

Erste Abtheilung.

Allgemeine Lehren der Physik und Chemie.

Begriff und Arten der Materie.

Das, was sich unseren Sinnen als Erscheinung der Aussenwelt darstellt, den Raum erfüllt und in demselben thätig ist, wird Materie genannt; sie unterscheidet sich, je nachdem sie raumerfüllend ist, in irdische Materie, indem wir diese nur für unseren Planeten kennen, und, wenn sie nur im Raum thätig ist, in ätherische Materie, welche dem Universum anzugehören scheint. Da wir in ersterer die Eigenschaft der Schwere, d. h. das Bestreben, nach dem Mittelpunkt der Erde hin zu drücken, kennen, so nennen wir sie auch die wägbare oder ponderable Materie, während die letztere wegen ihrer Eigenschaft, dem Himmelsraume zuzuströmen oder sich in das Universum zu verbreiten, also keinen Druck auf unseren Planeten auszuüben, die unwägbare oder imponderable Materie genannt wird.

Die allgemeinen Eigenschaften der irdischen Materie.

Physik.

Die irdische Materie hat das Bestreben, sich anzuziehen und abzustossen, ist also mit anziehenden und abstossenden Kräften begabt. Die anziehenden Kräfte geben sich kund durch die Erscheinung der Schwere, d. h. durch das Anziehen aus der Ferne, durch die Cohäsion, Adhäsion und Capillarität, oder in den Erscheinungen bei der Nebeneinanderlagerung, und durch chemische Affinität, oder durch die Erscheinungen der chemischen Durchdringung zum einen neuen Ganzen. Die abstossenden Kräfte äussern sich in der Erscheinung der Raumerfüllung, d. h. durch die

Eigenschaft, bei unveränderten Raumverhältnissen undurchdringlich und tastbar zu sein, und in der chemischen Abstossung, d. h. in der Erscheinung, durch irgend einen Einfluss in zwei oder mehrere mit neuen Eigenschaften versehene Materien geschieden zu werden.

Durch die verschiedenartige Thätigkeit der anziehenden und abstossenden Kräfte wird also die Verschiedenartigkeit der irdischen Materie bedingt. Als Endpunkte der Verschiedenartigkeit der irdischen Materie kennen wir bis jetzt einige sechzig, nemlich die später aufgeführten chemischen Elemente oder Grundstoffe, die weiter zu zerlegen, d. h. Körper von verschiedenartigen Eigenschaften zu geben, noch nicht gelungen ist.

Von der Schwere der Körper.

Jede irdische Materie drückt auf ihre Unterlage und äussert das Bestreben, sich nach dem Mittelpunkt der Erde hin zu bewegen. Diese Eigenschaft der irdischen Materie heisst die Schwere und sie ist Ursache des Fallens der Körper durch minder dichte und bewegliche Materie, durch luftförmige und tropfbarflüssige Stoffe; die Grösse des Druckes, welche ein Körper, getrieben durch die Schwere seiner materiellen Theile, auf seine Unterlage ausübt, heisst das Gewicht. Es ist demnach die Schwere eines Körpers das Bestreben eines jeden kleinsten Theilchens desselben zu fallen und das Gewicht die Summe der fallenden Bestrebungen aller Theile eines Körpers und letzteres steht mit seiner Masse, d. h. mit der Quantität aller Theile eines Körpers jedesmal im geraden Verhältniss.

Das Gewicht eines Körpers wird durch Auflegen oder Anhängen desselben an das Ende eines Hebels durch die Kraft, wie weit er denselben niederdrücken kann, oder durch Vergleichung mit anderen Körpern an einem gleicharmigen Hebel ermittelt. Diese Hebelvorrichtung heisst im Allgemeinen die Wage (im Besonderen, wenn sie das Gewicht nur durch die Kraft, mit welchem der Hebel niedergedrückt wird, angiebt, die Schnellwage), und die zur Ausgleichung und Bestimmung der absoluten Quantität einer Materie dienenden Körper werden die Gewichte genannt. Als vergleichender Gewichtseinheit bedient man sich bei wissenschaftlichen Untersuchungen, so wie auch in manchen Ländern im gemeinen Verkehr derjenigen Gewichtsquantität, welche ein kubischer Centimeter Wasser bei seiner grössten Dichtigkeit, bei $+4,5^{\circ}$ C., beträgt und man nennt diese Gewichtsquantität ein Gramm, die 10-, 100-, 1000- oder 10000fache Quantität ein Dekagramm, Hektogramm, Kilogramm oder Myriagramm,

$\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, oder $\frac{1}{1000}$ eines Gramms aber ein Decigramm, Centigramm oder Milligramm und diesen Gewichtsmodus das Decimalgewicht. Im Handelsverkehr bedient man sich meist als Gewichtsmasse des Pfundes, von denen 110, in einigen Ländern und nach neueren allgemeinen Bestimmungen des Handels-, Zoll- und Postvereins nur 100 auf den Centner gehören. Das alte Pfund wird in 32 Loth oder 16 Unzen, das neue Pfund (= $\frac{1}{2}$ Kilogramm) nur in 30 Loth, das alte Loth in 4 Quentchen oder Drachmen, das neue Loth in Bruchtheile nach dem Decimalsystem, nemlich in 10 Quentchen und dieses in 10 Cent oder 100 Korn getheilt. In den meisten Ländern ist von diesem sog. Handels-, Zoll- oder Vereinsgewicht das Medicinalgewicht, dessen sich die Apotheker bei den Gewichtsbestimmungen in den Pharmakopöen und auf Recepten bedienen müssen, verschieden, indem das Pfund nur zu 12 Unzen (= 24 Loth) gültig ist; die Unze zerfällt in 8 Drachmen, die Drachme in 3 Skrupel und der Skrupel in 20 Grane, wonach sich folgende Vergleichung ergibt. Es enthält

	Pfund,	Unzen,	Drachmen,	Skrupel	und	Grane
ein Gran						1
ein Skrupel				1 oder		20
eine Drachme			1 oder	3 oder		60
eine Unze		1 oder	8 oder	24 oder		480 und
ein Pfund	1 oder	12 oder	96 oder	288 oder		5760

Das Medicinalgewicht ist aber in den verschiedenen Ländern nicht gleich schwer, wie folgende Tabelle im Vergleich zum französischen Decimalgewicht anzeigt:

	Gramme sind enthalten in					1Gramm enthält Grane
	1 Pfund	1 Unze	1 Drachm.	1 Skrup.	1 Gran	
in Oestreich	420,009	35,007	4,376	1,459	0,0729	13,714
in Baden . .	357,780	29,815	3,727	1,262	0,0631	16,099
in Baiern . .	360,000	30,000	3,750	1,250	0,0625	16,000
in Preussen .	350,783	29,232	3,654	1,218	0,0604	16,420
in Frankreich	375,000	31,250	3,906	1,302	0,0651	15,360
in Hessen . .	357,664	29,805	3,725	1,241	0,0620	16,116
im Nürnberg.	357,954	29,829	3,728	1,242	0,0621	16,103

Medicinalgewicht (in Russland, der Schweiz und mehreren deutschen Staaten gültig).

Das Decimalgewicht verhält sich in folgenden Zahlen zum österreichischen Medicinalgewicht:

	Gran	Unzen	Drachmen	Gran
1 Milligramm =	0,013714		oder	$\frac{1}{73}$
1 Centigramm =	0,13714		"	$\frac{1}{7}$
1 Decigramm =	1,3714		"	$1\frac{3}{8}$
1 Gramm =	13,714		"	$13\frac{7}{10}$
1 Dekagramm =	137,14		2 und	$17\frac{1}{7}$
1 Hektogramm =	1371,4	2	6 "	$51\frac{2}{5}$
1 Kilogramm =	13714,0	28	4 "	34
1 Myriagramm =	137140,0	285	5 "	40

Die Preuss. Pharmakopöe lässt den Gebrauch von Gemässen gar nicht zu, während die Oestreich. Pharmakopöe ihn für Wasser und höchst rectificirten Weingeist gestattet; ein östreich. Maass Wasser wiegt 40, höchst rectificirter Weingeist 32 Unzen des östreichischen Medicinalgewichtes. Das französische Gemäss ist nach dem Decimalsystem geordnet und ein Liter fasst 1000 Gramm Wasser von + 4° C.; die 10-, 100-, 1000- oder 10000-fache Menge heisst ein Dekaliter, Hektoliter, Kiloliter oder Myrialiter, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ des Liters aber ein Deciliter, Centiliter oder Milliliter. Dieses Decimalgemäss verhält sich zu dem Oestreich. Medicinalgemäss folgender Massen:

	Oestr. Maass	oder	Oestr. Med.-G. Wasser
1 Milliliter =	0,000706		13,714 Grane
1 Centiliter =	0,00706	"	137,14 "
1 Deciliter =	0,0706	"	1371,4 "
1 Liter =	0,706	"	13714,0 "
1 Dekaliter =	7,06	"	137140,0 "
1 Hektoliter =	70,6	"	1371400,0 "
1 Kiloliter =	706,9	"	13714000,0 "
1 Myrialiter =	7069,1	"	137140000,0 "

Die Quantität des Gegendruckes, welche ein Körper erfordert, um auf der Wage ins Gewicht gesetzt zu werden, heisst, wenn das Volumen unberücksichtigt bleibt, das absolute Gewicht desselben, und im Verhältniss zum Volumen des Körpers, d. h. die Verschiedenheit des Gewichtes zweier Körper von gleichem Umfang oder Raum, das specifische Gewicht. Die specifischen Gewichte der Körper von gleichem Raum verhalten sich also wie die Gewichtsmassen dieser Körper, d. h. sie sind um so höher, je grösser die Gewichtsmasse derselben ist. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes fester und tropfbarflüssiger Körper bedient man sich des Wassers, bei der der luftförmigen Körper der atmosphärischen Luft oder, für wissenschaftliche Zwecke, des Wasserstoffgases als Einheit. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Körpers muss für eine gewisse Temperatur gültig sein, welche

gewöhnlich dabei bemerkt ist; für feste und tropfbarflüssige Körper gilt $+ 4^{\circ} \text{C.}$, weil das Wasser dabei die grösste Dichtigkeit hat, bei luftförmigen Körpern aber 0°C. als Normaltemperatur.

In den Officinen und Laboratorien der Pharmaceuten kommt fast nur die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten in Betracht. Man bedient sich hierzu Fläschchen von Glas mit gut eingeschliffenen konischen Glasstöpseln oder aufgeschliffenen Glasplatten von bestimmtem Gewichtsinhalt an Wasser, wenn der Stöpsel oder die Platte so ein- oder aufgesetzt ist, dass nirgends ein Luftbläschen sich zeigt (derartige, bei einer bestimmten Temperatur 1000 Gran Wasser fassende Fläschchen finden sich bei Mechanikern im Handel als sog. Tausendgranflaschen vor, müssen jedoch nachgeprüft werden und haben den Uebelstand, dass die Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, auf dieselbe Temperatur gebracht werden muss, bei welcher der Inhalt des Fläschchens an Wasser ermittelt worden ist).

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit in irgend einem Fläschchen verfährt man auf folgende Weise. Man bringt vorerst die zu untersuchende Flüssigkeit und ausgekochtes, in einem verschlossenen Glas abgekühltes destillirtes Wasser bei mittlerer Stubenwärme auf gleiche Temperatur. Ist dieses geschehen, so wird das auf einer guten Wage abtarirte Probefläschchen mit dem destillirten Wasser so gefüllt, dass keine Bläschen (die man durch Annäherung eines feinen Drahtes oder einer Nadel in die Höhe ziehen kann) darin befindlich sind, und der Stöpsel oder die Platte so ein- oder aufgesetzt, dass der Ueberschuss des Wassers verdrängt wird. Das Fläschchen wird dann mit Vermeidung einer Erwärmung durch die Hand mittels Saugpapier vollständig abgetrocknet und hierauf der Inhalt an Wasser bestimmt und bemerkt. Das Fläschchen wird nun entleert und vollständig ausgetrocknet, was am besten durch lange Streifen von Fliesspapier oder ungestärkter Leinwand geschieht, die man in das Fläschchen hineinbringt und dann umdreht. Endlich wird die auf das specifische Gewicht zu untersuchende Flüssigkeit mit derselben Vorsicht wie das Wasser hineingebracht, das verschlossene oder bedeckte Fläschchen gehörig abgetrocknet und gewogen. Wie sich nun die Gewichtsmasse des Wassers zu der der in Untersuchung genommenen Flüssigkeit verhält, so verhält sich 1,0 (die Wassereinheit) zu deren specifischem Gewicht. Gesetzt, das Probefläschchen fasse 1120 Gran an Wasser, aber 1506 Gran an Kalilauge, so wäre das specifische Gewicht derselben 1,3455, denn

$$1120 : 1506 = 1 : 1,3455 \dots$$

Hätte man Weingeist untersucht und gefunden, dass das Probe-

fläschchen davon 921 Gran fasse, so wäre dessen specifisches Gewicht 0,822, denn

$$1120 : 921 = 1 : 0,822 \dots$$

Arbeitet man mit einem Tausendgranfläschchen, so hat man die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die zu bringen, bei welcher das Probefläschchen eingerichtet worden ist, und dann nur den Inhalt des unter den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln gefüllten Fläschchens an der zu untersuchenden Flüssigkeit in Granen zu bestimmen, um sogleich deren specifisches Gewicht zu ersehen, denn 1000 drückt hier die Einheit aus und die Zahl der Grane, die darüber oder darunter gefunden werden, drücken dann das Verhältniss zu 1000 aus. Die Kalilauge würde zu 1345,5, der Weingeist zu 822 Gran in dem Fläschchen enthalten sein und also die specifischen Gewichte sich wie 1000 : 1345,5 oder 822 verhalten, was sich wie 1 : 1,3455 oder 0,822 verhält.

Das specifische Gewicht der festen Körper wird ebenfalls aus der Gewichts-differenz des zu untersuchenden Körpers und einer gleich grossen Raummenge Wasser ermittelt. Das einfachste und für beliebig grosse Stücke eines Körpers anwendbare Verfahren besteht darin, dass man an der einen Schale einer empfindlichen Wage mittels eines Hakens und eines feinen Platindrahtes, welche zuvor genau abtarirt worden sind, den zu untersuchenden Körper im Freien und nachher etwa 1 Zoll tief in destillirtem Wasser hangend abwägt. Die gefundene Gewichts-differenz verhält sich zu der absoluten Gewichtsmasse des untersuchten Körpers, wie die Wassereinheit zum specifischen Gewicht desselben; angenommen, man hätte ein Stück Platin, das, frei gewogen, 480 Gran schwer ist, im Wasser hängend aber nur $458\frac{1}{4}$ Gran wiegt, so nimmt es also denselben Raum ein wie $21\frac{3}{4}$ Gran Wasser und sein specifisches Gewicht ist demnach 22,069 . . . , denn

$$21,75 : 480 = 1 : 22,069 \dots$$

Diese Methode erfordert aber sehr viel Aufmerksamkeit und wegen des Einhängens des Drahtes in Wasser eine besondere Berechnung dessen specifischen Gewichtes. Man verfährt sicherer, wenn man sich eines Tausendgranfläschchens oder eines gleich eingerichteten anderen, seiner Wassercapacität nach ermittelten Fläschchens bedient; man kann dann den zu untersuchenden Körper in so kleinen Stücken, dass sie in die Flaschenöffnung fallen können, und selbst in pulveriger Beschaffenheit anwenden. Man bestimmt fürerst auf der Wage den Wasserinhalt des Probefläschchens, wägt dann zugleich auf derselben Wagschale den zu untersuchenden Körper, welcher die Temperatur des Wassers selbst haben muss, ab und bringt ihn nun in den kleinen Stücken oder als Pulver mit der Vorsicht in das Wasser des Probefläschchens,

dass durch das herausfliessende Wasser nichts mit herausgerissen wird, rührt langsam mit einem feinen Draht um, damit alle Luftbläschen in die Höhe steigen, was besonders bei pulverigen Körpern sehr zu berücksichtigen ist, setzt den Stöpsel oder die Glasplatte vorsichtig auf, trocknet das Fläschchen aussen vollständig ab und bestimmt nun den Gewichtsverlust des zu untersuchenden Körpers und des Wassers zusammen, worauf man, wie oben, das spezifische Gewicht desselben berechnet; fasst z. B. das Probefläschchen 620 Gran Wasser, beträgt die Masse des zu untersuchenden Körpers 220 Gran und muss man nach der Einbringung desselben in das Probefläschchen zur Herstellung des Gleichgewichts auf der Wage 120 Gran wegnehmen, so ist das spezifische Gewicht des untersuchten Körpers 1,833, denn

$$120 : 220 : 1 = 1,833 \dots$$

Feste Körper, welche leichter als Wasser sind oder sich darin lösen, lassen sich auf diese Weise nicht auf ihr spezifisches Gewicht untersuchen. Man muss dann entweder eine spezifisch sehr leichte oder eine solche Flüssigkeit, welche nicht lösend wirkt, anwenden und aus deren spezifischem Gewichtsverhältniss zu dem des Wassers das spezifische Gewicht des in Untersuchung genommenen Körpers berechnen. Will man z. B. das spezifische Gewicht des Natriums ermitteln, so muss man vorerst das des rectificirten Terpentins bestimmen. In ein Tausendgranfläschchen gehen davon 872 Gran, also ist sein spezifisches Gewicht 0,872; hat man nun 240 Gran Natrium im Freien abgewogen und wiegen dieses und Terpentinöl zusammen im Probefläschchen nur 1105,4 Gran, so sind 6,6 Gran Gewichts Differenz gefunden und das spezifische Gewicht des Natriums wäre, wenn das des Terpentins als Einheit angenommen wird, 0,896, denn

$$233,4 : 240 = 0,872 : 0,896.$$

Soll nun das Verhältniss des spezifischen Gewichtes des Natriums zu dem des Wassers ermittelt werden, so hat man nur noch das so gefundene Verhältniss des Natriums zu dem des Terpentins gleich der Wassereinheit zum gesuchten spezifischen Gewicht des Natriums zu berechnen und wird dieses zu 0,973 finden, denn

$$0,896 : 0,872 = 1 : 0,973 \dots$$

Auf dieselbe Weise verfährt man mit solchen Körpern, die in Wasser löslich sind, indem man irgend eine Flüssigkeit anwendet, die nicht lösend auf den in Untersuchung zu nehmenden Körper wirkt und deren spezifisches Gewicht ermittelt.

