Protëinbisulphid 272.
Protëindeutoxyd 271.
Protëinhyperoxyd 272.
Protëintritoxyd 272.
Protid 471.
Protonitrobenzoën 356.
Prussin 392.
Pseudoäpfelsäure 441.
Pseudoerythrin 241.
Pteleyl 400.
Pulvis Algarothi 200.
—— Marcasittae 162.
Purpursäure 448.
Purpurschwefelsäure 313.
Purree 308.
Pyin 272.
Pyknit 122.
Pyrin 363.
Pyrogallussäure 244.
Pyrochlor 128.
Pyrolusit 132.
Pyromekonsäure 240.
Pyrophosphorsäure 66.
Pyrosklerit 215.
Pyrosmalith 145.
Pyrrhol 363.
Quandel 368.
Quartation 175.
Quarz 71.
Quecksilber 169.
Quecksilberamid 108.
Quecksilberbromid 172.
Quecksilberbromür 172.
Quecksilberchlorid 171.
Quecksilberchlorür 171.
Quecksilbercyanid 387.
Quecksilberhornerz 171.
Quecksilberiodid 173.
Quecksilberiodür 172.
Quecksilbermercaptid 247.
Quecksilberoxyclorid 172.
Quecksilberoxyd 170.
—— salpetersaures 174.
—— schwefelsaures 174.
Quecksilberoxydul 170.
Quecksilberoxydul chromsaures 217.
—— knallsaures 383.
—— salpetersaures 174.
Quecksilbersulphid 173.
Quellsäure 347.
Quellsatzsäure 347.
Quercitron 308.
Radical anorganisches 30.
—— organische 222. 325. 373.
Raffinatschmelzen 376.
Raseneisenstein 135.
Rauschgelb 69.
Razoumoffskit 123.
Realgar 69.

Reaumursches Glas 103.
Reduction 79.
Reihe electrochemische 20.
Reiset's Basis 183.
Regulus 80.
Resinein 355.
Resinon 355.
Retinalith 119.
Retinit 348.
Retinol 355.
Retisterin 355.
Rhodalith 145.
Rhodan 393.
Rhodeoretin 295.
Rhodeoretinol 295.
Rhodizinsäure 399.
Rhodium 184.
Ricinusöl 275.
Ricinusölsäure 467.
Ricinussäure 466.
Ricinustalgsäure 466.
Ripidolith 119.
Rösten 85. 351.
Rohbrüchig 137.
Roheisen 136. 140.
Rohkupfer 163.
Rohrzucker 258.
Rohschwefel 52.
Rohstahl 141.
Rohzucker 259.
Rosenöl 285.
Rosettekupfer 163.
Rothbleierz gewöhnliches 216.
—— von Ximapan 212.
Rothbrüchig 137.
Rotheisenstein 135.
Rothgültigerz dunkles 202.
—— lichtes 178.
Rothkupfererz 164.
Rothspiessglanzerz 201.
Rubean 395.
Rubin 120.
Rubinsäure 245.
Rüböl 276.
Rufin 319.
Rufinschwefelsäure 318. 319.
Rus 372.
Ruthenium 187.
Rutil 206.
Ryakolith 124.
Sabadillin 256.
Sabadillsäure 467.
Saccharum Saturni 229.
Säuerlinge 37.
Safflor 304.
Saffran 309.
Saftgrün 310.
Saigergasse 175.
Sal acetosellae 233.
—— amarus 118.
—— Cornu Cervi 106.
—— fusibilis urirae 107.
Salicin 317.
Salicyl 407.
Salicylamid 285.
Salicylsäure 407.
Salicylwasserstoffsäure 407.
Saligenin 317.
Saliretin 318.
Salmiak 105.
Sal mikrokosmicus 107.
—— mirabilis Glauberi 100.
Salpeter 98.
Salpeteräther 414.
Salpetergas 40.
Salpetersäure 41.
—— rauchende 43.
—— salpetrige 43.
Sal polychrestus Glaseri 100.
—— —— Seignette 236.
—— tartari 97.
Salze 31 ff. 225 ff.
—— basische 31.
—— neutrale 31. 225 ff.
—— saure 31.
Salzäther 411.