Für die Lösungen fester, tropfbarflüssiger oder luftförmiger Stoffe in Wasser hat man besondere Dichtigkeitsmesser, welche Senkwagen oder Aräometer genannt werden. Diese bestehen zwar aus schweren Körpern, sind aber luftdicht hohl bearbeitet

und gewöhnlich von Glas, seltner von Metall verfertigt, und schwimmen in Folge eines am Boden befindlichen Schwerpunktes vertical in Flüssigkeiten, wobei sie je nach der Dichtigkeit derselben mehr oder weniger tief einsinken. Man hat nun derartige Senkswagen entweder einzig und allein auf die Dichtigkeit, d. h. auf das specifische Gewicht der Flüssigkeiten im Allgemeinen construirt und auf den im Innern derselben angebrachten Skalen durch Versuche ermittelte Zahlenausdrücke für das specifische Gewicht angebracht, oder für einzelne Lösungen ganz besondere mit Graden versehene eingerichtet, welche den Procentgehalt anzeigen. Die Grade der verbreitetsten Aräometer stehen bei $+12,5^{\circ}$ C. im folgenden Verhältniss zu dem wirklichen specifischen Gewicht. *)

A. Bei Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind.

Grad- zahl	des Aräometers von			Grad- zahl	des Aräometers von		
	Beaumé	Cartier	Beck		Beaumé	Cartier	Beck
0 =			1,0000	26 =	0,898	0,895	0,8673
1 =			0,9941	27 =	0,892	0,889	0,8629
2 =			0,9883	28 =	0,886	0,883	0,8585
3 =			0,9826	29 =	0,881	0,877	0,8542
4 =			0,9770	30 =	0,875	0,871	0,8500
5 =			0,9714	31 =	0,870	0,865	0,8457
6 =			0,9659	32 =	0,864	0,859	0,8415
7 =			0,9604	33 =	0,859	0,853	0,8374
8 =			0,9550	34 =	0,854	0,848	0,8333
9 =			0,9497	35 =	0,849	0,842	0,8292
10 =	1,000		0,9444	36 =	0,844	0,837	0,8252
11 =	0,993	1,000	0,9392	37 =	0,838	0,831	0,8212
12 =	0,986	0,992	0,9340	38 =	0,833	0,826	0,8173
13 =	0,979	0,985	0,9289	39 =	0,829	0,821	0,8133
14 =	0,972	0,977	0,9239	40 =	0,824	0,815	0,8095
15 =	0,966	0,970	0,9189	41 =	0,819	0,810	0,8061
16 =	0,959	0,962	0,9139	42 =	0,814	0,805	0,8018
17 =	0,952	0,955	0,9090	43 =	0,809	0,800	0,7981
18 =	0,946	0,948	0,9042	44 =	0,804		0,7944
19 =	0,940	0,941	0,8994	45 =	0,800		0,7907
20 =	0,933	0,934	0,8947	46 =	0,796		0,7871
21 =	0,927	0,928	0,8900	47 =	0,791		0,7834
22 =	0,921	0,921	0,8854	48 =	0,787		0,7799
23 =	0,915	0,914	0,8808	49 =	0,782		0,7763
24 =	0,909	0,908	0,8762	50 =	0,778		0,7727
25 =	0,903	0,901	0,8717	51 =	0,773		0,7692

*) Diese Vergleichung ist der Oestreich. Pharmakopöe entnommen.

Grad- des Aräometers von		Grad- des Aräometers von	
zahl	Beaumé	zahl	Beaumé
52 =	0,769	57 =	0,748
53 =	0,765	58 =	0,744
54 =	0,760	59 =	0,739
55 =	0,756	60 =	0,735
56 =	0,752		

B. Bei Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind:

Grad- des Aräometers von		Grad- des Aräometers von		Grad- des Aräometers von	
zahl	Beaumé	zahl	Beaumé	zahl	Beaumé
0 =	1,000	26 =	1,228	52 =	1,591
1 =	1,007	27 =	1,239	53 =	1,609
2 =	1,014	28 =	1,250	54 =	1,628
3 =	1,022	29 =	1,261	55 =	1,647
4 =	1,029	30 =	1,273	56 =	1,667
5 =	1,037	31 =	1,284	57 =	1,687
6 =	1,045	32 =	1,296	58 =	1,707
7 =	1,053	33 =	1,308	59 =	1,729
8 =	1,061	34 =	1,320	60 =	1,750
9 =	1,069	35 =	1,333	61 =	1,772
10 =	1,077	36 =	1,346	62 =	1,795
11 =	1,085	37 =	1,359	63 =	1,818
12 =	1,094	38 =	1,373	64 =	1,842
13 =	1,103	39 =	1,386	65 =	1,867
14 =	1,111	40 =	1,400	66 =	1,892
15 =	1,120	41 =	1,414	67 =	1,918
16 =	1,129	42 =	1,429	68 =	1,945
17 =	1,138	43 =	1,443	69 =	1,972
18 =	1,148	44 =	1,458	70 =	2,000
19 =	1,157	45 =	1,474	71 =	
20 =	1,167	46 =	1,489	72 =	
21 =	1,176	47 =	1,505	73 =	
22 =	1,186	48 =	1,522	74 =	
23 =	1,197	49 =	1,538	75 =	
24 =	1,207	50 =	1,556	76 =	
25 =	1,217	51 =	1,573		

Von der Cohäsion der Körper.

Jede irdische Materie hat das Bestreben, sich in ihren einzelnen Theilen zu einem homogenen Ganzen anzuziehen und Massen oder Körper zu bilden; die Ursache dieses Bestrebens und das Beharren eines jeden Körpers in der Einheit seiner Masse wird die Cohäsionskraft, die Kraft des Zusammenhanges genannt. Von ihr sind abhängig:

1) Der Aggregatzustand der Körper oder die Art der Verschiebbarkeit der einzelnen Theilchen eines Körpers. Dieser ist bedingt durch die verschiedene Mächtigkeit der Cohäsionskraft; wirkt sie sehr stark, so erscheint die Materie fest oder starr, bei schwächerer Thätigkeit in kleineren Massen sphärisch und leicht beweglich, bei grösseren Massen als in Tropfen theilbare Flüssigkeit, und bei gänzlich aufgehobener Thätigkeit äusserst beweglich, ausdehn- und zusammendrückbar, durchsichtig und als Luft. Durch diese verschiedene Thätigkeit der Cohäsionskraft wird die starre, die tropfbarflüssige und die elastisch-flüssige Form der Materie bedingt und man unterscheidet hiernach feste, tropfbarflüssige und elastisch-flüssige oder luftförmige Körper. In den festen Körpern hat die Cohäsionskraft eine solche Mächtigkeit, dass jene, wenn sie durch und durch Masse sind, sich nicht durch eine mechanische Kraft zusammendrücken oder ausdehnen lassen; sie repräsentiren die absolute Trägheit der Materie. Bei den tropfbarflüssigen Körpern ist in Folge der geringeren Thätigkeit der Cohäsionskraft noch ein geringes Zusammendrücken oder Ausdehnen durch mechanische Kraft ausführbar und sie breiten sich auf ebenen Flächen mit horizontaler Oberfläche aus. In den elastisch-flüssigen Körpern haben wir die grösste Beweglichkeit der Materie; sie lassen sich ins Unendliche ausdehnen und auf den kleinsten Raum zusammenpressen und ihr Raum steht stets im umgekehrten Verhältniss zu dem Druck, dem sie ausgesetzt sind.

2) Die selbstständige Form der Körper oder die Art der Gestaltung, welche die Körper vermöge der für jede Materie eigenthümlichen Formbildung annehmen. Diese Formbildung ist nach den Aggregatzuständen der Körper verschieden; bei den tropfbarflüssigen und luftförmigen Körpern äussert sie sich als Kugel, welche aber durch äussere Einflüsse die verschiedenartigsten Formveränderungen erleiden kann; bei den festen Körpern hingegen äussert sich die Formbildung entweder regelmässig als Krystallform oder unregelmässig als Aggregatform. Die Krystallform selbst ist sechserlei Art, nemlich

- a) als gleichgliedrige Krystallform in dem Würfel, Achteckflächner, Zwölfflächner, Vierundzwanzigflächner, Halbachtflächner und Halbvierecksechseckflächner;
- b) als sechsgliedrige Krystallform in dem Zweiecksechseckflächner und Halbvierecksechseckflächner und in der Säule;
- c) als viergliedrige Krystallform in dem Quadratachteckflächner und in der Quadratsäule;
- d) als zweigliedrige Krystallform in dem Rhombenachteckflächner und in der Rhombensäule;

e) als zwei- und eingliedrige Krystallform in der schiefen Rhombensäule, und

f) als eingliedrige Krystallform in der schiefen Rhomboïdsäule.

Bei der Krystallbildung treten sehr häufig Unvollkommenheiten ein; lange Krystalle von sehr geringer Breite und Dicke heissen nadelförmige oder haarförmige Krystalle, die in der Länge und Breite ausgedehnten, unbedeutend dicken aber tafelförmige Krystalle oder Blättchen, im Allgemeinen unregelmässige Krystalle, während die normalmässig gebildeten Krystalle regelmässige Krystalle genannt werden.

Die Aggregatform ist sehr mannichfaltig und entweder durch Aneinanderreihung sehr vieler kleiner unregelmässiger Krystalle entstanden, wohin das Baumartige, Gestricke, Warzenförmige, Büschelförmige, Stangenförmige und Staudenförmige gehören, oder durch das gestaltlose Erstarren flüssiger Körper, wie das Knollige, Kugelige, Traubenförmige, Nierenförmige und Tropfsteinartige, gebildet worden. Körper dieser Art werden auch amorphe Körper, die nach bestimmten Krystallformen aber morphische Körper genannt.

Die Ueberführung der Körper in Krystalle ist eine häufig in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommende Operation und wird ausgeführt, um die Körper entweder selbst in fester Form darzustellen oder sie von fremden Stoffen zu befreien. Hierzu ist ein geeignetes Lösungsmittel erforderlich, wozu gewöhnlich Wasser oder Weingeist, in wenigen Fällen auch Aether oder irgend eine andere Flüssigkeit dient, die auf den in Krystallform darzustellenden Körper keine chemische Wirkung äussert, d. h. ihn nicht verändert.

Wenn es nur darum zu thun ist, einen Körper in die krystallinische Form überzuführen, so löst man denselben zuvor in der geeignetsten Flüssigkeit. Die Lösung wird gewöhnlich in der Wärme ausgeführt, weil die Mehrzahl der Körper bei erhöhter Temperatur gewöhnlich in der geeigneten Flüssigkeit mehr löslich ist, als in der Kälte; jedoch darf die Lösung nicht so weit getrieben werden, dass das Lösungsmittel selbst in der Wärme vollständig mit dem gelösten Körper gesättigt ist, weil bei dem ersten Sinken der Temperatur eine Abscheidung des gelösten Körpers in nicht deutlichen Krystallen oder selbst in pulveriger Form stattfindet; jedoch darf auch die Lösung nicht zu schwach sein, weil dann beim Erkalten nur wenig oder gar nichts des gelösten Körpers auskrystallisiren würde. Die Lösung des in Krystallform überzuführenden Körpers geschieht in Glaskolben, in Porzellanschalen, in Töpfen und Holzgefässen oder auch, wenn man keine Verunreinigung zu befürchten hat, in Kesseln von Metall über

der Flamme einer Weingeistlampe, über freiem Feuer, im Wasser- oder Sandbad oder, wenn dazu Gelegenheit ist, in oder durch Wasserdampf. Die gebildeten Lösungen müssen, wenn sie ungelöste Theile des zu lösenden Körpers oder fremde unlösliche Substanzen enthalten, filtrirt oder durchgeseiht und in den erwärmten Krystallirgefässen aufgesammelt werden. Das Filtriren geschieht am raschesten durch ein vielfaltiges Filter, das in einem Trichter eingesetzt ist, oder durch reine Leinwand, welche auf einen hölzernen Tenakel ausgespannt ist; zuweilen muss auch die Leinwand noch mit Filtrirpapier belegt werden. In allen Fällen muss aber das Papier oder die Leinwand vor dem Filtriren mit dem heissen reinen Lösungsmittel befeuchtet sein und das Filter oder Colirtuch während des Durchsiehens immer voll erhalten werden, damit keine Abscheidung des festen Körpers in Folge der Abkühlung durch die zutretende kalte Luft stattfindet, wodurch das Durchlaufen der aufgegossenen Lösung so sehr verlangsamt werden kann, dass selbst innerhalb des Filters oder auf dem Colirtuch eine Krystallisation eintritt. Die durchzusehende Flüssigkeit muss desshalb bei der Temperatur erhalten werden, bei welcher die Lösung stattgefunden hat.

Als Krystallisirgefässe benutzt man in den pharmaceutischen Laboratorien fast durchgehends Porzellanschalen, welche auf einem Strohkranz stehen und an einem Ort aufgestellt werden, wo ihr Inhalt in der Ruhe erkalten kann; in einigen Fällen sind auch Schüsseln oder Töpfe von Steingut, bei Arbeiten im Grossen auch reine Holzgefässe zum Abkühlen der Lösungen und Krystallisiren nothwendig. Es ist aber, wie bereits bemerkt, zweckmässig, die Krystallisirgeschirre zuvor zu erwärmen, wenn man schön ausgebildete Krystalle gewinnen will. Da jedoch die reine Krystallform kein unbedingtes Erforderniss für die krystallisirbaren pharmaceutischen Präparate und selbst bei der weiteren Verarbeitung derselben in der Receptur oder bei chemischen Operationen damit oft störend ist, so braucht die Krystallisation nicht in der Ruhe stattzufinden, sondern sie wird vielmehr durch stetiges Umrühren der heiss filtrirten oder durchgeseihten Lösung bis zum vollständigen Erkalten so sehr gestört, dass Krystalle von den kleinsten Dimensionen entstehen und ein nur krystallinisches Pulver darstellen, welches sich leicht durch Schütteln in dem kalten Lösungsmittel löst und auch ohne weitere zeitraubende Arbeiten anderen pulverigen Körpern beigemischt werden kann. Diese Störung der Krystallbildung unternimmt man insbesondere bei Körpern, die aus Wasser krystallisirt sind; sie kann aber auch in kalten Auflösungen dadurch bewerkstelligt werden, wenn man diese mit einer Flüssigkeit vermengt, welche zwar mit Wasser mischbar

ist, aber nicht auf den gelösten Körper selbst lösend wirkt. So kann man bei der Darstellung eines feinkrystallinischen, fast pulverigen schwefelsauren Kupferoxydammoniaks dessen Lösung mit Weingeist schütteln, wobei der Weingeist das Wasser anzieht und dieses Doppelsalz, da es selbst in wässrigem Weingeist nicht auflöslich ist, als ein nur krystallinisches Pulver abgeschieden wird.

Auch bereits krystallisirte Körper werden häufig für die pharmaceutische Verwendung neuen Krystallisationen unterworfen, um sie von fremden, ja selbst von ebenfalls krystallisirbaren Körpern zu reinigen. Die Art und Weise, wie dieses geschieht, wird bei den betreffenden durch Umkrystallisation zu reinigenden Präparaten näher erörtert. Hier ist nur anzuführen, dass die Reinigung durch Umkrystallisation auf der verschiedenen Löslichkeit der Körper beruht und dass aus einem Gemenge mehrerer gelöster Körper derjenige zuerst auskrystallisirt, welcher in der grössten Menge vorhanden ist, und durch den Uebergang desselben aus dem flüssigen in den festen Zustand dem anderen Körper so viel Lösungsmittel geboten bleibt, dass er auch beim Erkalten nicht krystallisirt. Es ist jedoch nicht zu vermeiden, dass zwischen den Berührungsfächen der einzelnen Krystalle und in den leeren Räumen dieser selbst etwas von der Lösung des anderen Körpers zurückbleibt, wesshalb, wenn grosse Krystalle dargestellt werden sollen, dieselben einige Male unkrystallisirt werden müssen. Wenn man aber während der Abkühlung die regelmässige Krystallbildung durch Umrühren stört, so wird von der Lösung des fremden Körpers wenig oder gar nichts aufgenommen und diese selbst lässt sich leicht durch Spülen mit dem Lösungsmittel beseitigen. In besonderen Fällen scheidet sich auch der die Verunreinigung bedingende Körper im Anfang der Krystallisation aus, und man hat dann die reinere oder gänzlich reine Lösung von jenem zu trennen und zweck- oder vorschriftsmässig weiter zu bearbeiten.

Körper, welche in kalten und heissen Lösungsmitteln gleich oder wohl gar in letzteren weniger löslich sind, löst man in den Lösungsmitteln bis zu deren Sättigung und überlässt dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, d. h. man stellt sie an einen mässig warmen Ort, wobei das Lösungsmittel sich an der Oberfläche in Dunst verwandelt, der sich der atmosphärischen Luft mittheilt, mit dieser weggeführt und in der nun zutretenden Luft durch neuen Dunst ersetzt wird, so dass das Lösungsmittel nach und nach verschwindet und den sich bildenden Krystallen die gehörige Zeit zur regelmässigen Ausbildung gewährt wird. Auf diese Weise werden die schönsten Krystalle gebildet und man kann diese Art der Krystallisation auch bei solchen Körpern vornehmen, die in kalten Lösungsmitteln weniger als in heissen löslich sind. Kommt

es überhaupt darauf an, schöne und deutliche Krystalle zu erhalten, so muss auch bei den Krystallisationen aus einer heiss bereiteten Lösung diese so langsam wie möglich abkühlen, was dadurch ermöglicht wird, dass man das Krystallisirgefäss mit schlechten Wärmeleitern umgiebt und bedeckt (und zwar am einfachsten, indem man über dieses einen hinreichend weiten und tiefen Kasten oder ein Fass stürzt).

Manche Körper haben bei dem Krystallisiren aus den Lösungen die Eigenschaft zu effloresciren oder auszublühen, was dadurch veranlasst wird, dass zwischen der Wand des Krystallisirgefässes und der gebildeten Krystallmasse in Folge von Capillar-*thätigkeit* Lösung in die Höhe steigt und daraus feine Krystalle entstehen; es findet ein weiteres Aufsteigen der Lösung bis zu und endlich über den Rand statt, so dass sie zuletzt ausfliesst, was man dadurch verhindert, dass man den Rand mit Talg bestreicht.

Die gebildeten Krystallmassen sitzen oft sehr fest in den Krystallisirgefässen, und ihre Herausnahme kann dann so schwierig werden, dass diese, wenn sie von Porzellan, Glas oder Steingut sind, leicht dabei zerbrechen. Um sie loszutrennen, muss man die Flüssigkeit vollständig abfliessen lassen und dann die Gefässe vorsichtig von aussen erwärmen. Sind nun die Krystalle schmelzbarer Beschaffenheit, so schmilzt die den Wänden des Krystallisirgefässes zunächst liegende Schicht, so dass sich nun die ganze Masse leicht herausnehmen lässt; ist hingegen der krystallisirte Körper unerschmelzbar, so findet doch durch die in Folge der Erwärmung eintretende Ausdehnung des Krystallisirgefässes eine Los-trennung statt und die Krystallmasse lässt sich schon in der Wärme oder, wenn es hier noch nicht mit Leichtigkeit geschehen sollte, nach dem Abkühlen des Krystallisirgefässes lostrennen.

Es ist fast durchgehends nothwendig, die abgesonderte Krystallmasse von der anhängenden Lösung der fremden Körper zu trennen, wenn man reine Präparate erzielen will. Um dieses zu bewerkstelligen, bringt man die Krystalle auf einen in eine Flasche gesetzten Glastrichter, dessen Röhre innerhalb lose mit Baumwolle verstopft ist, bei grösseren Quantitäten aber auf eine passend aufgestellte Zuckerhutform, und spült sie hier mit etwas des Lösungsmittels ab. Ist der Körper sehr feinkrystallinisch, so wird dadurch der letzte Antheil der fremden Körper beseitigt. Nach dem Abtröpfeln bringt man die Krystalle auf weisses Filtrirpapier, das auf einem Spansieb ausgebreitet ist, und trocknet sie nun je nach der Natur des krystallisirten Körpers bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur.

In manchen Fällen sind neugebildete oder ausgezogene krystallisirbare Körper bei der Krystallisation durch fremde färbende Stoffe dunkelfärbig und lassen sich auch durch Umkrystallisation

ohne grossen Verlust nicht farblos darstellen. Hier ist das Auspülen mit dem Lösungsmittel, das sog. Decken der Krystalle, mitunter von dem auffallendsten Erfolg und dieser wird noch dadurch erhöht, wenn man statt des blossen Lösungsmittels eine Lösung des reinen Körpers selbst zum Decken anwenden kann; so ist der aus rohem Weinstein dargestellte Natronweinstein sehr dunkelfarbig krystallisirt und er wird fast blendend weiss, wenn man ihn im gepulverten Zustand auf einem Trichter mit Wasser deckt. In anderen Fällen ist das Decken dunkler Krystalle wegen des Werthes des zu reinigenden Körpers nicht praktisch, indem das Lösungsmittel zu viel davon wegnehmen würde; in solchen Fällen wendet man mit sehr gutem Erfolg das Auspressen an, indem man die noch feuchte Krystallmasse in Filtrirpapier einschlägt und mit Leinwand umlegt in einer Presse einem sehr langsam gesteigerten Druck aussetzt, bis nichts mehr abtröpfelt; auf diese Weise erhält man z. B. aus dem rohen, sehr dunkel gefärbten salzsauren Morphin eine fast weisse Masse, die sich ohne sonderlichen Verlust durch Umkrystallisiren leicht reinigen und farblos darstellen lässt.

Bei allen Krystallisationen bleibt ein Theil Flüssigkeit zurück, welche die Mutterlauge genannt wird. Diese enthält aber stets von dem bereits auskrystallisirten Körper noch gelöst und wird (nebst der Deck- oder Pressflüssigkeit) so lange durch theilweises Eindampfen und Abkühlenlassen auf das Product bearbeitet, als die Ausbeute noch lohnend ist. Die hierbei erhaltenen Krystallmassen sind aber gewöhnlich unreiner und müssen entweder durch Umkrystallisiren gereinigt oder in solchen Fällen, wo eine Verunreinigung nichts schadet, verwendet werden.

Mehrere zusammengesetzte Körper, namentlich die Metalloxyde nach der Zusammensetzung der Formel $Me_2 O_3$ und einige deren Salze, haben bei gleicher Krystallform die Eigenschaft, zusammen zu krystallisiren, ohne in dieser Vereinigung eine wirkliche chemische Verbindung darzustellen. Derartige Körper nun, die sich in einer Verbindung im Verhältniss ihrer Massenanteile unter einander vertreten können, ohne eine wesentliche Formveränderung der Verbindung zu veranlassen, heissen isomorphe (gleichgestaltige) Körper und die Lehre davon wird die Isomorphie genannt. Andere Körper, und zwar nicht allein zusammengesetzte, sondern auch einige einfache, haben dagegen die Eigenschaft, unter gewissen Umständen in zwei und selbst in noch mehr verschiedenen Formen auftreten zu können und heissen dann dimorphe (zweigestaltige) oder polymorphe (vielgestaltige) Körper und die Lehren darüber die Dimorphie oder Polymorphie. Die Erscheinungen der Di- oder Polymorphie an den chemischen Elementen werden

die Allotropie und derartige in verschiedenen Formen auftretende Elemente allotropische Elemente genannt; diese zeigen dann auch Verschiedenheiten im specifischen Gewicht und in der specifischen Wärme.

Die Isomorphie und die Di- oder Polymorphie sind für den Pharmaceuten nicht ganz unwichtig bei der Reinigung gewisser Körper durch Krystallisation oder bei der Bestimmung eines Körpers. In Bezug auf die Isomorphie ist der Alaun ein sprechendes Beispiel für die Unzulänglichkeit der Umkrystallisation bei der Reinigung, denn der Alaun ($\text{Al}_2 \text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3$), welcher etwas schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{SO}_3$) enthält, hat weder eine andere Form noch eine andere Farbe, als im reinen Zustand, und kann zu verschiedenen Malen aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne frei von Eisen aufzutreten; nur auf chemischem Wege, durch Digestion der wässerigen Lösung des Alauns mit einer hinreichenden Menge frisch gefällten Thonerdehydrates, wird das Eisenoxyd abgeschieden und statt dessen Thonerde aufgenommen, so dass nun der Alaun frei von Eisen krystallisirt. Für die Dimorphie der Körper sind als einfacher Körper der Schwefel und als zusammengesetzter Körper das Quecksilberiodid den Pharmaceuten interessirende Beispiele; der Schwefel krystallisirt nemlich aus seinen Lösungen (in Schwefelkohlenstoff) in durchscheinenden spitzen Rhomboëdern, beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Schwefels oder beim Sublimiren in durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen; das Quecksilberiodid bildet beim Sublimiren eine gelbe krystallinische Masse, welche zur Grundform ein gerades rhombisches Prisma hat und bei der geringsten Berührung mit einem rauhen Körper bald durch und durch roth wird und nun ein quadratisches Oktaëder als Grundform hat.

3) Die Structur der festen Körper oder die mehr oder weniger regelmässige Anordnung in den Massentheilen. Die regelmässige Structur ist die krystallinische Structur; sie findet sich in den meisten Krystallen und ist mit der Spaltbarkeit, d. h. mit der Eigenschaft verbunden, dass die Körper sich nach glatten, glänzenden und ebenen Flächen trennen lassen. Körper von dieser Eigenschaft werden krystallinisch-blättrige Körper genannt. Je nachdem nun die einzelnen Theile von ziemlich gleicher Länge, Breite und Dicke und ohne Regelmässigkeit angehäuft, oder vorherrschend lang und zurüctretend breit und dick, oder von unbestimmter Breite und Dicke sind, unterscheidet man krystallinisch-körnige, krystallinisch-strahlige oder krystallinisch-faserige Körper; fehlt jedoch die Spaltbarkeit, so heissen sie unkrystallinische oder dichte Körper. Von der krystallinischen Structur ist die Absonderung der

Körper verschieden; es bilden sich hierbei zwar auch Stücke von bestimmter Form, aber sie sind mehr schaliger oder stengeligiger Form; die entstehenden Flächen werden die Absonderungsflächen genannt.

4) Die Cohäsionsverhältnisse der Körper oder die Art und Weise des Zusammenhanges der einzelnen Theilchen der Masse. Feste Körper sind entweder spröde oder geschmeidig oder elastisch; spröde Körper zerspringen beim Aufschlagen, Stossen oder Reiben in kleinere Stücke und lassen sich pulvern, werden deshalb auch pulverisirbare Körper genannt; geschmeidige Körper nehmen bedeutende Eindrücke an, ohne zu zerbrechen oder zu zerbröckeln, lassen sich hämmern, auswalzen, prägen, zu Draht ziehen u. s. w. und werden deshalb auch streckbare oder dehnbare Körper genannt; elastische Körper hingegen sind solche, welche zwar mechanische Eindrücke annehmen, diese aber beim Aufheben des Drucks wieder verschwinden lassen. Auf diese Cohäsionsverhältnisse hat aber die Temperatur einen wesentlichen Einfluss, indem mit der Aenderung derselben spröde Körper geschmeidig oder elastisch und geschmeidige Körper spröde werden können. Das quantitative Verhältniss der Cohäsionsverhältnisse der festen Körper wird die Härte genannt, deren Mächtigkeit nach der gewissen Körpern eigenthümlichen Härte bezeichnet wird, wonach man Diamanthärte, Glashärte u. s. w. unterscheidet; die Betrachtung derselben ist mehr Gegenstand der Mineralogie. Bei den tropfbarflüssigen Körpern geben sich die Cohäsionsverhältnisse durch den Grad der Beweglichkeit in der ganzen Masse und den der Absonderungsfähigkeit in einzelne Tropfen kund und man unterscheidet hiernach dünnflüssige, flüssige und dickflüssige Körper oder kleintropfbare, tropfbare und gross-tropfbare Flüssigkeiten (die Grösse der Tropfen ist aber auch zum grossen Theil von der Form und der Oberfläche der Körper, über welche sie abfließen, bedingt, wesshalb die Verordnung von flüssigen Heilmitteln nach Tropfen eine sehr unsichere Gabe ist). Bei den elastisch-flüssigen Körpern zeigen sich dreierlei Cohäsionsverhältnisse, die durch die Temperatur oder durch den Druck oder durch Temperatur und Druck zugleich bedingt werden; Luftarten, welche durch Abkühlung in eine andere Form übergeführt werden, heissen unbeständig elastisch-flüssige Körper, diejenigen, welche sich durch Druck oder durch diesen und Temperaturerniedrigung zugleich tropfbarflüssig machen lassen, zusammendrückbare oder coërcible elastisch-flüssige Körper und solche endlich, welche weder durch Temperaturerniedrigung, noch durch Druck, noch durch beide zugleich verändert werden, beständig oder permanent elastisch-flüssige Körper.

Der sog. Dampf oder Bläschendunst entsteht bei der Vermischung unbeständig elastisch-flüssiger Körper mit kalter Luft und besteht aus Luftbläschen, welche mit einer Hülle des verdichteten Körpers umgeben sind.

Bei der Verwendung der Naturkörper zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken müssen die Cohäsionsverhältnisse derselben mannichfach verändert werden. Dieses geschieht entweder durch mechanische Kräfte, worauf das Zerschneiden, Feilen, Raspeln, Pulvern und Zerreiben beruht, oder durch physische und chemische Kräfte, wie durch Erhitzung und Lösung.

Von der Adhäsion und Capillarität der Körper.

Gleichartige und ungleichartige Körper haften mehr oder weniger an einander oder ziehen sich gegenseitig an, wenn ihre Flächen in möglichst vielen Punkten sich berühren, ohne jedoch ein stetiges Ganze zu bilden; man schreibt diese Eigenschaft einer Modification der Cohäsionskraft zu und nennt sie die Adhäsionskraft, die Kraft des Anhanges oder die Flächenanziehung. Diese äussert sich am auffallendsten zwischen Körpern von verschiedenem Aggregatzustand und ist hier nicht allein im Stande, der Schwere und der Cohäsion entgegen zu wirken, sondern auch in einigen Fällen die chemische Affinität der Körper aufzuheben oder sie doch wenigstens zu modificiren. Die Flächenanziehung veranlasst die Erscheinung, dass Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper in die Höhe steigen; da sich diese Erscheinung am auffallendsten in sehr engen Röhren, in den sog. Haarröhrchen äussert, so nennt man sie die Haarröhrchen-thätigkeit oder Capillarwirkung, auch kurzweg die Capillarität, und Körper, die diese Eigenschaft in einem bedeutenderen Grad zeigen, capillare Körper. Diese Capillarität zeigt sich nun nicht allein zwischen festen und festen oder festen und flüssigen Körpern, sondern auch zwischen festen und luftförmigen Körpern (und hier am auffallendsten bei der Bereitung des Platinhohrs in der ungemeynen mechanischen Verdichtung des Sauerstoffgases und bei der Kohle in deren Fähigkeit, sehr verschiedene Luftarten in grosser Menge in sich aufzunehmen), zwischen flüssigen und flüssigen Körpern bei der sog. Mischung und zwischen flüssigen und festen Körpern in der sog. Lösung. In den meisten Fällen wird dabei eine Temperaturveränderung veranlasst, indem entweder bei der Verdichtung luftförmiger Körper zu flüssigen oder festen Körpern oder bei der Vermischung zweier flüssiger Körper Wärme entwickelt oder beim Lösen von festen in flüssigen Körpern die Temperatur erniedrigt wird.

Auf der Flächenanziehung beruhen viele Operationen und Erscheinungen in der Natur und im täglichen und gewerblichen Leben, wie das Schreiben, Malen, Bestäuben, Schminken, das Belegen des Spiegelglases, das Ueberziehen der Metalle mit anderen Metallen, das Leimen, Löthen, Lackiren u. s. w., das Zusammenhalten gesprungener Glas-, Stein- und Erdgeschirre, des Granites und anderer aus verschiedenen Mineralien zusammengesetzten Gesteine, der Krystalle u. s. w. Die Capillarität finden wir in der Natur thätig beim Aufsteigen und Reinigen des Wassers in den Erdschichten und Gesteinen, in dem Aufsteigen des Pflanzensaftes und in der Circulation des Blutes und anderer thierischen Flüssigkeiten, in der Anziehung dunstförmiger und elastisch-flüssiger Körper von der porösen Erdoberfläche, in der Lösung luftförmiger und fester Körper in den Quellwässern u. s. w. und wir bringen sie in Anwendung bei dem Aufsaugen und Abtrocknen der Flüssigkeiten durch Leinwand, Papier und andere poröse Körper, bei dem Brennen der Heiz- und Leuchtmaterialien am Docht, beim Filtriren, bei der künstlichen Reinigung des Wassers, beim Färben der Zeuge, beim Vermischen flüssiger Körper unter einander und beim Lösen verschiedener fester Körper in Flüssigkeiten u. s. w., wenn hier nicht zugleich die chemische Affinität der Körper mit ins Spiel kommt.

Die meisten festen pulverisirbaren Körper haben im feinertheilten Zustand die Eigenschaft, in gewissen Flüssigkeiten, ohne durch die Capillarität oder die chemische Affinität derselben gelöst zu werden, nach dem Umschütteln oder Aufrühren längere Zeit schwimmend zu bleiben, was durch die Adhäsion zwischen dem festen und flüssigen Körper veranlasst wird. Je nach der Dichtigkeit der festen Körper und der Art ihrer Vertheilung bleiben jene längere oder kürzere Zeit in der Flüssigkeit schwimmend und senken sich nur nach und nach zu Boden, indem die Adhäsionskraft durch die Schwerkraft wieder überwunden wird.

In Folge dieser Eigenschaft lassen sich verschiedene pulverige Körper, wenn sie Gemenge oder von verschiedener Grösse in den einzelnen Theilchen sind, mechanisch trennen, indem man sie mit einer Flüssigkeit, gewöhnlich mit Wasser, zu einem sehr dünnen Brei anrührt und diesen nach einiger Zeit von dem Bodensatz abgiesst, wobei die specifisch leichteren Bestandtheile eines Gemenges oder die feinsten Theilchen eines Pulvers mit der abfließenden Flüssigkeit weggeführt werden; der Bodensatz wird noch so oft mit frischer Flüssigkeit angerührt oder umgeschüttelt und diese nach einiger Ruhe abgegossen, bis sie nur wenig oder gar keine trübenden Theile mehr aufnimmt. Diese Operation der Trennung heisst das Schlemmen und sie wird in den pharma-

centischen Laboratorien gewöhnlich nur deshalb ausgeführt, um die feinsten Theilchen eines Pulvers abzusondern oder die leichteren Bestandtheile eines Gemenges zu gewinnen; bei Zubereitung von Erzen durch Schlemmen sucht man hingegen die schwereren Bestandtheile eines gemengten Pulvers oder feinkörnigen Gemenges zu gewinnen. In vielen Fällen ist mit dem Schlemmen auch ein Lösen gewisser Körper und somit eine weitere Reinigung verbunden. Die abgeschlemmten Theile setzen sich nach längerer Zeit aus der Flüssigkeit vollständig ab und können gesammelt und getrocknet werden; sie geben dann nach dem Zerreiben das feinste Pulver. Führt man das Schlemmen nur deshalb aus, um einen Körper in unfehlbaren Staub zu verwandeln, so wird derjenige Theil desselben, welcher sich nicht aufgeschlemmt oder schnell wieder abgesetzt hat, durch mechanische Kraft, nemlich durch Stossen oder Reiben in einem Mörser weiter zerkleinert und geschlemmt, was man das Alkoholisiren und die so zubereiteten Stoffe alkoholisirte Körper nennt.

Ist der suspendirte Körper eine Verunreinigung einer Flüssigkeit, die beseitigt werden muss, oder, wenn er selbst das Endziel der Arbeit ist, scheidet er sich nur sehr langsam aus der Flüssigkeit ab und will man überhaupt nicht mit zu grossen Mengen von Flüssigkeiten zu thun haben, so geschieht die Absonderung der festen von den flüssigen Theilen durch Seihen oder Filtriren, indem man die Flüssigkeit durch Zeuge oder Papier laufen lässt, wobei die festen Körper durch ihr grösseres Adhäsionsverhältniss zu festen porösen Körpern auf diesen selbst zurückgehalten werden, die flüssigen Theile in Folge der Capillarität aber durchfliessen. Man bedient sich hierzu, besonders wenn sehr grosse Quantitäten von Flüssigkeiten durchgeseiht werden sollen, hinreichend grosser Tücher von Leinwand, sog. Seihtücher oder Colirtücher, welche auf viereckigen Rahmen aufgespannt werden, oder bei nicht zu grossen Quantitäten von Flüssigkeit der sog. Filter von weissem ungeleimtem Papier, welche in Trichter von Glas, Porzellan oder Weissblech eingesetzt und diese selbst auf Flaschen, Cylindergläser oder in runde Löcher eines Brettes gestellt werden. Die Filter werden von verschiedener Form gemacht, je nachdem der feste Körper oder die Flüssigkeit das Endziel der Arbeit ist. Im ersteren Fall, z. B. bei der Ansammlung von Niederschlägen, bedient man sich des glatten Filters, welches man auf die Weise erhält, dass man ein hinreichendes grosses kreisrundes Stück Papier zuerst halb und den gebildeten Halbkreis noch einmal zusammenschlägt und von dem so gebildeten Viertelkreisabschnitt eine Papierlage ausdrückt, so dass ein Kegel entsteht, der zur Hälfte aus einer einfachen, zur anderen Hälfte aber aus einer

dreifachen Papierwand besteht. Da, wo man die Flüssigkeit zu benutzen oder weiter zu bearbeiten hat, bedient man sich des vielfältigen Filters, von dem man zweierlei Art hat; das eine stellt man dadurch dar, dass man jeden der auf obige Weise erhaltenen Viertelkreisabschnitte einmal nach Innen und jeden der so erhaltenen Achtelkreisabschnitte einmal nach Aussen zusammenschlägt; das andere hingegen erhält man dann, wenn man jeden der Achtelkreisabschnitte noch einmal nach Innen und jeden der so gebildeten Sechzehntelkreisabschnitte einmal nach Aussen zusammenfaltet. Man erhält so einen Fächer, der im letzten Fall aus 9, im ersteren Fall aus 5 Falten besteht und beim Auseinanderfalten einen tiefgerieften Kegel bildet, welcher in den Trichter so eingesetzt wird, dass er überall an den Wänden desselben anliegt und innerhalb durch Anlegen der Falten einen glatten Kegel bildet; die Spitze muss in die Röhre des Trichters möglichst tief hineinragen. Bevor man nun das Filtriren beginnt, es mag durch das Papier oder durch Leinwand stattfinden, muss man die Leinwand oder das Papier durch und durch mit derjenigen Flüssigkeit, durch welche die Lösung erhalten worden ist, befeuchten, damit nicht die festen Theile in der Flüssigkeit an der Oberfläche des Filters so fest anhaften, dass dadurch das Durchsiehen gestört wird. Auch ist es mit Zeitersparniss verbunden, wenn man die durchzusehende oder zu filtrirende Flüssigkeit möglichst durch Ruhe sich setzen lässt und, wenn sie sich dadurch vollkommen klärt, die helle Flüssigkeit für sich abgiesst, worauf man den dicken Bodensatz auf das genässte Seiltuch oder Filter giebt und dabei, wenn die Flüssigkeit heiss filtrirt wird, Sorge trägt, dass durch Nachgiessen das Seiltuch oder Filter immer möglichst voll gehalten wird, damit nicht eine Eintrocknung stattfindet, durch welche das spätere Durchsiehen sehr gestört wird.

In manchen Fällen unterstützt man auch das Helldurchgehen der Flüssigkeiten durch Leinwand durch Einlegen von Papier auf das Colirtuch. In diesem Fall, welcher besonders beim UmkrySTALLISIREN von Salzen aus Wasser vorkommt, legt man auf das trockne Colirtuch ein passendes Stück Filtrirpapier und drückt dieses vorsichtig so an, dass es sich, um die Form des aufgespannten Colirtuches zu erhalten, zusammenfaltet, ohne zu reissen, worauf man das Papier und Colirtuch erst befeuchtet. In anderen Fällen bedient man sich der sog. Filtrirsäcke, welche aus Leinwand zusammengenäht oder auch aus Filz gefertigt werden und die Form eines spitzen Kegels haben. Auch diese müssen vor dem Aufgiessen der durchzusehenden Flüssigkeit genässt werden; die aus Leinwand gefertigten Filtrirsäcke sind besonders

dann brauchbar, wenn die unlöslichen Theile von einem Rückhalt der Flüssigkeit durch Auspressen befreit werden sollen.