Salzsäure 47.
Salztheorie 225 ff.
Sandarach 294.
Sandelholz 305.
Sandkohle 350.
Saphir 120.
Saphirin 121.
Sassolin 70.
Sättigungscapacität 8.
Säure 31.
— acetylige 427.
— antimonige 199.
— arsenige 63.
— chlorige 45.
— dithionige 53.
— dreibasische 226.
— erythrische 443.
— gepaarte 376.
— harnige 322.
— hydrothionige 58.
— önanthylige 334.
— organische 225.
— pektinige 245.
— phosphatige 63.
— phosphorige 63.
— piotinige 464.
— protëinchlorige 435.
— salicylige 407.
— salpetrige 40.
— schweflige 54.
— sebacische 467.
— selenige 54.
— tellurige 205.
— unteracetylige 425.
— unterchlorige 45.
— untercyanige 383.
— unterphosphorige 63.
— untersalpetrige 40. 43.
— unterschweflige 53.
— zweibasische 226.
Sauerkleesäure 232.
Sauerkleesalz 233.
Sauerstoff 25.
Sauerstoffäther schwerer 425.
— leichter 426.
Scammonium 298.
Scheel 209.
Scheelbleispath 209.
Scheele'sches Grün 169.
— Süss 461.
Scheelit 209.
Scheererit 350.
Schellack 293.
Scheidung in die Quart 189.
Schiesspulver 98. 369.
Schilfglaserz 202.
Schillerspath 119.
Schlacke 80.
Schleim 272.
Schleimharze 296.
Schleimsäure 441.
Schleimzucker 260.
Schlippe'sches Salz 203.
Schmelzpunkte der Metalle 74.
Schnellessigfabrikation 339.
Schnellloth 195.
Schrifterz 204.
Schwaden feurige 37.
Schwammsubstanz 266.
Schwammzucker 260.
Schwarzkohle 349.
Schwarzkupfer 162.
Schwefel 52.
Schwefelalkohol 59.
Schwefelaluminium 122.
Schwefelallyl 288.
Schwefeläthyl 412.
Schwefelammonium 105.
Schwefelantimon 200.
Schwefelarsen 69.
Schwefelbaryum 111.
Schwefelbenzoyl 404.
Schwefelblausäure 393.
Schwefelblei 158.
Schwefelblumen 52.
Schwefelcalcium 111.

Schwefelchloride 59.
Schwefelcyan 393.
Schwefelcyankalium 394.
Schwefelcyanwasserstoff 393.
Schwefeleisen 142.
Schwefelkadmium 154.
Schwefelkalium 96.
Schwefelkies 143.
Schwefelkobalt 148.
Schwefelkohlenstoff 59.
Schwefelkupfer 166.
Schwefelleber 84. 96.
Schwefelmagnesium 117.
Schwefelmangan 134.
Schwefelmetalle 58. 83.
Schwefelmilch 52.
Schwefelnatrium 97.
Schwefelnickel 148.
Schwefelphosphor 68.
Schwefelquecksilber 173.
Schwefelsäure 56.
Schwefelsalze 84.
Schwefelsilber 178.
Schwefelstickstoff 61.
Schwefelwasserstoff 58.
Schwefelwasserstoffäther 412.
Schwefelwasserstoffammoniak 105.
Schwefelwismuth 162.
Schwefelzink 154.
Schwefelzinn 195.
Schweissen 75.
Schwerbleierz 157.
Schwerspath 113.
Seife 461.
Seifenstein 119.
Seignettesalz 236.
Selen 52.
Selenäthyl 413.
Selenblei 158.
Selenkobaltbleierz 158.
Selenkupfer 166.
Selenkupferblei 166.
Selenkupfermetalle 166.
Selenmetalle 86.
Selenoxyd 54.
Selenquecksilber 174.
Selensäure 56.
Selensilber 178.
Selenwasserstoff 58.
Senföl 287.
Serpentin 119.
Sideroschisolith 145.
Silber 175.
Silberamalgam 179.
Silberblick 175.
Silbercyanid 387.
Silberglanz 178.
Silberglaserz 178.
Silberhornerz 178.
Silberhyperoxyd 177.
Silberkupfererz 178.
Silberoxyd 177.
Silberoxyd-Ammoniak 180.
— chromsaures 217.
— knallsaures 383.
— kohlensaures 179.
— salpetersaures 179.
— schwefelsaures 179.
Silberoxydul 177.
Silicate 72.
Silicium 70.
Sinamin 258. 287.
Sinapolin 258. 287.
Sinterkohle 350.
Skapolith 115.
Skolezit 115.
Skorilith 115.
Skorodit 145.
Smalte 149.
Smaragd 125.
Soda 97.
Sodalith 124.
Solanin 256.
Sordawalit 118.
Spadait 119.