Die auf den Colirtüchern, Filtern und Filtrirsäcken zurückbleibenden Stoffe müssen in der Regel von den inhärenten flüssigen oder auch mitunter selbst von festen, aber löslichen Theilen vollständig getrennt werden, entweder um die unlöslichen Theile rein darzustellen oder die löslichen Theile vollständig zu gewinnen. Dieses geschieht durch Nachgiessen des betreffenden Lösungsmittels, bis das Durchseihende nichts mehr davon aufnimmt; man nennt diese Operation das Aussüssen oder Auswaschen. Sie ist oft die Hauptoperation, um die Körper rein darzustellen oder die möglichst grosse Ausbeute zu gewinnen. Man hat bei dem Aussüssen seine Hauptaufmerksamkeit darauf zu richten, dass der auf dem Colirtuch, dem Filter oder dem Filtrirsack zurückbleibende Körper stets einen gleichmässigen Feuchtigkeitszustand behält, bis er vollkommen ausgesüsst ist; er darf oberflächlich nicht antrocknen oder Risse bekommen und muss deshalb stets mit der Auswaschflüssigkeit bedeckt sein. Muss ein derartiger Niederschlag über Nacht oder überhaupt eine Zeitlang stehen bleiben, ohne dass man frische Auswaschflüssigkeit aufgiessen kann, so senkt man das Colirtuch oder den Trichter oder den Filtrirsack so tief in die Auswaschflüssigkeit, dass diese von aussen über der Oberfläche des Filterinhaltes steht. Man kann auch das Auswaschen fortsetzen, ohne nachzugliessen, wenn man eine mit Auswaschflüssigkeit gefüllte Flasche, welche in einer passenden Vorrichtung eingesetzt ist, so in den flüssigen Inhalt des Filters stürzt, dass sie in die Flüssigkeit hineinragt; ist der flüssige Filterinhalt abgelaufen, so dass die Mündung der Flasche frei wird, so läuft aus dieser so viel Waschflüssigkeit ab, bis die Oeffnung wieder gesperrt ist. Auf gleiche Weise lässt sich durch eine heberartige Vorrichtung ein unausgesetztes Auswaschen des Filterinhaltes bewerkstelligen, wenn man neben dem Filter ein Gefäss mit Waschflüssigkeit so aufstellt, dass seine Flüssigkeitsoberfläche mit dem höchsten Standpunkt der Flüssigkeit im Filter gleich hoch ist und beide Flüssigkeiten nun durch eine heberartige, mit Flüssigkeit gefüllte Röhre in Verbindung bringt. In beiden Fällen ist es zweckmässig, zuvor den an dem oberen Rand des Filters sitzenden Niederschlag nach der Hauptmasse zusammen zu spülen, was durch eine sog. Spritzflasche geschieht. Diese selbst besteht aus irgend einer geeigneten, beim Auswaschen mit heissen Flüssigkeiten zum Erhitzen tauglichen Flasche, in deren Oeffnung mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine spitzwinkelig gebogene, an dem äusseren Schenkel zu einer engen Oeffnung verlaufende Glasröhre so eingesetzt wird, dass sie innerhalb der Flasche bis

auf den Boden derselben langt, während in die zweite Bohröffnung des Korkes eine stumpfwinkelig gebogene oder gerade Glasröhre so eingesetzt wird, dass sie eben unterhalb des Korkes langt. Ist diese Flasche mit der Auswaschflüssigkeit gefüllt und wird durch die gerade oder stumpfwinkelig gebogene Glasröhre Luft hinein-geblasen, so strömt aus der anderen Glasröhre Flüssigkeit mit einer solchen Gewalt aus, dass sie beim Auffliessen auf den oberen Rand des Filters den hier sitzenden Niederschlag losreißt und nach der Mitte zu hinspült.

Die Trichter, welche zum Filtriren benutzt werden, müssen in dem eigentlichen Trichter so geradeflächig ausgeweitet sein, dass dieser einen Winkel von 60 Grad bildet, also der senkrechte Durchschnitt desselben ein gleichseitiges Dreieck darstellt; ein derartig gestalteter Trichter fasst das oben beschriebene einfache Papierfilter so genau, dass er sich überall an die Wände desselben anschliesst, ohne Falten zu bilden und die vielfaltigen Filter dehnen sich genau nach den Wänden des Trichters, ohne dass sie durch den Druck der Flüssigkeit, wenn diese in die Mitte hineingegossen wird, reissen.

Manche Filtrationen müssen wegen der dickflüssigen Beschaffenheit des tropfbarflüssigen Körpers oder, wenn dieser bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, in einem erwärmten Medium vorgenommen werden. Wenn die Flüssigkeit flüchtige Bestandtheile enthält, wodurch ein Eintrocknen des Filterrandes oder ein Verlust beim Filtriren im Freien stattfinden würde, so muss man einen doppelwandigen Blechtrichter zum Einsetzen des Filters anwenden, der noch ausserdem durch einen gutpassenden, nach Innen flach gebogenen Deckel verschlossen werden kann. Der Zwischenraum der äusseren und inneren Trichterwand wird nach dem Einsetzen des Filters und nach dem Aufgiessen der heissen Flüssigkeit mit kochendem Wasser angefüllt, dann der Deckel aufgesetzt und dieser mit kaltem Wasser bedeckt, damit die sich verflüchtigenden Theile an der Innenfläche desselben verdichtet werden; wird während des Filtrirens das umgebende Wasser zu sehr abgekühlt oder das auf dem Deckel befindliche zu sehr erhitzt, so lässt man jenes durch einen Zapfen und giesst dieses einfach ab und ersetzt es durch kochendes oder kaltes Wasser. Fette Oele und geschmolzene Talgarten, wie z. B. Cacaobutter, filtrirt man auf gewöhnliche Weise in einem heissen Trockenraum.

In manchen Fällen ist das Filtriren durch Leinwand, Papier oder Filz wegen der Natur der Flüssigkeit nicht zulässig, wie z. B. bei starken Mineralsäuren oder alkalischen Laugen, die auf die organischen Substanzen zerstörend wirken. Sollen oder müssen derartige Flüssigkeiten schnell geklärt werden, so muss man sie

durch solche poröse unorganische Körper laufen lassen, welche nicht von diesen Flüssigkeiten angegriffen werden oder sie nicht verunreinigen. Die geeignetste Substanz hierzu ist zerstückeltes Glas oder Quarzsand; durch einige gröbere Stücke, welche in die Verengerung des Trichters eingesetzt werden, gewährt man einen Stützpunkt für eine aus kleineren Stücken bestehende Lage und bedeckt diese nun etwa 1—2 Zoll hoch mit ziemlich feinem Glas- oder Quarzpulver; um dieses dann in seiner Lage so wenig wie möglich zu stören, giesst man die filtrirende Flüssigkeit mittels eines anderen Trichters vorsichtig auf die Oberfläche. Das zuerst ablaufende ist gewöhnlich durch feine, mit durchgerissene Quarz- oder Glastheilchen getrübt und wird so oft auf den Trichter zurückgegossen, bis die Flüssigkeit vollkommen hell abtröpfelt.

Mitunter werden auch Flüssigkeiten durch gröblich gepulverte Holz- oder Knochenkohle filtrirt, wobei aber weniger der Zweck ist, trübende feste Körper zu beseitigen, als gewisse gelöste Farbstoffe zu entfernen. Damit aber nicht zu viel Kohle verwendet und dadurch zu viel Flüssigkeit verschluckt wird, lässt man diese mit jener in einem Gefäss und unter öfterem Umschütteln, wohl auch unter bis zum Sieden gesteigerter Erwärmung längere Zeit damit in Berührung und filtrirt dann erst die Flüssigkeit durch Leinwand oder Papier.

Eine dem Filtriren nahe stehende Operation ist das Abschäumen, welche darin besteht, dass in Folge von ursprünglichem oder absichtlich zugesetztem Eiweiss Flüssigkeiten pflanzlicher oder thierischer Abstammung beim Erhitzen bis zum Sieden das Eiweiss gerinnen lassen und dieses als Schaum in die Höhe drücken; während der Gerinnung des Eiweisses werden aber vorhandene leichte feste Theile von diesem eingeschlossen und mit in die Höhe gerissen, so dass sie leicht mittels eines durchlöcherten breiten Löffels, des sog. Schaumlöffels, abgenommen und von der anhängenden Flüssigkeit durch Abtröpfelnlassen befreit werden können. Wenn man jedoch derartige Flüssigkeiten vorsichtig von einer Stelle aus und ohne Umrühren erhitzt, so scheidet sich das Eiweiss mit den übrigen suspendirten Stoffen so vollständig an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, dass man den Schaum mittels Coliren durch ein Leinwandtuch viel vollständiger entfernen kann, als es durch den Schaumlöffel möglich ist. Das Klären der Flüssigkeiten durch Hausenblasenlösung oder durch Papierbrei (aus Filtrirpapier und Wasser durch Schlagen mit einem Besen darzustellen) ist eine ähnliche Operation, nur dass hierbei die Flüssigkeiten nicht erwärmt werden und die trübenden Theile mit den niederfallenden Hausenblasenflocken oder Papierfasern zu

Boden sinken. Beide Operationen werden aber jetzt nur noch selten in den pharmaceutischen Laboratorien vorgenommen und meist durch ein zweckmässiges Filtriren oder Coliren ersetzt.

Von der Affinität der Körper.

Jede Art der irdischen Materie erleidet in Berührung mit anderen Materien und unter Einfluss von Licht, Wärme oder Elektrizität Veränderungen ihrer in die Sinne fallenden Eigenschaften; man nennt derartige Veränderungen materielle oder chemische Veränderungen, die damit verbundenen Erscheinungen chemische Erscheinungen. Diese Veränderungen der Materie sind bedingt durch die chemische Durchdringung verschiedener Arten der Materie zu einem neuen Ganzen oder durch die Abscheidung eines Körpers aus einer zusammengesetzten Materie. Bei der Durchdringung verschiedener Arten der Materie können sehr mannichfaltige Veränderungen und Erscheinungen veranlasst werden, bei der Abstossung einer Materie aus einem zusammengesetzten Ganzen kommen wir aber endlich auf einen Punkt, bei welchem der abgeschiedene Körper in seinen Eigenschaften stetig bleibt und er nicht mehr in differenten Arten der Materie geschieden werden kann. Wir nennen einen solchen Körper dann, wenn wir ihn nicht aus triftigen Gründen als zusammengesetzt betrachten können, einen einfachen Körper, einen Grundstoff oder ein chemisches Element, das Product seiner Durchdringung mit einem anderen oder mehreren Grundstoffen einen zusammengesetzten Körper oder eine chemische Verbindung. Die Zahl der bis jetzt als einfach erkannten Körper beträgt einige sechzig und wird mit der weiteren Erkenntniss der Mittel, die Körper zu zerlegen, wohl noch erhöht werden; unbestimmbar ist aber die Zahl der zusammengesetzten Körper, da sich die einfachen Körper in den verschiedenartigsten, jedoch bestimmten Verhältnissen mit allen übrigen und zusammengesetzte Körper mit zusammengesetzten Körpern verbinden können.

Alle Naturkörper, sie mögen einfacher oder zusammengesetzter Beschaffenheit sein, haben nemlich das Vermögen, in Berührung mit anderen Naturkörpern sich unter gewissen Umständen mit diesen zu einem neuen Ganzen zu durchdringen, sich chemisch zu verbinden. Wir nennen dieses Vermögen die chemische Kraft oder Anziehungskraft und den Grad derselben in den einzelnen Körpern gegen alle übrigen die chemische Verwandtschaft oder Affinität; die dabei auftretenden Erscheinungen werden der chemische Process genannt. Die chemische Kraft oder Verwandtschaft äussert sich in einer Anziehung zwischen den kleinsten

Theilchen ungleichartiger Körper und unterscheidet sich von jeder anderen Art der Anziehung, von der Schwere, Cohäsion und Adhäsion, durch die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, durch die dabei auftretenden Erscheinungen und durch die Producte.

Die Bedingungen zur Hervorrufung der chemischen Kraft und Durchdringung sind:

1) Die Verschiedenartigkeit der auf einander wirkenden Körper. Je ungleichartiger die auf einander wirkenden Körper in ihren chemischen Eigenschaften und je verschiedener sie in ihrem elektrischen Verhalten sind, in um so grösserem Maasse wird die chemische Thätigkeit in ihnen bei der Berührung hervorgerufen und um so energischer erfolgt die chemische Durchdringung. Je näher sie sich aber in ihren chemischen Eigenschaften und in ihrem elektrischen Verhalten stehen, um so weniger tritt in ihnen die chemische Kraft hervor, um so langsamer und weniger auffallend findet die chemische Durchdringung statt und um so weniger werden die Eigenschaften der in Verbindung getretenen Körper verändert. Schwefel und Kupfer oder Eisen zeigen auffallend verschiedene Eigenschaften und durchdringen sich daher bei günstigen Umständen unter auffallenden Erscheinungen, unter Wärme- und Lichtentwicklung, zu einem Ganzen, in welchem weder die Eigenschaften eines Metalles noch die des Schwefels zu erkennen sind, Kupfer und Eisen hingegen nur langsam, ohne auffallende Erscheinungen und ohne Veränderung der metallischen Beschaffenheit.

2) Die unmittelbare Berührung der auf einander wirkenden Körper. So lange die Körper von einander getrennt sind, bleibt in ihnen die chemische Kraft in Ruhe und sie wird nur bei gleichzeitigem Vorhandensein der beiden anderen Bedingungen im Moment der Berührung zur Thätigkeit gebracht und diese dauert bis zum Ende der völligen Durchdringung fort.

3) Die Beweglichkeit d. h. der tropfbarflüssige oder luftförmige Zustand wenigstens von einem der auf einander wirkenden Körper. Die Starrheit und Cohäsion der Körper wirkt der chemischen Kraft entgegen und sie muss, wenigstens für einen der auf einander wirkenden Körper durch Hitze, also durch Umänderung in den flüssigen oder luftförmigen Zustand, oder durch eine Flüssigkeit, durch Lösung, gehoben werden, bevor die chemische Durchdringung stattfinden kann. Schwefel und Eisen oder Kupfer in starrer Form, wie sie dieselben bei gewöhnlicher Temperatur haben, durchdringen sich nicht einander; wird hingegen durch Erhitzung der Schwefel zum Schmelzen gebracht und das Eisen oder Kupfer in seinen Cohäsionsverhältnissen geändert, so findet mit dem Eintreten dieser

Momente die chemische Verbindung statt. Weinsäure und weisse Magnesia im trocknen Zustand mit einander in Berührung wirken nicht auf einander; wird aber Wasser zugesetzt, wodurch sich die Weinsäure löst, sie also in einen beweglichen Zustand übergeführt wird, so tritt die chemische Kraft sogleich in Thätigkeit und giebt sich durch eine aus der Mischung auftretende Entwicklung von Luftblasen, durch die Entwicklung der luftförmigen Kohlensäure kund.

Die Wärme ist überhaupt in vielen Fällen die Hauptbedingung zur Hervorrufung der chemischen Thätigkeit, indem sie in allen Fällen die Cohäsionsverhältnisse der Körper modificirt und sie zum Theil in einen anderen Aggregatzustand überführt. Neben der Wärme sind aber auch die beiden anderen Arten der ätherischen Materie, das Licht und die Elektrizität, die Potenzen zur Hervorrufung des chemischen Processes; so kann das Licht die chemische Durchdringung von Wasserstoff und Chlor sowohl für sich, als auch aus der Verbindung des ersteren mit Sauerstoff (unter Abscheidung desselben) zu Chlorwasserstoffsäure veranlassen, während im Dunkeln keine derartige Erscheinung eintritt; die strömende Elektrizität zersetzt das Wasser in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, während der elektrische Funken wiederum die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser veranlasst.

Die Erscheinungen, welche während der chemischen Thätigkeit zwischen verschiedenartigen Körpern auftreten, sind mannichfaltig. Die chemische Wechselwirkung beginnt meist plötzlich; sie giebt sich kund durch Entwicklung von Wärme, die oft bis zur Feuererscheinung gesteigert wird, in anderen Fällen durch mehr oder minder heftige Explosionen, häufig in der Entwicklung von Luftblasen oder durch Abscheidung eines luftförmigen Körpers aus Flüssigkeiten, in anderen Fällen durch Bildung von festen aus flüssigen oder luftförmigen, in noch anderen Fällen durch Bildung von flüssigen aus festen oder luftförmigen Körpern, mitunter durch Hervorrufung ganz neuer farbiger Körper aus farblosen oder auch durch Umänderung von Farben u. s. w.

Die Producte der chemischen Thätigkeit, sie mögen in Folge von Durchdringung oder Abstossung entstanden sein, unterscheiden sich von den ursprünglichen Körpern durch die Verschiedenheit der meisten physikalischen Eigenschaften, die Verbindungen zweier oder mehrerer Körper von den Gemengen oder Gemischen ihrer Bestandtheile aber dadurch, dass sie sich nicht, wie jene, selbst dem bewaffneten Auge (unter dem Mikroskop) die Bestandtheile neben einander erkennen lassen oder, wo die Beschauung nicht anwendbar ist, wie z. B. in zusammengesetzten Flüssigkeiten

und Gasarten, keine der chemischen Eigenschaften der Bestandtheile besitzen.

Die Lehre von der chemischen Kraft zerfällt nach dem Grad dieser Kraft in einem Körper gegen alle übrige in die chemische Verwandtschaftslehre oder Affinitätslehre und nach den Gewichts- und Raumverhältnissen, in denen sich die verschiedenen Arten einfacher und zusammengesetzter Arten der Materie unter einander verbinden können, in die chemische Messkunst oder Stöchiometrie, deren Betrachtung Gegenstand der beiden folgenden Unterabtheilungen ist.

a) Die chemische Verwandtschafts- oder Affinitätslehre.

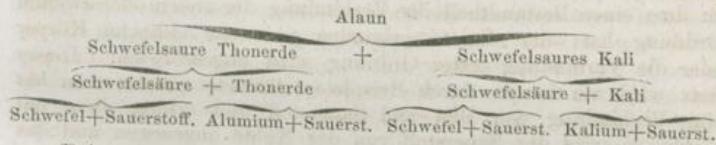
Die chemische Verwandtschaft oder Affinität der Naturkörper zerfällt in Folge der Erscheinungen, welche bei der gegenseitigen Wechselwirkung verschiedener Arten der Materie auftreten, in vier Arten, nemlich in die Verwandtschaft zur Zusammensetzung, in die Verwandtschaft zur Zusammensetzung mit gleichzeitiger Abstossung, in Verwandtschaft zur wechselseitigen Zusammensetzung und in die Verwandtschaft zur Zusammensetzung oder Abstossung unter Gegenwart eines dritten Körpers.

1) Die Verwandtschaft zur Zusammensetzung.

Mischende Verwandtschaft.

Zwei verschiedenartige Körper verbinden sich zu einem neuen Ganzen. Mit wenigen Ausnahmen verbinden sich nur einfache mit einfachen und zusammengesetzte mit auf gleicher Stufe der Zusammensetzung stehenden zusammengesetzten Körpern und stets müssen die letzteren noch von einander verschieden sein, wenn sie sich verbinden sollen. Je nachdem sich nun einfache Körper mit einfachen, aus zwei einfachen Körpern bestehende Verbindungen mit aus zwei Körpern zusammengesetzten, oder Verbindungen dieser Art mit Verbindungen gleicher Zusammensetzung durchdringen, entstehen die Verbindungen der ersten, zweiten, dritten oder noch höheren Ordnung; je zusammengesetzter aber die Verbindungen werden, um so mehr schwindet ihre chemische Differenz, d. h. die in jedem Bestandtheil enthaltene chemische Kraft wird immer mehr in den Zustand der Ruhe übergeführt, und deshalb finden die chemischen Durchdringungen zwischen den zusammengesetzten Körpern mit weit weniger auffallenden Erscheinungen statt und die neu entstehenden Verbindungen zeigen geringere Veränderungen in den Eigenschaften der näheren Bestandtheile.

Die Stoffe, welche zu einer Verbindung zusammentreten, heissen deren nächste Bestandtheile; sind diese selbst wieder aus zusammengesetzten Körpern gebildet, so heissen sie die näheren Bestandtheile, und die diese bildenden einfachen Körper werden die entferntesten Bestandtheile einer Verbindung genannt. So besteht z. B. der Alaun aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali; diese heissen die nächsten Bestandtheile des Alauns; wie ihre Bezeichnung ausdrückt, bestehen sie aus Schwefelsäure und Thonerde und Schwefelsäure und Kali, also sind die entfernteren Bestandtheile des Alauns Schwefelsäure, Thonerde und Kali; jedoch besteht die Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, die Thonerde aus Aluminium und Sauerstoff, und das Kali aus Kalium und Sauerstoff; diese bilden die entferntesten oder, da sie nicht weiter zerlegbar sind, die Grundbestandtheile des Alauns. Man kann demnach folgendes Bild dieser Zergliederung aufstellen:



Bei genauerer Betrachtung dieses Beispiels findet man, dass die beiden nächsten Bestandtheile eine gleichnamige Säure, und die entfernteren Bestandtheile, das Kali, die Thonerde und die Schwefelsäure, einen gemeinschaftlichen entferntesten Bestandtheil, den Sauerstoff, enthalten. Dieser Fall steht aber nicht vereinzelt, sondern es ist vielmehr ein fast allgemeines Gesetz, dass die nächsten Bestandtheile einer Verbindung der zweiten Ordnung immer einen und denselben einfachen (in dem gegebenen Beispiel Sauerstoff), und die nächsten Bestandtheile einer Verbindung der dritten Ordnung einen gemeinschaftlichen zusammengesetzten Körper (hier die Schwefelsäure) enthalten.

In den Fällen, wo sich ein einfacher mit einem zusammengesetzten Körper zu einem neuen Ganzen, und ohne dass etwas abgeschieden wird, verbinden kann, verhält sich der letztere gegen alle übrigen einfachen Körper selbst wie ein solcher und wird, da die einfachen Körper auch Radicale heissen, ein zusammengesetztes Radical, und die Betrachtung der chemischen Verhältnisse derselben die Chemie der zusammengesetzten Radicale genannt. Bei den Körpern, welche unorganische Körper genannt werden, kennen wir bis jetzt nur wenige zusammengesetzte Radicale; bei der Betrachtung der organischen Körper ist man jedoch schon mit einer ziemlich grossen Zahl zusammenge-

setzter Radicale bekannt geworden, und man bezeichnet desshalb im Besonderen die wissenschaftliche Betrachtung der chemischen Verhältnisse der organischen Körper als Chemie der zusammengesetzten Radicale und die der unorganischen Körper als Chemie der einfachen Radicale.

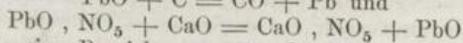
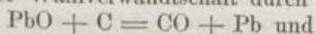
2) Die Verwandtschaft zur Zusammensetzung mit gleichzeitiger Abstossung.

Einfache Wahlverwandtschaft.

Zwei Körper, von denen der eine einfach oder eine Verbindung erster Ordnung, der zweite aber eine Verbindung der ersten oder zweiten Ordnung ist, bilden einen neuen zusammengesetzten Körper, indem der einfache Körper oder die Verbindung der ersten Ordnung eine grössere chemische Anziehung oder Verwandtschaft zu dem einen Bestandtheil der Verbindung der ersten oder zweiten Ordnung hat; der damit verbunden gewesene einfache Körper oder die Verbindung erster Ordnung wird abgeschieden. Dieser Satz wird am besten durch Beispiele erläutert; gesetzt, man hat eine Verbindung von Blei und Sauerstoff und erhitzt diese mit Kohle, so wird der Sauerstoff von der Kohle angezogen und das Blei regulinisch abgeschieden. Hier besitzt also die Kohle eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das Blei zu diesem zeigt, denn sie entzieht diesen Körper seiner Verbindung mit Blei und dieses wird als Metall abgeschieden. Hier ist die Kohle der einfache Körper, die Verbindung des Bleis mit Sauerstoff eine Verbindung der ersten Ordnung. Die einfache Wahlverwandtschaft zwischen Verbindungen der zweiten und ersten Ordnung zu verdeutlichen, dient die Lösung des mit Sauerstoff verbundenen Bleis in Salpetersäure, d. h. das salpetersaure Bleioxyd; kommt diese Lösung mit Kalk, einer Verbindung der ersten Ordnung aus Calcium und Sauerstoff, in Berührung, so zieht dieser die Salpetersäure zu einer löslichen Verbindung der zweiten Ordnung an, während eine Verbindung der ersten Ordnung, die des Bleis mit Sauerstoff, abgeschieden wird.

Will man die Erfolge der einfachen Wahlverwandtschaft in Buchstaben ausdrücken, so hat man für den ersten Fall, wenn man Blei durch A, Sauerstoff durch B und Kohle durch C bezeichnet, einfach diese durch $AB + C = AC + B$, für den zweiten Fall aber, wenn man Salpetersäure durch D und Kalk durch E ausdrückt, durch $AB, D + E = AB + DE$ zu bezeichnen. Nun haben alle Grundstoffe bestimmte, unten bei der Messkunst angegebene Buchstabenbezeichnungen, nemlich Blei Pb, Sauerstoff O

und Kohle C; eben so werden die Verbindungen der ersten Ordnung durch Zusammenstellung der Buchstabenbezeichnungen ihrer Grundbestandtheile, also die Salpetersäure als eine Verbindung von Stickstoff (N) mit 5 Anth. Sauerstoff (O) durch NO_5 und der Kalk als eine Verbindung von Calcium (Ca) mit Sauerstoff (O) durch CaO , die Verbindungen der zweiten Ordnung aber durch ein Kommazeichen zwischen den Bezeichnungen ihrer nächsten Bestandtheile ausgedrückt. Es lassen sich die Erfolge der beiden Fälle von einfacher Wahlverwandtschaft durch die Formeln



ausdrücken, eine Bezeichnungsweise des Vorganges bei den chemischen Processen, die uns nicht allein den Erfolg klar vor Augen stellt, sondern auch, wie bei der Messkunst näher erörtert wird, genau die Gewichtsverhältnisse anzeigt, in welchen wir die Körper auf einander wirken zu lassen haben. Man drückt auch die Vorgänge in Worten auf nachstehende Weise aus:

neue Verbindung: Kohlenoxyd

alte Verbindung: $\left. \begin{array}{l} \text{Sauerstoff} + \text{Kohle} \\ \text{Bleioxyd} = \end{array} \right\}$

$\left. \begin{array}{l} \text{Blei} \\ \text{rein} \end{array} \right\}$

oder: neue Verbindung: salpetersaurer Kalk

alte Verbindung: $\left. \begin{array}{l} \text{Salpetersäure} + \text{Kalk} \\ \text{salpetersaures Bleioxyd} = \end{array} \right\}$

Diese Art der Demonstration eignet sich jedoch besser bei mündlichen Vorträgen zur Aufstellung an der Tafel, als in Büchern, wo sie zu viel Raum wegnehmen würde; selbstverständlich kann man sich statt der Worte der chemischen Bezeichnungen der einfachen und zusammengesetzten Körper bedienen.

Die Reihenfolge, in welcher die Verwandtschaft eines Körpers zu den übrigen Körpern steht, bildet die Verwandtschaftsreihe eines Körpers. So hat z. B. gegen Bleioxyd die Kohlensäure die geringste Verwandtschaft, dieser folgt die Essigsäure, dieser die Salpetersäure, dieser die Phosphorsäure, dieser die Schwefelsäure, denn aus dem kohlen-sauren Bleioxyd wird durch Essigsäure unter Austreibung von Kohlensäure essigsäures Bleioxyd, aus diesem durch Salpetersäure unter Abscheidung von Essigsäure salpetersaures Bleioxyd, aus diesem durch Phosphorsäure unter Abscheidung von Salpetersäure phosphorsaures Bleioxyd und aus diesem durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Phosphorsäure schwefelsaures Bleioxyd gebildet. Man hatte früherhin diese Reihenfolgen

der Verwandtschaft, besonders in Bezug der Verwandtschaftsreihe eines basischen Körpers zu allen Säuren oder einer Säure zu allen basischen Körpern in den sog. Verwandtschaftstafeln zusammengestellt, aber diese jetzt gänzlich aufgegeben, da durch die Veränderung der Bedingungen abweichende Resultate erhalten werden und zu viele Ausnahmen aufgestellt werden mussten.

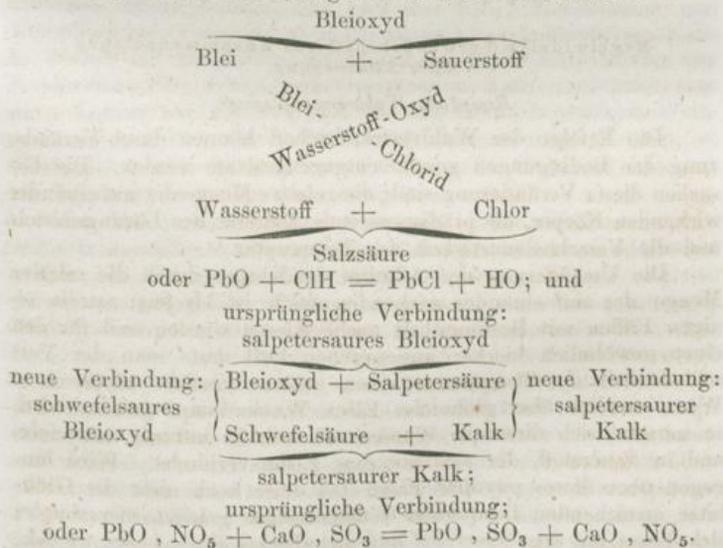
Einfache Wahlverwandtschaft mit Abstossung findet auch durch die Einwirkung einfacher Körper auf die Verbindungen der zweiten Ordnung statt, indem dabei ein einfacher Körper abgeschieden und dagegen eine neue Verbindung der zweiten Ordnung, in welcher aber nur einer der entferntesten Bestandtheile ein anderer ist, gebildet wird. Diese Modification der einfachen Wahlverwandtschaft tritt insbesondere bei den wirklichen Metallsalzen, d. h. bei denjenigen Verbindungen zweiter Ordnung, welche aus einer Sauerstoffsäure und der basischen Sauerstoffverbindung eines schweren Metalles bestehen, auf. Wenn die Lösung eines Metallsalzes mit einem Metall in Berührung kommt, welches eine grössere Anziehung zum Sauerstoff hat als das bereits in Verbindung befindliche, so zieht das hinzugegebene Metall aus dem gesauerstofften Metall in der Verbindung der zweiten Ordnung den Sauerstoff an und tritt nun als basischer Körper mit der vorhandenen Säure in eine neue Verbindung, während das gebundene gewesene Metall als solches abgeschieden wird; z. B. schwefelsaures Silberoxyd, d. h. die Verbindung zweiter Ordnung aus Silber und Sauerstoff einerseits und Schwefel und Sauerstoff andererseits, in der wässrigen Lösung mit metallischem Kupfer in Berührung gebracht, so zieht letzteres den Sauerstoff aus der Silberverbindung desselben zu Kupferoxyd an, welches sich mit der vorhandenen Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet, während das Silber als Metall abgeschieden wird. Setzt man das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd dann mit Eisen in Berührung, so findet ein gleicher Erfolg statt; das Eisen zieht den Sauerstoff zu Eisenoxydul an, das sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet, und das Kupfer wird metallisch abgeschieden.

Auf dem Wege der einfachen Wahlverwandtschaft ist es oft allein möglich, chemische Verbindungen der ersten Ordnung darzustellen und überhaupt zusammengesetzte Körper zu analysiren, d. h. sie in Verbindungen niederer Ordnungen zu zerlegen und sie durch Wägen zu bestimmen und aus ihrer bekannten Zusammensetzung die Menge der Grundbestandtheile zu bestimmen.

3) Die Verwandtschaft zur wechselseitigen Zusammensetzung.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Zwei chemischdifferent, also zu einander eine grosse Affinität habende Körper verbinden sich bei gewissen Bedingungen auch dann, wenn jeder derselben bereits mit einem anderen Körper verbunden ist und diese mit ihnen verbundenen Körper treten ebenfalls mit einander in Verbindung. Ist z. B. Blei mit Sauerstoff verbunden in Berührung mit Salzsäure, d. h. mit der Verbindung der ersten Ordnung von Chlor mit Wasserstoff, so wird durch die grössere Affinität des Bleis zum Chlor und der des Sauerstoffes zum Wasserstoff ein Austausch der Bestandtheile in der Weise veranlasst, dass Chlorblei und Wasser, d. h. die Verbindung des Sauerstoffes mit Wasserstoff entsteht. Oder salpetersaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Kalk zusammengebracht bedingt die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd, da das Bleioxyd eine grössere Verwandtschaft zur Schwefelsäure als zur Salpetersäure hat, und die abgeschiedene Salpetersäure verbindet sich mit dem Kalk wegen der bedeutenden chemischen Differenz beider Körper. Die Erfolge werden durch folgende Schemata versinnlicht:

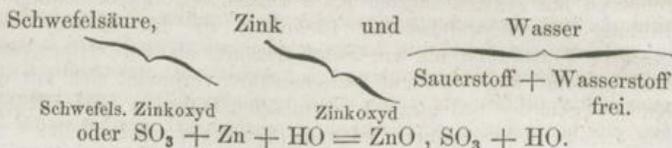


Auch durch doppelte Wahlverwandtschaft werden viele chemische Präparate dargestellt und analytische Arbeiten möglich gemacht.

4) Die Verwandtschaft zur Zusammensetzung und Abstossung durch Gegenwart eines dritten Körpers.

Prädisponirende Wahlverwandtschaft.

Zwei Körper verschiedener Art, von denen einer einfach, der andere mit einem dritten verbunden ist, verbinden sich nur dann, wenn ein zusammengesetzter Körper vorhanden ist, der eine grosse Affinität zu der entstehenden Verbindung hat. So verbindet sich das Zink nicht mit dem Sauerstoff des Wassers, wenn es damit in Berührung gesetzt wird; ist aber gleichzeitig eine Substanz vorhanden, welche eine grosse Affinität zu basischen Oxyden hat, z. B. Schwefelsäure, so bestimmt diese das Zink, auf das Wasser zersetzend zu wirken, sich mit dessen Sauerstoff zu einem basischen Oxyd zu verbinden, das der Affinität der Schwefelsäure Genüge leistet, und Wasserstoff wird abgeschieden. Der Erfolg wird durch folgendes Schema versinnlicht:



Regelwidrige Verwandtschaft zur Zusammensetzung
oder Abstossung.

Reciproke Wahlverwandtschaft.

Die Erfolge der Wahlverwandtschaft können durch Veränderung der Bedingungen gerade entgegengesetzte werden. Die Ursachen dieser Veränderung sind: die relative Menge der auf einander wirkenden Körper, die prädisponirende Affinität des Lösungsmittels und die Verschiedenartigkeit der Temperatur.

Die Umänderung der Affinität der Körper durch die relative Menge der auf einander wirkenden Stoffe ist bis jetzt nur in einigen Fällen mit Bestimmtheit nachgewiesen worden und für den einen gewöhnlich hierher angezogenen Fall muss man der Verschiedenheit der Temperatur einen grossen Einfluss zuschreiben. Wenn nemlich über glühendes Eisen Wasserdampf geleitet wird, so zersetzt sich dieser in Wasserstoff, welcher luftartig entweicht, und in Sauerstoff, der sich mit dem Eisen verbindet. Wird hingegen über dieses oxydirte Eisen bei einer noch nicht die Glühhitze erreichenden Temperatur Wasserstoffgas geleitet, so verbindet sich dieses mit dem Sauerstoff und metallisches Eisen bleibt zurück. Am bestimmtesten zeigt sich die Umänderung des Affinitätsverhältnisses durch die relativen Massen der auf einander wirkenden

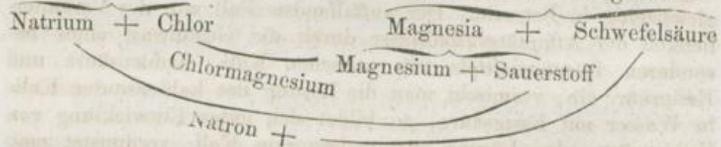
Stoffe zwischen Bleioxyd, Essigsäure und Kohlensäure; übergiesst man die Verbindung des Bleioxydes mit Kohlensäure mit wasserhaltiger Essigsäure, so wird Kohlensäure abgeschieden und essigsäures Bleioxyd gebildet; lässt man hingegen in eine wässrige Lösung von essigsäurem Bleioxyd Kohlensäuregas strömen, so findet bis zu einem gewissen Grad die Zersetzung des essigsäuren Bleioxydes statt, indem eine gewisse Quantität kohlensaures Bleioxyd entsteht und eine entsprechende Menge Essigsäure frei wird.

Das Löslichkeitsvermögen der vorhandenen Flüssigkeit auf die entstehenden Verbindungen bedingt eine Modification des Affinitätsverhältnisses oder es wird gänzlich aufgehoben, wenn keine Flüssigkeit vorhanden ist, die den entstehungsfähigen Körper lösen könnte. Für letzteren Fall findet man hinreichende Beispiele bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle, wie z. B. die wasserärmste Schwefelsäure keine oder nur wenig Wirkung auf Zink äussert, weil die entstehende Verbindung keinen Körper vorfindet, in welchem sie sich lösen kann. Hier kommt jedoch die Unbeweglichkeit der mit einander in Berührung stehenden Körper gleichzeitig in Betracht. Der auffallendste Fall von der Veränderlichkeit der Affinitätsverhältnisse durch die Gegenwart eines besonderen Lösungsmittels tritt zwischen Kali, Kohlensäure und Essigsäure ein; vermischt man die Lösung des kohlensauren Kalis in Wasser mit Essigsäure, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine Lösung von essigsäurem Kali; verdunstet man diese Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in starkem Weingeist auf und lässt durch die Lösung Kohlensäuregas strömen, so bildet sich wieder kohlensaures Kali, das in Weingeist unlöslich ist, während dieser nun freie Essigsäure enthält.

Die Temperatur äussert einen sehr hohen Einfluss auf die Affinität der Körper, indem einerseits bei den höheren Temperaturgraden die Affinität der Wärme zu dem festen Körper, welcher am meisten geneigt ist, in Dampf verwandelt zu werden, ins Spiel kommt, andererseits aber die Cohäsion der Körper modificirt wird. Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoffsäure mit Superoxyden zusammen, so wird ein Theil des Sauerstoffes der letzteren von dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser angezogen und dagegen Chlor in Freiheit gesetzt; leitet man hingegen Chlorgas mit Wasserdämpfen durch eine glühende Porzellanröhre, so zieht das Chlor aus den Wasserdämpfen Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure an und Sauerstoff wird abgeschieden. Vermischt man borsaures Natron in seiner wässrigen Lösung mit Schwefelsäure, so wird Borsäure abgeschieden und schwefelsäures Natron gebildet; erhitzt man dieses aber im trocknen Zustand mit

Borsäure, so wird Schwefelsäure abgeschieden und borsaures Natron gebildet. Auch zwischen Verbindungen der ersten und zweiten Ordnung kann durch einen Wechsel der Temperatur ein vollständiger Umtausch der Grundbestandtheile veranlasst werden. Ein sehr merkwürdiges Beispiel haben wir in den nächsten festen Bestandtheilen der Mutterlauge von Salinen, nemlich in der schwefelsauren Magnesia und in dem Chlornatrium; diese beiden Körper bestehen neben einander bei jedem über den Gefrierpunkt des Wassers liegenden Temperaturgrad; fällt aber die Temperatur darunter, so tritt das Chlor des Chlornatriums an das Magnesium der Magnesia zu Chlormagnesium, deren Sauerstoff aber an das Natrium zu Natron, welches sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbindet, das wegen der niedrigen Temperatur grösstentheils auskrystallisirt, während das Chlormagnesium gelöst bleibt. Mit dem Steigen der Temperatur über den Gefrierpunkt werden dann aus dem Chlormagnesium und schwefelsauren Natron wieder Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia gebildet.