Spaniolitmin 311.
Spargelstein 114.
Spatheisenstein 143.
Speckstein 119.
Speerkies 143.
Speichelstoff 300.
Speisskobalt 148.
Sperma ceti 278.
Sphärosiderit 135.
Sphärostilbit 115.
Sphen 206.
Spiegeleisen 141.
Spiegelmetall 196.
Spiessglanz 196.
Spiessglanzasche 199.
Spiessglanzglas 201.
Spiessglanzleber 202.
Spiessglanzocker 199.
Spiessglanzsafran 201.
Spinell 121.
Spiräaöl 287.
Spiritus acetico-aethereus 416.
—— anodynus vegetabilis 416.
—— Beguini 105.
—— fumans Libavii 195.
—— nitrico aethereus 414.
—— nitri dulcis 414.
—— salis ammoniaci caustici 104.
—— vini rectificatus 333.
Spirylwasserstoff 407.
Spodumen 123.
Spratzen 177.
Sprödglaserz 202.
Spur 175.
Stabeisen 136.
Stärkmehl 262.
Stärkmehlgummi 433.
Stahl 141.
Stangenschwefel 52.
Stanniol 192.
Stearin 278.
Stearinsäure 463.
Stearoconnot 279.
Stearopten 281.
Steinkohlen 349.
Steinkohlentheer 363.
Steinkohlentheeröl 365.
Steinöl 288.
Steinsalz 94.
Sternbergit 178.
Stickstoff 39.
Stickstoffkupfer 165.
Stickstoffmetalle 82.
Stickstoffoxyde 40.
Stickstoffquecksilber 171.
Stickstoffsulphid 61.
Stilbit 115.
Stilpnomelan 145.
Stinkasant 297.
Stöchiometrie 8.
Stocklack 293.
Storax 292.
Strontian 108.
—— kohlensaurer 112.
—— salpetersaurer 112.
Strontianit 112.
Strontiansalze 109.
Strontium 108.
Strontiumhyperoxyd 110.
Strychnin 254.
Stupp 350.
Styracin 292.
Styrol 292.
Sublimat ätzender 171.
Suboxyde 26.
Substitutionstheorie 375.
Succinamid 247.
Succinschwefelsäure 247.
Succinum 295.
Sulfopiansäure 455.
Sulphhydrate 59.
Sulphobenzid 403.
Sulphocarbonate 59.
Sulphochlorisatin 438.
Sulphur antimonii auratum 202.

Sulphide 84.
Sulphuride 83.
Sumpfluft 37.
Superoxyde 26.
Synaptas 270.
Tabaköl 275.
Tafellack 293.
Tafelspath 114.
Talg 273.
Talgsäure 463.
Talgstoff 278.
Talkerde 116.
—— borsaure 119.
—— essigsaure 229.
—— kohlensaure 117.
—— phosphorsaure 118.
—— salpetersaure 117.
—— schwefelsaure 118.
Talksteinmark 123.
Tantal 207.
Tantalit 209.
Tantalsäure 208.
Tartarus ammoniatus 236.
—— boraxatus 236.
—— crudus 235.
—— emeticus 236.
—— martialis 236.
—— natronatus 236.
—— solubilis 235.
—— stibiatus 236.
—— tartarisatus 235.
—— vitriolatus 100.
Tartralsäure 234.
Tartrelsäure 234.
Tartrylsäure 234.
Taurin 456.
Telerythrin 306.
Tellersilber 176.
Tellur 204.
Telluräthyl 413.
Tellurbleierz 204.
Telluroxyd 205.
Tellursäure 205.
Tellursilbererz 204.
Tellurwasserstoff 206.
Tellurwismuth 204.
Tennantit 166.
Tenorit 164.
Terbinerde 127.
Terbium 126.
Terra foliata tartari 228.
—— —— —— crystall. 229.
—— japonica 244.
—— ponderosa salita 110.
Terpenthin 291.
Terpenthinöl 282.
Terpenthinölhydrat 283.
Terpenthinsäure 283. 443.
Testheerd 175.
Tetrathionsäure 54.
Theer 358.
Theein 315.
Theobromin 316.
Theorie antiphlogistische 27 ff.
—— atomistische 10 ff.
—— electro-chemische 17 ff. 30 ff.
—— organischer Säuren 225.
—— phlogistische 26.
Thialöl 413.
Thierfaserstoff 268.
Thierfette 276.
Thierschleim 272.
Thionursäure 445.
Thiosinamin 258. 287.
Thon 124.
Thonerde 120.
Thorerde 128
Thorit 128.
Thorium 128.
Thranfett 278.
Tinkal 70. 102.
Tischlerleim 434.
Titan 207.
Titaneisen 207.
Titanit 207.