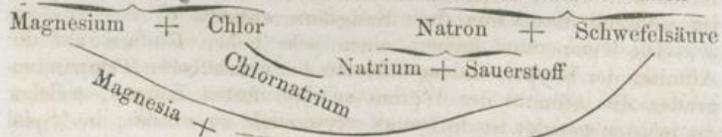
Bei dem Fallen der Temperatur unter 0° wird also aus
Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia



Chlormagnesium und schwefelsaures Natron;

bei dem Steigen der Temperatur über 0° aus

Chlormagnesium und schwefelsaurem Natron



Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia

gebildet und man kann also im Sommer aus der Mutterlauge der Salinen schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) und Chlornatrium (Kochsalz), im Winter aber schwefelsaures Natron (Glaubersalz) und Chlormagnesium gewinnen.

Verwandtschaft durch Contact.

Metalgtische Wahlverwandtschaft.

Gewisse chemische Veränderungen lassen sich nicht durch die dargelegten Erfahrungssätze über die Affinitätsverhältnisse er-

klären; hierher gehören die Veränderungen der Naturkörper, welche sie nicht für sich erleiden, wohl aber, wenn sie mit gewissen Körpern zugleich in Berührung sind, welche aber selbst für die Zersetzung oder Neubildung von Verbindungen nichts abgeben oder aus jenen etwas erhalten.

Die Körper, welche in anderen derartige Erscheinungen veranlassen, erleiden dabei entweder gar keine Veränderung, oder sind selbst in einem Zustand der Zersetzung begriffen. Die Erscheinungen, welche Körper der ersteren Art veranlassen, werden Contacterscheinungen genannt; sie sind dreierlei Art, nemlich dass sie zwei einfache oder zwei zusammengesetzte Körper bestimmen, sich zu verbinden (wie z. B. der Platinschwamm die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser bedingt und die Schwefelsäure mit vielem Wasser in der Siedhitze die Umwandlung von Holzfaser oder Gummi, $C_{12}H_{10}O_{10}$, durch Aufnahme von Wasser, $2HO$, in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, veranlasst), oder dass sie einen zusammengesetzten Körper in zwei einfacher zusammengesetzte Verbindungen zerlegen (wie z. B. die Schwefelsäure in der Hitze den Weingeist, $C_4H_6O_2$, bestimmt, in Aether, C_4H_5O , und Wasser, HO , zu zerfallen), oder dass sie einen einfachen Körper bestimmt, durch Verbindung mit einem zusammengesetzten Körper zwei neue Verbindungen zu bilden (wie z. B. der Platinmohr in Folge seines mechanisch-verdichteten Sauerstoffgases den Weingeist, $C_4H_6O_2$, durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, $C_4H_3O_3$, und Wasser, $3HO$, verwandelt). In allen diesen Fällen erleiden die Körper, welche die Contacterscheinungen veranlassen, keine oder, wie die Schwefelsäure bei der Zersetzung des Weingeistes in Aether und Wasser, nur eine unwesentliche Veränderung, indem hier die Aetherbildung in einem gewissen Grade begrenzt ist.

Diejenigen Affinitätserscheinungen, welche durch selbst in Zersetzung begriffene Körper entstehen, werden im Allgemeinen Gährungserscheinungen genannt und beschränken sich auf die Veränderung gewisser organischer Körper durch andere selbst in Zersetzung begriffene organische Körper, ohne dass deren Zersetzungsproducte oder Grundbestandtheile bei der Umänderung jener selbst eine Rolle spielen, d. h. an diese etwas abgeben oder von ihnen etwas aufnehmen. Man hat diese Erfolge einer besonderen Kraft, der katalytischen Kraft, zugeschrieben, welche in den leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen organischen Körpern bei deren freiwilligen Zersetzung hervorgerufen werde und sich dann gegen andere damit in Berührung stehende Körper thätig zeige. Da jedoch die griechische *καταλυσις* eine Zerstörung ausdrückt, in den Erscheinungen dieser Kraft aber mehr eine Um-

änderung der Stoffe und Gruppierung zu einem oder mehreren neuen Körpern wahrnehmbar ist, so haben wir diese Kraft die metalytische Kraft und ihre Erscheinungen die metalytische Wahlverwandschaft genannt, weil die griechische *μεταλυσίς* nur eine Umänderung bedeutet. Die nähere Erörterung der hierher gehörenden Erscheinungen ist unter den Gährungsercheinungen nachzulesen.

b) Die chemische Messkunst oder Stöchiometrie.

Bei der Verfolgung der Erscheinungen der mischenden Wahlverwandschaft mit der Wage findet man, dass die in Verbindung tretenden Körper unter bestimmten Verhältnissen stets in bestimmten Verhältnissen zusammentreten, bei den Erscheinungen der einfachen Wahlverwandschaft, dass zur vollständigen Abscheidung eines Bestandtheiles eines zusammengesetzten Körpers stets eine bestimmte Menge des die Abscheidung bedingenden Körpers erforderlich ist, und endlich bei den Erscheinungen der doppelten Wahlverwandschaft, dass bei der wechselseitigen Zersetzung zusammengesetzter Körper die neu in Verbindung tretenden Körper sich gegenseitig vollständig sättigen, d. h. jeder der in Umtausch getretenen Bestandtheile hat den anderen Bestandtheil so vollständig aufgenommen, dass keiner derselben frei oder ungebunden geblieben ist. Insbesondere zeigt sich bei den Erscheinungen der doppelten Wahlverwandschaft der Umstand, dass, wenn jeder der ursprünglichen Körper neutral oder in dem Zustand der Sättigung war (was man bei den Verbindungen der zweiten Ordnung und namentlich bei den Salzen den Neutralitätszustand nennt, wobei dieselben weder die Eigenschaften einer Säure, noch die einer Basis erkennen lassen), auch die neu entstehenden Verbindungen neutral sind oder ihre Bestandtheile sich gegenseitig vollständig gesättigt haben.

Diese letztere Erscheinung nennt man das Gesetz der ungestörten Neutralität; sie gab die Veranlassung zu der Ansicht, dass sich die einfachen und zusammengesetzten Körper bei ihrer Verbindung unter bestimmten Bedingungen in bestimmten Verhältnissen verbinden müssen und dass bei der Zersetzung einer Verbindung der ersten, zweiten oder dritten Ordnung stets eine bestimmte Menge eines einfachen Körpers oder einer Verbindung der ersten und zweiten Ordnung erforderlich sei. Diese Ansicht wurde auch vollständig durch Versuche als wahr erkannt und in Folge dieser Versuche die chemische Messkunst oder Stöchiometrie als ein besonderer Theil der theoretischen Chemie aufgestellt. Dieser Theil gab den chemischen Lehren die sicherste Unterlage,

die Mathematik, und seine Kenntniss ist nicht allein für den Chemiker vom Fach, sondern auch für den Pharmaceuten und Jeden, der sich mit chemischen Arbeiten beschäftigt, von grösster Wichtigkeit, denn man lernt dadurch, den Gang der Versuche und Arbeiten schon im Voraus zu bestimmen, die Wahrheit derselben auch auf mathematischem Wege zu erforschen und zu controlliren und mit einem geringeren Aufwand untadelhafte Producte zu erzeugen.

Die Gesetze der Stöchiometrie sind folgende:

1) Die einfachen und zusammengesetzten Körper verbinden sich mit einfachen und zusammengesetzten Körpern unter bestimmten Bedingungen in unveränderlichen Verhältnissen oder das Bestandtheilsverhältniss eines jeden zusammengesetzten Körpers ist ein Constantes, so lange derselbe seine charakteristischen Eigenschaften beibehält.

Dieses Gesetz drückt deutlich aus, dass es zur Erzeugung irgend eines zusammengesetzten Körpers von bestimmten unveränderlichen Eigenschaften erforderlich ist, die Bestandtheile in bestimmten Gewichtsquantitäten zusammentreten zu lassen, und dass ein *Plus* des einen oder anderen Bestandtheils über diese Verhältnisse nicht in Verbindung tritt.

Wenn man Schwefel und Eisen zur chemischen Durchdringung durch Erhitzung beider Körper mit einander bringt, so verbinden sich jedesmal 16 Theile (Gran, Quentchen, Loth u. s. w.) des ersteren mit 28 Theilen (Gran, Quentchen, Loth u. s. w.) des letzteren; das, was über dieses Verhältniss an Schwefel oder Eisen vorhanden ist, tritt nicht in Verbindung und bildet mit dieser nur ein mechanisches Gemenge, das sich in Folge von mechanischen Lösungsmitteln, z. B. wenn Schwefel im Ueberschuss ist, durch Schwefelalkohol in Schwefeleisen und Schwefel zerlegen lässt.

Die Gewichtstheile, in welchen sich die Körper unter einander verbinden, heissen die Mischungsgewichte oder chemischen Antheile der Körper, nach einer gewissen Ansicht auch die Atomengewichte. Zur Feststellung derselben nimmt man irgend einen einfachen Körper als 1,0 (wie z. B. den Wasserstoff für diese Zahl) oder als 100,0 (den Sauerstoff) an und berechnet hiernach das Mischungsgewicht aller übrigen Körper.

2) Die Zersetzung zusammengesetzter Körper der ersten, zweiten und dritten Ordnung geschieht unter bestimmten Bedingungen stets durch bestimmte Mengen einfacher Körper oder Verbindungen der ersten oder zweiten Ordnung.

Dieses Gesetz fällt eigentlich mit dem ersten zusammen, da

die Abscheidung eines Bestandtheiles eines zusammengesetzten Körpers durch einen anderen Körper durch die Verbindung des letzteren mit den anderen Bestandtheilen des ursprünglichen zusammengesetzten Körpers bedingt wird. Die Gewichtsverhältnisse, in welchen diese Abscheidung erfolgt, ist den Mischungsgewichten entsprechend und sie werden deshalb die Verhältnisszahlen oder chemischen Aequivalente genannt. Je nachdem nun Wasserstoff = 1,0 oder Sauerstoff = 100,0 als vergleichende Zahl für die Mischungsgewichte der Körper angenommen wird, erhält man folgende Verhältnisszahlen oder Aequivalente für die einfachen Körper, wobei wir die chemische Bezeichnung derselben, gebildet aus der lateinischen Benennung durch den ersten Buchstaben oder, wo mehrere derselben einen gleichen Anfangsbuchstaben haben, durch Beifügung einer der ersten folgenden Buchstaben, zugleich angeben. In der Aufstellung der Verhältnisszahlen folgen wir Dumas, der von der durch viele Versuche begründeten Ansicht ausgeht, dass sie ganze, halbe oder viertel Multipla des Wasserstoffäquivalentes sind.

		Wasserstoff = 1,0. Sauerstoff = 100,0.	
Wasserstoff	<i>Hydrogenium</i>	= H = 1,00	oder 12,50
Kohlenstoff	<i>Carbonium</i>	= C = 6,00	" 75,00
Lithonmetall	<i>Lithium</i>	= L = 7,00	" 87,50
Beryllmetall	<i>Beryllium</i>	= Be = 7,00	" 87,50
Sauerstoff	<i>Oxygenium</i>	= O = 8,00	" 100,00
Bor	<i>Borium</i>	= B = 11,00	" 137,50
Talkerdemetall *)	<i>Magnesium</i>	= Mg = 12,00	" 150,00
Thonerdemetall	<i>Aluminium</i>	= Al = 13,75	" 169,375
Stickstoff	<i>Nitrogenium</i>	= N = 14,00	" 175,00
Schwefel	<i>Sulphur</i>	= S = 16,00	" 200,00
Fluor	<i>Fluorium</i>	= F = 19,00	" 237,50
Kalkmetall	<i>Calcium</i>	= Ca = 20,00	" 250,00
Kiesel	<i>Silicium</i>	= Si = 21,00	" 262,50
Sodametall	<i>Natrium</i>	= Na = 23,00	" 287,50
Titan	<i>Titanium</i>	= Ti = 25,25	" 315,625
Chrom	<i>Chromium</i>	= Cr = 26,50	" 331,25
Mangan	<i>Manganium</i>	= Mn = 27,50	" 343,75
Eisen	<i>Ferrum</i>	= Fe = 28,00	" 350,00
Kobalt	<i>Cobaltum</i>	= Co = 29,50	" 368,75
Nickel	<i>Niccolum</i>	= Ni = 29,50	" 368,75
Phosphor	<i>Phosphorus</i>	= P = 31,00	" 387,50
Kupfer	<i>Cuprum</i>	= Cu = 31,75	" 396,875
Yttererdemetall	<i>Yttrium</i>	= Y = 32,25	" 403,125
Zink	<i>Zincum</i>	= Zn = 32,75	" 409,375
Zirkonmetall	<i>Zirconium</i>	= Zr = 33,50	" 418,75
Chlor	<i>Chlorium</i>	= Cl = 35,50	" 443,75
Pottaschenmetall	<i>Kalium</i>	= K = 39,00	" 487,50

*) Dumas giebt das Wasserstoffäquivalent des Magnesiums zu 15,50 an, mithin wäre dessen Sauerstoffäquivalent = 187,50.

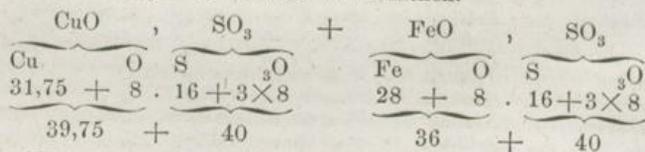
		Wasserstoff = 1,0.	Sauerstoff = 100,0.
Selen	<i>Selenium</i>	= Se = 40,00	oder 500,00
Strontianmetall	<i>Strontium</i>	= Sr = 43,75	" 546,875
Lanthan	<i>Lanthanium</i>	= La = 47,00	" 587,50
Cerer	<i>Cerium</i>	= Ce = 47,25	" 590,625
Molybdän	<i>Molybdaenium</i>	= Mo = 48,00	" 600,00
Didym	<i>Didymium</i>	= Di = 49,50	" 618,75
Ruthen	<i>Ruthenium</i>	= Ru = 52,00	" 650,00
Rhodium	<i>Rhodium</i>	= R = 52,25	" 653,125
Palladium	<i>Palladium</i>	= Pd = 53,25	" 665,675
Kadmium	<i>Cadmium</i>	= Cd = 56,00	" 700,00
Zinn	<i>Stannum</i>	= Sn = 59,00	" 737,50
Thormetall	<i>Thorium</i>	= Th = 59,50	" 743,75
Uran	<i>Uranium</i>	= U = 60,00	" 750,00
Tellur	<i>Tellurium</i>	= Te = 64,00	" 800,00
Barytmetall	<i>Baryum</i>	= Ba = 68,50	" 856,25
Vanadin	<i>Vanadium</i>	= V = 68,50	" 856,25
Arsen	<i>Arsenium</i>	= As = 75,00	" 937,50
Brom	<i>Bromium</i>	= Br = 80,00	" 1000,00
Tantal	<i>Tantalium</i>	= Ta = ?	" ?
Wolfram	<i>Wolframium</i>	= W = 92,00	" 1150,00
Platin	<i>Platinum</i>	= Pt = 98,50	" 1231,25
Irid	<i>Iridium</i>	= Ir = 98,75	" 1234,375
Osmium	<i>Osmium</i>	= Os = 99,50	" 1243,75
Quecksilber	<i>Hydrargyrum</i>	= Hg = 100,00	" 1250,00
Blei	<i>Plumbum</i>	= Pb = 103,50	" 1293,75
Wismuth	<i>Bismuthum</i>	= Bi = 107,00	" 1337,50
Silber	<i>Argentum</i>	= Ag = 108,00	" 1350,00
Antimon*)	<i>Stibium</i>	= Sb = 122,00	" 1525,00
Iod	<i>Iodium</i>	= I = 127,00	" 1587,50
Gold	<i>Aurum</i>	= Au = 196,50	" 2456,25
Erbin	<i>Erbium</i>	= E = ?	" ?
Niob	<i>Niobium</i>	= Nb = ?	" ?
Pelop	<i>Pelopium</i>	= Pe = ?	" ?
Terbin	<i>Terbium</i>	= Tb = ?	" ?
Ilmen	<i>Ilmenium</i>	= Il = ?	" ?
Norin	<i>Norium</i>	= No = ?	" ?
Arid	<i>Aridium</i>	= Ar = ?	" ?

Diese Tabelle zeigt nun nicht allein, in welchen Quantitäten sich ein Körper mit allen übrigen einfachen Körpern in den einfachsten Verhältnissen verbindet und welche Quantitäten eines einfachen Körpers erforderlich sind, um aus einer Verbindung zweier einfacher Körper einen derselben auszuscheiden (vergl. das vierte Gesetz), sondern auch wie wir die einfachen Körper und ihre Verbindungen kurz und deutlich zu bezeichnen haben und dadurch mit wenigen Zeichen ein Bild der

*) Früherhin wurde das Wasserstoffäquivalent des Antimons = 129,0, das Sauerstoffäquivalent also zu 1612,50 angenommen; wir nehmen die obigen von Dumas aufgestellten Zahlen, als die richtigeren an.

chemischen Zusammensetzung eines Körpers, so wie des hierbei thätigen chemischen Processes geben können.

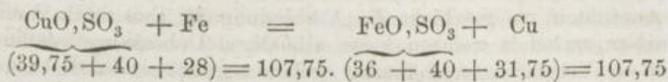
Will man z. B. Schwefeleisen aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen, so zeigt die obige Tabelle an, dass 16 Gewichtstheile Schwefel und 28 Gewichtstheile Eisen erforderlich sind. Da nun der Schwefel durch S, das Eisen durch Fe bezeichnet wird, so wird die Verbindung beider durch FeS bildlich dargestellt, welche Bezeichnung zugleich die quantitativen Verhältnisse in sich begreift. Soll Kupfer mit Sauerstoff verbunden werden, so sind auf 31,75 Gewichtstheile des ersten 8 Gewichtstheile des letzteren erforderlich und die Verbindung wird mit CuO bezeichnet, weil Cu das Zeichen für Kupfer und O das für Sauerstoff ist; verbindet sich dieses Oxyd mit einer anderen Verbindung der ersten Ordnung, z. B. mit Schwefelsäure, welche aus 16 Gewichtstheilen Schwefel und 3×8 Gewichtstheilen Sauerstoff (vergl. das fünfte Gesetz) besteht, also durch SO_3 bezeichnet wird, so drückt man diese Verbindung durch CuO, SO_3 aus; verbindet sich dieses mit einem anderen gleichartig zusammengesetzten Körper, z. B. mit schwefelsaurem Eisenoxydul, bestehend aus Eisenoxydul (FeO) und Schwefelsäure (SO_3), das durch FeO, SO_3 bezeichnet wird, so stellt man beide Bezeichnungen neben einander und verbindet sie durch ein Plus-Zeichen, und drückt also diese Verbindung durch $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3$ aus; wir erkennen aus dieser Formel zugleich die relative Zusammensetzung des Körpers und können dieses durch folgendes Schema versinnlichen.



Die Verbindung besteht also in ihren entferntesten Bestandtheilen aus 31,75 Kupfer, 28 Eisen, 32 Schwefel und 64 Sauerstoff oder in ihren näheren Bestandtheilen aus 39,75 Kupferoxyd, 36 Eisenoxydul und 2×40 Schwefelsäure oder in ihren nächsten Bestandtheilen aus 79,75 schwefelsaurem Kupferoxyd und 76 schwefelsaurem Eisenoxydul.

Soll Kupferoxyd durch Kohle zersetzt werden, so sind auf 39,75 Gewichtstheile der ersteren 6 Gewichtstheile Kohle nothwendig, denn 31,75 ist das Misch.-Gew. des Kupfers und 8 das des Sauerstoffes; das Misch.-Gew. der Kohle ist aber 6 und ein Aequivalent für 1 chem. Antheil Kupfer; soll schwefelsaures Kupferoxyd durch Eisen zersetzt werden, so sind auf 79,75 Gewichtstheile des ersteren 28 Gewichtstheile des letzteren nothwendig und

31,75 Gewichtstheile Kupfer werden abgeschieden, denn 31,75 ist das Misch.-Gew. des Kupfers, 8 das des Sauerstoffes und 40 das der Schwefelsäure, während 28 das für Eisen und ein Aequivalent für 31,75 Kupfer ist. Der Vorgang wird mit Zuziehung der betreffenden Gewichtsverhältnisse demnach durch folgende Formel ausgedrückt:



so dass also die Gesamtheit der Producte genau so gross, wie die der ursprünglichen Körper ist.

3) Luftförmige Körper verbinden sich in einfachen Raumverhältnissen und das Product der Verbindung, wenn es selbst wieder luftförmiger Beschaffenheit oder in diesem Zustand überführbar ist, steht in einem einfachen Raumverhältniss zu den Bestandtheilen, denn es ist entweder gleich dem Raume beider Bestandtheile, oder es hat eine Verdichtung erlitten.

Es ist dieses eins der merkwürdigsten Gesetze der chemischen Messkunst und unterscheidet sich besonders dadurch vom vorigen Gesetz über die Verbindung der Körper nach Gewichtsverhältnissen, dass die Gase bei den bis jetzt bekannten Thatsachen nur in wenigen Raumverhältnissen und dann stets nach ganzen Zahlen zusammentreten können und dass das specif. Gewicht der entstehenden Verbindungen stets entsprechend der stattgefundenen Verdichtung ist, während wir hierüber bei der Verbindung der festen Stoffe zu festen Körpern gar keine Anhaltepunkte haben.

Es ist selbst möglich, die Raumverhältnisse solcher Körper, die an und für sich nicht in den dampfförmigen Zustand übergeführt werden, aus ihren gas- oder dampfförmigen Verbindungen zu bestimmen. Wir wissen, dass beim Verbrennen der an und für sich feuerbeständigen Kohle in Sauerstoffgas dessen Volumen nicht vergrössert wird, obgleich es um $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes schwerer wird; wir wissen ferner, dass das Product der Verbrennung der Kohle in Sauerstoffgas, die Kohlensäure, beim Leiten über glühende Kohle noch so viel von dieser aufnimmt, als es bereits enthält, dass es sich aber auch dadurch in seinen Raum verdoppelt; hieraus können wir folgern, dass die Kohlensäure eine Verbindung aus gleichen Raumtheilen Kohlengas und Sauerstoffgas ist, die sich gerade zur Hälfte des ursprünglichen Volumens beider Körper verdichtet hat, denn sie verdoppelt sich in ihrem Volumen, wenn sie noch so viel Kohle aufnimmt, als sie bereits enthält.

4) Die Quantitäten derjenigen Körper, welche sich in mehr als in einem Verhältniss mit einem anderen Körper verbinden, sind stets Multipla oder aliquote Theile des ersten Verbindungsverhältnisses.

Dieses Gesetz lässt sich auch dahin ausdrücken: Verbindet sich ein Körper mit einem anderen in verschiedenen Gewichtsquantitäten, so geschieht die Verbindung in constanten Verhältnissen, zwischen welchen keine allmähigen Uebergänge stattfinden. Diese Verbindungsverhältnisse gehen regelmässig und entweder durch ganze Zahlen oder durch ganze und halbe Zahlen hinter einander oder in abwechselnden Zahlen vor sich. Die Progression in ganzen Zahlen zeigt sich in den Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff, denn es verbinden sich

14 Th. Stickstoff mit	$1 \times 8 = 8$ Th. Sauerst. zu Stickstoffoxydul,
14 " " "	$2 \times 8 = 16$ " " " Stickstoffoxyd,
14 " " "	$3 \times 8 = 24$ " " " Salpeterigsäure,
14 " " "	$4 \times 8 = 32$ " " " Untersalpetersäure u.
14 " " "	$5 \times 8 = 40$ " " " Salpetersäure.

Progressionen der Verbindungsverhältnisse in ganzen und halben Zahlen zeigen sich bei den verschiedenen Oxyden des Mangans, denn es verbinden sich

27,5 Th. Mangan mit	$1 \times 8 = 8$ Th. Sauerstoff zu Manganoxydul,
28,5 " " "	$1\frac{1}{2} \times 8 = 12$ " " " Manganoxyd,
27,5 " " "	$2 \times 8 = 16$ " " " Mangansuperoxyd,
27,5 " " "	$3 \times 8 = 24$ " " " Mangansäure und
27,5 " " "	$3\frac{1}{2} \times 8 = 28$ " " " Uebermangansäure.

Progressionen der Verbindungsverhältnisse in regelmässig eine überspringenden Zahlen findet man bei den Oxydationsstufen des Chlors; es verbinden sich

35,5 Th. Chlor mit	$1 \times 8 = 8$ Th. Sauerstoff zu Unterchlorigsäure,
35,5 " " "	$3 \times 8 = 24$ " " " Chlorigsäure,
35,5 " " "	$5 \times 8 = 40$ " " " Chlorsäure und
35,5 " " "	$7 \times 8 = 56$ " " " Ueberchlorsäure.

Eben so treten die Verbindungen der zweiten Ordnung, namentlich Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen; unter einander in verschiedenen bestimmten Verhältnissen zusammen, wie z. B.

47 Th. Kali mit	$1 \times 40 = 40$ Th. Schwefelsäure zu schwefels. Kali und
47 " " "	$2 \times 40 = 80$ " " " saur. schwefels. Kali
od. 47 Th. Kali mit	$1 \times 50,5 = 50,5$ Th. Chromsäure zu chroms. Kali,
47 " " "	$2 \times 50,5 = 101,0$ " " " 2f. - chrms. Kali,
47 " " "	$4 \times 50,5 = 202,0$ " " " 4f. chrms. Kali.

Die chemische Bezeichnung der binären Verbindungen, in

welchen ein Bestandtheil in mehr als einem Mischungsgewicht enthalten ist, wird durch Anhängung der dieses ausdrückenden Zahl an die Bezeichnung des betreffenden einfachen Körpers angegeben. Diese Anhängung geschieht in der Art eines Exponenten oberhalb, besser aber unterhalb. So werden die verschiedenen Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff durch NO , NO^2 , NO^3 , NO^4 und NO^5 oder NO , NO_2 , NO_3 , NO_4 und NO_5 bezeichnet, was ausdrückt, dass 1 Misch.-Gew. Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Misch.-Gew. Sauerstoff verbunden ist. In gleicher Weise werden die vier sauren Oxyde des Chlors mit ClO , ClO_2 , ClO_3 und ClO_4 bezeichnet und dadurch ihre Zusammensetzung nach Mischungsgewichten ausgedrückt. Bei den Manganverbindungen erhalten wir die Bezeichnungen MnO , $\text{MnO}_{1\frac{1}{2}}$, MnO_2 , MnO_3 und $\text{MnO}_{3\frac{1}{2}}$. Da aber logisch halbe Massentheilchen oder Mischungsgewichte nicht existiren können und wir bei den neutralen Verbindungen zwischen Basen und Säuren auch kein Beispiel finden können, dass auf 1 Antheil einer Basis, welche 1 Misch.-Gew. Sauerstoff enthält, 1 Antheil einer Säure, in welcher das Sauerstoffmischungsgewicht als Bruchtheil vorkäme, enthalten ist, so verdoppelt man die Mischungsgewichtszahlen beider Bestandtheile und erhält so für $\text{MnO}_{1\frac{1}{2}}$ und $\text{MnO}_{3\frac{1}{2}}$ die Bezeichnungen Mn_2O_3 und Mn_2O_7 , so wie z. B. für schwefelsaures Manganoxyd Mn_2O_3 , 3SO_3 statt $\text{MnO}_{1\frac{1}{2}}$, $1\frac{1}{2}\text{SO}_3$. Wenn zwei zusammengesetzte Körper sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden, so wird das Vielfache in der betreffenden Zahl der chemischen Bezeichnung des Körpers vorangesetzt; so wird schwefelsaures Kali durch KO , SO_3 , saures schwefelsaures Kali aber durch KO , 2SO_3 , chromsaures Kali durch KO , CrO_3 , doppelt chromsaures Kali durch KO , 2CrO_3 und vierfach chromsaures Kali durch KO , 4CrO_3 bezeichnet.

5) Das Mischungsgewicht der Körper bleibt unverändert in den Verbindungen derselben, denn das Mischungsgewicht der Verbindungen ergiebt sich stets durch Addition der Mischungsgewichte ihrer Bestandtheile. Das Mischungsgewicht einer Verbindung ist stets ein Aequivalent für das Mischungsgewicht einer anderen auf gleicher Ordnung stehenden Verbindung.

Dieses Gesetz bedarf keiner weiteren Erläuterung. Wir wissen, dass das Misch.-Gew. des Schwefels = 16, und das des Sauerstoffs 8 ist; da nun in der Schwefelsäure auf 1 Misch.-Gew. Schwefel 3 Misch.-Gew. Sauerstoff enthalten sind, so ist das Mischungsgewicht derselben $16 + (3 \times 8) = 24 + 8 = 32$; das Misch.-Gew. des Calciums ist = 20, das des Sauerstoffes = 8 und das des Kalkes, welcher aus je einem Misch.-Gew. Calcium und Sauerstoff besteht, $20 + 8 = 28$, das des schwefelsauren Kalkes aber,

welcher aus je einem Misch.-Gew. Schwefelsäure und Kalk besteht, $40 + 28 = 68$. Soll ein Misch.-Gew. schwefelsaurer Kalk durch Oxalsäure zersetzt werden, welche im wasserfreien Zustand aus 2 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 3 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht, also $2 \times 6 + 3 \times 8 = 36$ zum Misch.-Gew. hat und diese Zahl Gewichtstheile auf 68 Gewichtstheile schwefelsauren Kalk zur vollständigen Zersetzung erforderlich ist, so ist 36 Oxalsäure ein Äquivalent für ein Misch.-Gew. oder 40 Schwefelsäure oder für 1 Misch.-Gew. oder 68 schwefelsauren Kalk.

6) Gehen zwei oder mehrere Verbindungen, die einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, chemische Mischungen nach bestimmten und festen Verhältnissen ein, so ist der gemeinschaftliche Bestandtheil derjenigen Verbindung, welche die geringste Menge davon enthält, ein *divisor communis* für die in den anderen Mischungstheilen enthaltene Menge desselben Bestandtheils.

Dieses Gesetz zeigt sich am deutlichsten ausgedrückt bei den eigentlichen Salzen der Sauerstoffbasen mit den Sauerstoffsäuren und den diesen analogen Verbindungen des Chlors, Broms und Iodes und des Schwefels, Selens und Tellurs. Der schwefelsaure Kalk ist eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Kalk und Schwefelsäure, der Kalk aber aus gleichen Misch.-Gew. Calcium und Sauerstoff, die Schwefelsäure aus 1 Misch.-Gew. Schwefel und 3 Misch.-Gew. Sauerstoff; die Sauerstoffmenge des Kalkes verhält sich zu der Schwefelsäure wie $1 = 3$ und es ist also die Masse des Sauerstoffes in dem Kalk ein aliquoter Theil oder *divisor communis* des Sauerstoffes in der Schwefelsäure oder der der Schwefelsäure ein *multiplum* des Sauerstoffes im Kalk. Der Platinsalmiak ist eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Chlorammonium und Platinchlorid; das erstere besteht aus 1 Misch.-Gew. Chlor und 1 Misch.-Gew. Ammonium, das Platinchlorid aus 2 Misch.-Gew. Chlor und 1 Misch.-Gew. Platin; also ist im ersteren die halbe Menge Chlor enthalten und sein Misch.-Gew. Chlor ein Divisor oder aliquoter Theil des Chlors im Platinchlorid.

Isomerie, Polymerie und Metamerie.

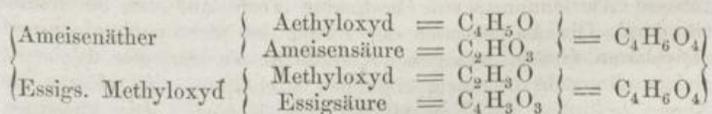
Verschiedene zusammengesetzte Körper besitzen bei einer gleichen procentischen Zusammensetzung doch abweichende physikalische und chemische Eigenschaften und, wodurch sie sich besonders von den di- und polymorphen Körpern unterscheiden, eine abweichende Sättigungscapazität. Solche Körper werden im Allgemeinen *isomere* Körper genannt und man unterscheidet bei ihnen:

1) Isomere Körper im engsten Sinn. Solche Körper sind nach der Sprache der in nachstehendem Abschnitt erörterten atomistischen Theorie diejenigen gleich zusammengesetzten Verbindungen verschiedener physischer und chemischer Verhältnisse, von denen angenommen werden muss, dass sie in ihren zusammengesetzten Atomen dieselben Elemente nach derselben Atomenzahl enthalten, keine näheren Bestandtheile verschiedener Natur enthalten und die einfachen Atome, welche ein zusammengesetztes bilden, nur in verschiedener Weise auf einander gelagert sind.

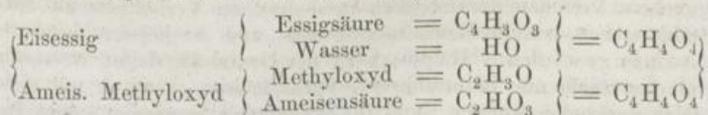
2) Polymere Körper hingegen sind nach der atomistischen Sprache diejenigen gleichartig zusammengesetzten, aber physisch und chemisch verschiedenen Verbindungen, bei denen die Annahme zu stellen ist, dass ihre zusammengesetzten Atome eine verschiedene Zahl einfacher Atome, jedoch so enthalten, dass das Zahlenverhältniss der heterogenen einfachen Atome immer dasselbe bleibt. Nach der dynamischen Ansicht wird dieses einfach dadurch ausgedrückt, dass zwei gleichartig zusammengesetzte Körper eine verschiedene Sättigungscapacität gegen andere Stoffe haben.

3) Metamere Körper sind solche, aber nur organische und zwar stets höhere Verbindungen, in denen die zusammengesetzten Atome von 2 oder mehreren Verbindungen zwar dieselben Elementaratome in denselben Zahlenverhältnissen enthalten, jene aber immer aus verschiedenen näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sind.

In der pharmaceutischen Chemie lernt man als isomere Körper die drei verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, so wie die Weinsteinsäure und Traubensäure, als polymere Körper die verschiedenen Kohlenwasserstoffarten (CH_4 , C_2H_2 , C_4H_4 , C_8H_8 u. s. w.), das Stärkmehl und die Milchsäure kennen; als polymere Körper wären nur zu nennen der Ameisenäther mit essigsaurem Methyloxyd und der Eisessig mit ameisen-saurem Methyloxyd, denn



und Eisessig mit ameisen-saurem Methyloxyd, denn



Theorien über die chemische Verbindung.

Die Lehren über die chemische Affinität, wie sie in vorhergehendem Abschnitt dargelegt worden, sind die der sog. dynamischen Theorie oder Corpusculartheorie, welche von den Grundsätzen ausgeht, dass die Materie, welche sich unseren Sinnen als zusammenhängend darstellt, es auch wirklich ist und den Raum stetig erfüllt, dass dieselbe an und für sich zur Verdichtung wie zur Ausdehnung fähig ist und dass bei der chemischen Durchdringung verschiedener Arten der Materie sich dieselben durch einander bis ins Unendliche vertheilen und in dem kleinsten Punkte der gebildeten Verbindung die Bestandtheile zugleich vorkommen.

Im Anfang unseres Jahrhunderts wurde zuerst durch Dalton eine andere Erklärungsweise für die Erscheinungen der chemischen Affinität in der Aufstellung von Atomen gesucht und diese Anschauungsweise besonders durch Berzelius ausgebildet und auf ihr die sog. atomistische Theorie begründet, deren Grundzüge folgende sind.

Die Materie erfüllt den Raum nicht stetig, sondern besteht aus sehr kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen, aus sog. Atomen (auch Partikel oder Molecule benannt), welche hohle Räume oder Poren zwischen sich lassen und von einer Wärmeatmosphäre umgeben sind. Zusammenhängend erscheinende Körper sind also nicht gleichförmig von der Materie erfüllt, sondern ein Aggregat von Atomen und leeren Räumen.

Bei der chemischen Verbindung durchdringen sich nicht die verschiedenen Stoffe, sondern die Atome derselben durchbrechen die Wärmehülle, legen sich an einander und es bilden sich zusammengesetzte Atome, welche als Ganzes wiederum ein Aggregat von Atomen mit der gemeinschaftlichen Wärmehülle bilden und deshalb zur neuen chemischen Verbindung befähigt sind.

Die einfachen wie die zusammengesetzten Atome haben eine gewisse Ausdehnung, eine bestimmte Form und ein bestimmtes Gewicht. Die Ausdehnung der Atome ist nicht nach einer vergleichbaren Grösse anzugeben, doch ist sie für alle Elemente gleich oder steht in einem einfachen Verhältniss. Die Form der Atome bestimmt die Krystallform der Körper. Die absoluten Gewichte der Atome sind zwar unbekannt, doch müssen sie bei gleichem Volumen der letzteren in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Mischungsgewichte, und sie heissen deshalb Atomengewichte. Hieraus wird der Grund abgeleitet, weshalb sich die Stoffe nur in bestimmten Verhältnissen chemisch mit einander verbinden können, und die Folgerung begründet, dass in einer gleich grossen Gewichtsmenge zweier Körper nicht eine

gleich grosse Anzahl Atome enthalten ist und, umgekehrt, dass eine gleich grosse Zahl von Atomen nicht dasselbe absolute Gewicht hat. Da ferner bei der Trennung einer Verbindung durch irgend einen Stoff nur ganze Atome, nicht aber Theile desselben geschieden werden, so wird dadurch erklärlich, wesshalb stets bestimmte Mengen dieses Stoffes erforderlich sind, um den ausgeschiedenen Körper in der Verbindung zu vertreten. Da ferner um ein Atom eines Stoffes sich mehr als ein Atom eines anderen lagern kann, so wird dadurch die Erscheinung von der Verbindung eines Stoffes mit einem anderen in mehr als einem Verhältniss erklärt. Das Aequivalent einer Verbindung ist desshalb gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile, weil das Gewicht einer Gruppe von Atomen der Summe der Gewichte der einzelnen Atome gleich sein muss, und desshalb nennt man die Zahlen, um welche sich der eine Factor einer Verbindung vermehrt, Atome (wie z. B. ein Atom Schwefel, der sich mit seinem halben, dem gleichen und dem anderthalbfachen Gewicht Sauerstoff verbindet, mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff umlagern kann, so sagt man, die erste Verbindung besteht aus gleichen Atomen Schwefel und Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, die dritte aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff). Zusammengesetzte Körper verbinden sich desshalb in bestimmten Verhältnissen, weil sich nur Atomengruppen an einander lagern können, ganz wie es bei den elementaren Atomen der Fall ist. Da sich einige Elemente und zusammengesetzte Körper auch in Brüchen ihrer Aequivalente verbinden können, wie z. B. 1 Aequivalent Eisen mit $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Sauerstoff zu Eisenoxyd ($\text{FeO}_{1\frac{1}{2}}$) und 1 Aequivalent Eisenoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxyd ($\text{FeO}_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2} \text{SO}_3$), aber nach der atomistischen Theorie im Bruchtheil eines Atomes undenkbar ist, so nimmt man an, dass in derartigen Verbindungen sich von jedem einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheile mehrere Atome zusammengelegt haben, und drückt desshalb das Eisenoxyd durch Fe_2O_3 und sein schwefelsaures Salz durch $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ aus (ist auch in die gewöhnliche Bezeichnungsweise eingeführt worden). Bei einer Verbindung zweier zusammengesetzter Körper, die ein gleichnamiges Element enthalten, steht die Anzahl der Aequivalente desselben in dem einen Körper in einem einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältniss zu der Zahl der Aequivalente desselben Elementes in dem anderen Körper, was durch die atomistische Theorie am einfachsten erklärt wird.