Titansäure 207.
Tollkirschöl 275.
Tolen 292.
Tolubalsam 292.
Toluin 356.
Toluidin 356.
Tomback 167.
Topas 121.
Traubensäure 237.
Traubenzucker 259.
Traulith 145.
Triaden 22.
Trichloranilin 437.
Triphyllin 145.
Triplit 145.
Trithionsäure 54.
Triyl 354.
Trombolith 169.
Tronasalz 97.
Troostit 135.
Tropfstein 112.
Türkis 123.
Tungstein 209.
Turnbull's Blau 389.
Turpethum minerale 175.
—— nitricum 174.
Tusche chinesische 372.
Typen 375.
Ueberchlorsäure 47.
Ueberchromsäure 214.
Ueberiodsäure 47.
Uebermangansäure 133.
Ueberpectinsäure 246.
Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure 395.
Ulmin 347.
Ulminsäure 347.
Umbra 349.
Unterpiotinsäure 464.
Untersalpetersäure 43.
Unterschwefelsäure 56.
—— geschwefelte 54.
Uramil 446.
Uramilsäure 446.
Uran 149.
Uranglimmer 151.
Uranit 151.
Uranocker 150.
Uranoxyde 150.
Uranpecherz 151.
Uransäure 150.
Uren 396.
Urethan 415.
Urilsäure 443.
Urinküpe 313.
Usninsäure 241.
Vaccinsäure 469.
Vanadin 212.
Vanadinit 212.
Vauquelinit 216.
Veratrin 256.
Verbrennung 26 ff. 30.
—— unvollkommne 370.
Verbrennungsunterhalter 30.
Verbrennliche Körper 30.
Vercoaken 370.
Verkohlen 368. 370.
Vermoderung 329. 340.
Verseifung 273. 458.
Verschlacken 80.
Verwandtschaft 2.
Verwesung 329. 340.
Vibrionen 343.
Villarsit 119.
Vitellin 272.
Vitriol blauer 168.
Vitriolbleierz 159.
Vitriol grüner 144.
Vitriolküpe 313.
Vitriolocker 144.
Vitriolöl 56.
Vitriol weisser 155.
Vivianit 144.
Volzit 154.
Volumentheorie 12 ff. 34.
Wacholderbeeröl 283.

Wachs 276.
Wärmecapacität 15. 28.
Wärme specifische 15. 28.
Wagnerit 119.
Wahlverwandtschaft 2.
Wallnussöl 275.
Wallrathfett 278.
Wasser 33.
Wasserblei 210.
Wasserglas 103.
Wasserstoff 33.
Wasserstoffbicarburet 38.
Wasserstoffcarburet 38.
Wasserstoffeisencyanid 391.
Wasserstoffeisencyanür 389.
Wasserstoffhyperoxyd 35.
Wasserstoffmetalle 81.
Wasserstoffsubcarburet 37.
Wau 308.
Wavellit 123.
Wehrlit 146.
Weichharze 290.
Weihrauch 297.
Wein 332.
Weingeist 333.
Weinöl 424.
Weinölkampfer 425.
Weinoxalsäure 419.
Weinphosphorsäure 418.
Weinsäure 234.
Weinsäuren 417.
Weinschwefelsäure 417.
Weinstein 235.
Weissbleierz 158.
Weissgültigerz 202.
Weisskupfer 167.
Weissspiessglanzerz 197.
Weisstellurerz 204.
Welter's Bitter 450.
Wetter böse 37.
—— schlagende 37.
Wilhelmit 155.
Wismuth 160.
Wismuthglanz 162.
Wismuthnickelglanz 148.
Wismuthocker 160.
Wismuthoxychlorid 162.
Wismuthoxyde 160.
Wismuthsäure 161.
Wismuthsalze 160.
Wismuthsulphuret 162.
Witherit 112.
Wörthit 123.
Wolchonskoit 215.
Wolfram 209.
Wollastonit 114.
Würfelerz 145.
Würfelsalpeter 98.
Wurzelsüss 261.
Xanthan 395.
Xanthin 322. 304.
Xanthogensäure 420.
Xanthopensäure 454.
Xanthoprotëinsäure 450.
Xanthoxyd 304.
Xyloidin 264.
Yttererde 126.
Yttrocerit 130.
Yttrotantalit 209.
Zeagonit 115.
Zellstoff 264.
Ziegensäure 469.
Zimmtöl 287.
Zimmtsäure 408.
Zink 151.
Zinkbleispath 158.
Zinkblende 154.
Zinkblüthe 154.
Zinkenit 202.
Zinkhyperoxyd 153.
Zinkhypoxyd 152.
Zinkkupfer 167.
Zinkoxyd 152.
—— kieselsaures 155.
—— kohlensaures 154.
—— schwefelsaures 155.

Zinkspath 154.
Zinkcyanid 387.
Zinkvitriol 155.
Zinn 192.
Zinnchloride 194.
Zinnkies 192.
Zinnoxyde 192.
Zinnober 173.
Zinnsäure 193.
Zinnstein 193.
Zirkon 125.
Zirkonerde 125.
Zucker 258.
Zuckersäure 441.
Zünder 30.