In gleich grossen Raumtheilen aller einfachen Gasarten ist eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten und das spezifische Gewicht von jenen ist ihren Atomengewichten proportional.

Hieraus ist der Schluss gezogen worden, dass sich das wahre Gewicht der Atome aus dem specifischen Gewicht der Gase ergebe und dass hiernach Volumen und Atom identisch seien. Dieser Ansicht, der sog. Volumentheorie zu Folge, sind die Atomengewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Iods und Fluors nur halb so gross, als jene, die man aus den den Sauerstoff ersetzenden Gewichtsmengen, in der oben S. 44 u. 45 angeführten Aequivalentenreihe, berechnet hat.

Die aus dem Gesetze der multiplen Proportionen, so wie aus den mechanischen Erscheinungen bei den Verbindungen entsprungene atomistische Theorie genügte aber nicht, die dabei auftretenden chemischen Erscheinungen, das Auftreten von Wärme und Licht, die dauernde und vollkommene Veränderung in den Eigenschaften der chemisch verbundenen Körper, zu erklären. Diese Erscheinungen könnten nicht als Folge einer Nebeneinanderlegung der Atome betrachtet werden, so dass selbst Berzelius, der eigentliche Begründer der atomistischen Theorie, auf eigene und fremde Versuche basirend, in welchen die Analogie zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen dargethan worden, nach Davy's Vorgang eine elektrochemische Theorie aufstellte und auch andere Naturforscher diesen Weg zur Erklärung jener nach der atomistischen Theorie unlösbaren Probleme folgten.

Die elektrochemische Theorie von Berzelius ist als die vollständigste und übereinstimmendste zu betrachten. Ihr zu Folge werden zwei Klassen chemischer Verbindungen, die loseren und die innigeren, unterschieden. Die ersteren, welche unter Temperaturerniedrigung, wie z. B. beim Lösen der Salze in Wasser, erfolgen, sind von einer specifischen Verwandtschaft abzuleiten, da nicht alle feste Körper löslich sind; es vertheilen sich die Atome der festen Körper, bis jedes Atom derselben von einer gleichen Zahl Wasseratome umgeben ist. Die innigeren Verbindungen sind die eigentlich chemischen oder die elektrochemischen Verbindungen; sie entstehen nicht durch die Affinität der wägbaren Stoffe gegen einander, sondern in Folge der ihren Atomen anhängenden Elektricitäten, die bei jedem Stoff in geringerem oder in höherem Grad entgegengesetzt sind, so dass manche Stoffe in ihren Atomen an dem einen Pol sehr stark negativ, an dem anderen aber sehr schwach positiv oder, umgekehrt, an dem einen Pol sehr stark positiv, an dem anderen sehr schwach negativ elektrisch sind. Die einfachen Stoffe bilden dann, wenn mit demjenigen, welcher in seinen Atomen die meiste negative Elektricität besitzt, begonnen und mit dem, der in seinen Atomen die meiste positive Elektricität besitzt, geschlossen wird, nachstehende Reihe, welche die elektrochemische Reihe der Elemente genannt wird.

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

Je entfernter in dieser Reihe zwei Stoffe von einander stehen, um so grösser ist ihr elektrischer Gegensatz und um so stärker ihre chemische Verwandtschaft, je näher sie aber stehen, um so geringer ist die elektrische Spannung und um so schwächer die chemische Anziehungskraft zu einander. Bis zum Wasserstoff herab bildet diese Reihe die vorwaltend elektronegativen Elemente mit immer schwächerer negativer Elektrizität und vom Gold zum Kalium herab die vorwaltend elektropositiven Elemente mit immer stärker auftretender positiver Elektrizität.

Bei der Verbindung eines elektronegativen Elementes mit einem elektropositiven vereinigt sich die in jenem vorherrschende negative Elektrizität mit der in diesem vorwaltenden elektropositiven Elektrizität. Es zeigt jedoch das eine wie das andere Element bereits vor der Verbindung etwas freie negative und etwas freie positive Elektrizität, deren Spannung in dem Maasse zunimmt, als sich die Elemente der Temperatur nähern, bei welcher ihre Verbindung stattfindet; aber erst im Moment der Verbindung wenden sich die negativen Atompole des elektronegativen Elementes zu den positiven Polen des elektropositiven Elementes (was jedoch nur geschehen kann, wenn die auf einander wirkenden Stoffe im beweglichen, d. h. im luftförmigen oder tropfbarflüssigen [geschmolzenen oder gelösten] Zustand sind), wo sich dann die beiden Zustände der Elektrizität unter bis zur Feuererscheinung gesteigerten Wärmeentwicklung ausgleichen und verschwinden.

Hiernach ist jeder chemischer Process Ausgleichung der verschiedenen Elektricitäten und jede chemische Verbindung ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Atome beruht.

Da die oben angeführte elektrische Reihenfolge der Elemente nicht durchgehends mit der Erfahrung übereinstimmt, so nahm Berzelius an, dass in manchen Elementen die Intensität der einen Polarität bedeutender sei, als in einem anderen negativeren oder positiveren Element. So hat der höchst elektronegative Sauerstoff ein weit geringeres Bestreben, sich mit dem Gold zu verbinden, als mit dem ihm unmittelbar in der elektrischen Reihe folgenden Schwefel; obwohl nun im Goldatom die positive Elektricität eines Poles mehr beträgt, als die negative im anderen, so beträgt doch die absolute Menge der in dem einen Pole des Goldatoms vorhandenen positiven Elektricität weniger, als in dem einen Pole des Schwefelatoms, nur dass dieses im anderen Pole eine grössere Menge negative Elektricität besitzt, als das Goldatom, und dass die in dem Schwefelatom angehäufte positive Elektricität eine grössere Menge negative Elektricität ausgleichen kann, als die positive des Goldes.

Der Grad der elektrischen Polarität, d. h. die absolute Menge der in beiden Atompolen enthaltenen Elektricitäten ist nach der Temperatur verschieden und gewöhnlich bei höherer Temperatur mächtiger, bei einigen Elementen aber bei niedriger Temperatur höher; so zeigt Kohle erst bei hoher Temperatur eine sehr starke Polarität gegen Sauerstoff, Gold aber nur bei niedriger Temperatur, und in höherer Temperatur verschwindet sie gänzlich.

Die sog. elektronegativen Elemente bilden mit Sauerstoff in der Regel elektronegative, die elektropositiven Elemente hingegen meist elektropositive Verbindungen, d. h. die ersteren geben Säuren, die letzteren aber Basen. Es ist fast durchgehends anzunehmen, dass die Verbindungen eine elektrische Polarität beibehalten und sich in eine ähnliche elektrische Reihe bringen lassen, wie die Elemente; diese elektrische Polarität tritt aber immer mehr und mehr zurück, je höheren Ordnungen die Verbindungen angehören, d. h. je mehr sie zusammengesetzt sind.

Die Zersetzung der durch elektrochemische Ausgleichung gebildeten Verbindungen kann nur dann eintreten, wenn den Bestandtheilen ihre frühere elektrische Polarität wieder ertheilt wird.

Die Kraft, welche die vereinigten Stoffe nach Verrichtung ihres entgegengesetzten elektrischen Zustandes zusammenhält, rührt nicht von einer besonderen inneren Kraft (von der Affinität) her, denn sonst würde die Fortdauer der Verbindung nicht dem Einfluss der Elektricität unterworfen sein, durch welche sie vielmehr

aufgehoben wird und ihre Bestandtheile wieder mit den früheren chemischen und elektrischen Eigenschaften begabt auftreten.

Ein Element, das sich mit anderen bald als positiverer, bald als negativerer Körper verbinden kann, wird aus den Verbindungen mit ersteren nur durch elektropositivere, aus denen mit letzteren nur durch elektronegativere Elemente abgeschieden.

Eine in verschiedenen Punkten wesentlich von den dargelegten Ansichten abweichende elektrochemische Theorie ist auch von Leopold Gmelin aufgestellt worden. Die Grundzüge derselben sind folgende: Die wägbaren Stoffe haben Affinität zu einander. Die beiden Elektricitäten sind Materien, welche ebenfalls Affinität zu einander besitzen und aus ihrer Vereinigung entsteht nach dem Verhältniss, in welchem sie sich neutralisiren, Wärme oder Feuer. Sowohl die einzelnen Elektricitäten, wie die Wärme, haben bedeutende Affinität zu den wägbaren Stoffen und werden mit um so grösserer Kraft und in um so grösserer Menge von denselben gebunden, je einfacher diese wägbaren Stoffe sind. Je nach ihrer Natur sollten die wägbaren Stoffe neben einer bestimmten Menge von Wärme einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von negativer oder positiver Elektricität mit sich vereinigen; so enthält vielleicht der Sauerstoff die meiste positive, das Kalium die meiste negative Elektricität, und die zwischen diesen beiden Extremen liegenden Elemente halten eine grössere Menge von Wärme nebst einem kleinen Ueberschuss der einen oder anderen Elektricität nach einem je nach ihrer Natur mannichfach abweichenden Verhältniss und bilden so eine elektrische Reihe, welche vielleicht mit der Affinitätsordnung des Sauerstoffs übereinstimmt. Die Verbindung von zwei wägbaren Stoffen wird durch zwei Kräfte bewirkt, nemlich durch die Affinität der wägbaren Stoffe zu einander, und durch die Affinität der Elektricität, welche in dem einen Stoffe in grosser Menge enthalten ist, zu der entgegengesetzten, welche in dem anderen Stoffe vorwaltet. Durch diese beiden Kräfte wird die Affinität des elektronegativen Stoffes zu der mit ihm verbundenen positiven, und die des elektropositiven Stoffes zu der mit ihm verbundenen negativen Elektricität überwunden. Das Resultat ist Wärme und die wägbare Verbindung; diese selbst aber behält den Ueberschuss der positiven oder negativen Elektricität, wodurch sie einen bald mehr elektronegativen, bald mehr elektropositiven Charakter erhält, und einen Theil der Wärme mit sich verbunden, während ein anderer Theil in Freiheit gesetzt wird und die Ursache ist von der die meisten chemischen Verbindungen begleitenden Entwicklung von Wärme oder Feuer. Verbinden sich zwei Stoffe, welche beide dieselbe Elektricität im Ueberschuss enthalten, z. B. Sauerstoff und

Schwefel, in welchen überschüssige positive Elektricität in verschiedener Menge gebunden ist, so lässt sich am einfachsten annehmen, die Verbindung erfolge bloss vermöge der Affinität der beiden Stoffe, die neue Verbindung behalte die Summe dieses Ueberschusses an positiver Elektricität gebunden, und die Wärmeentwicklung rühre bloss daher, dass die Verbindung nicht so viel Wärme zu binden vermag, wie vorher ihre Bestandtheile. Wird eine wägbare Verbindung durch höhere Temperatur zersetzt, z. B. das Silberoxyd durch Glühhitze in Silber und Sauerstoffgas, so ist anzunehmen, dass die Affinität des Silbers zur negativen Elektricität *plus* der des Sauerstoffs zur positiven *plus* der der Wärme zum Sauerstoff grösser ist, als die Affinität des Silbers zum Sauerstoff *plus* der der beiden Elektricitäten zu einander. Es zerfällt daher ein Theil der Wärme in ihre Bestandtheile und tritt als negative Elektricität an das Silber, als positive an den Sauerstoff. Mit den Zersetzungen wägbarer Verbindungen durch wägbare Stoffe möchte es sich folgendermaassen verhalten: Treibt in der Glühhitze das Chlor den Sauerstoff aus dem Kali, Chlorkalium bildend, so tritt hierbei diejenige positive Elektricität, die das Chlor bei der Verbindung mit reinem Kalium an dessen negative Elektricität gegeben haben würde, an den Sauerstoff ab, der die seinige bei der Verbindung mit Kalium verloren hatte. Wenn Kalium mit Wasser Kali und Wasserstoffgas giebt, so geht hierbei die negative Elektricität des Kaliums zu dem sich entwickelnden Wasserstoffgas über, das die seinige bei der Wasserbildung an die positive des Sauerstoffs abgegeben hatte. Dasselbe findet beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure statt; die negative Elektricität des Zinks tritt nemlich an das sich entwickelnde Wasserstoffgas.

Alle drei Ansichten über die chemischen Verbindungen haben Vieles für sich, doch auch Manches gegen sich, und es ist schwer, hier den richtigen Weg zu treffen, da sich sehr gewichtige Autoritäten an die Corpusculartheorie, andere dagegen an die Atomen- und Volumentheorie und noch andere an die elektrochemische Theorie zur Erklärung der chemischen Verbindungsweise halten.

Die wichtigeren Verhältnisse der ätherischen Materie.

Diejenige Materie, welche im Raum thätig ist, ohne denselben zu erfüllen, wird die ätherische Materie genannt; diese selbst ist unwägbare, d. h. sie äussert keine Anziehungskraft nach dem Mittelpunkt der Erde, vielmehr die umgekehrte Erscheinung, von der Erde ab nach dem Himmelsraum zu entweichen, lässt sich

nicht in bestimmte Räume einschliessen und ist überhaupt ihrer Natur und ihrem Wesen nach unbekannt, indem sich ihre Gegenwart nur durch gewisse Erscheinungen, welche irdische Körper unter gewissen Umständen darbieten, erschliessen lässt. Sie bestimmt die irdische Materie, welche an und für sich träge ist, d. h. ohne irgend eine bewegende Kraft nicht aus dem Zustand der Ruhe in dem der Thätigkeit oder Bewegung versetzt werden kann, zur chemischen Thätigkeit und die verschiedenen Arten der ätherischen Materie werden desshalb auch die chemischen Potenzen benannt.

Man unterscheidet vier Arten der ätherischen Materie, nemlich das Licht, die Wärme, die Elektrizität und den Magnetismus; es scheint jedoch, dass diese vier verschiedenen Arten der ätherischen Materie nur der Ausfluss einer und derselben Universalkraft sind, indem sie sich gegenseitig aus einander erzeugen und in einander zurückführen lassen.

Von dem Lichte.

Mit dem Ausdruck Licht oder Lichtstoff bezeichnet man diejenige Art der ätherischen Materie, durch welche dem thierischen Auge das Phänomen der körperlichen Formerkennung und des besonderen Farbenreflexes bedingt wird.

Als Quellen des Lichtes werden betrachtet:

1) Die Sonne in ihren farbigen Lichtstrahlen; sie ist die Hauptquelle des Lichtes und theilt dasselbe ihren Planeten mit, so dass diese selbst leuchtend erscheinen, wenn die uns zugekehrte Seite derselben von der Sonne bestrahlt wird; man unterscheidet desshalb auch selbstleuchtende Körper, nemlich die Sonne und alle Fixsterne, und nicht selbstleuchtende Körper, zu denen die Planeten und alle auf und in denselben vorkommenden Körper gehören.

2) Die Wärme; diese kann auf dreierlei Weise Licht erregen, indem nemlich entweder ein Körper einem so hohen Grad derselben ausgesetzt wird, dass er glühend wird und dann leuchtend erscheint, oder ein Körper noch vor dem Erhitzen bis zum Glühen plötzlich an einer Stelle erglimmt und zu leuchten beginnt (was sich schnell durch die ganze Masse verbreitet, und dann wieder verschwindet, wo nun auch der Körper, ohne irgend etwas aufgenommen oder abgegeben zu haben, in mehreren seiner Eigenschaften wesentlich modificirt wird), oder ein Körper bei gelinder Erhitzung die Eigenschaft erhält, im Dunkeln zu leuchten.

Die Mehrzahl der sog. feuerbeständigen Körper wird bei starker Erhitzung glühend und leuchtend; einige Oxyde werden vor dem Glühen durch stellenweise stattfindendes Verglimmen

leuchtend und verlieren gewöhnlich dadurch die Eigenschaft, in Säuren löslich zu sein; Diamanten, auf einem Sandbad schwach erwärmt, leuchten im Dunkeln mit einem wunderbaren Lichtschein.

3) Die Elektrizität, wie sie in Folge besonderer Naturverhältnisse oder künstlich erregt wird. Es zeigen sich uns derartige natürliche Lichterscheinungen in dem Blitz und Polarlicht, im schwächeren Grad in dem Wetterleuchten und Nordschein, künstlich erregte aber in dem Funken der Elektrisirmaschine, der galvanischen Säule und bei der schnellen Wechselung der magnetischen Pole in den magneto-elektrischen Apparaten; sie sind aber in allen Fällen durch eine Ausgleichung der beiden Arten von Elektrizität bedingt.

4) Der Athmungsprocess bei Thieren aus den niederen Klassen, wie bei verschiedenen Insecten und Würmern; das Leuchten des Meeres ist durch eine Unzahl solcher niederer Thiere veranlasst.

5) Der Vegetationsprocess bei einigen Pflanzen, besonders bei solchen mit gelben Blüthen, die zum Theil kurz nach Sonnenuntergang einen blitzähnlichen Schein, zum Theil ein stetiges Leuchten zeigen.

6) Die Fäulniss und Verwesung organischer Körper; faulende Seefische und verwesendes Holz zeigen im Dunkeln ein stetiges Licht (die sog. Irrlichter scheinen ihren Ursprung der Fäulniss oder Verwesung organischer Körper zu verdanken).

7) Die Bestrahlung mit dem Sonnen- oder Tageslicht; viele Körper haben die Eigenschaft, nach der Einwirkung des Sonnen- oder Tageslichtes im Dunkeln eine phosphorartige Lichterscheinung zu zeigen und werden deshalb Phosphore oder phosphorescirende Körper genannt; die Abenddämmerung in den gemässigten und kälteren Zonen mag durch eine derartige Lichtbildung bedingt sein.

8) Mechanische Gewalt, wie Druck, Stossen, Zerbrechen, Zerspalten u. s. w. an festen Körpern veranlasst sehr häufig eine momentane Lichterscheinung, die vielleicht durch elektrische Verhältnisse bedingt ist.

9) Die Krystallisation oder der Moment des Ueberganges eines Körpers aus dem flüssigen in den festen Zustand; die auffallendsten Lichterscheinungen, durch Krystallisation veranlasst, zeigen sich beim schwefelsauren Kali aus reinem und bei der Arsenigsäure aus deren Lösung in salzsäurehaltigem Wasser.

10) Die chemische Durchdringung verschiedener Arten der Materie; hier ist die Lichtentwicklung veranlasst durch die Anhäufung grosser Quantitäten von Wärme in feuerbeständigen Körpern.

Die letztere Quelle von Licht benutzen wir fast einzig und allein, wenn die der Einwirkung der Sonnenstrahlen entgegengesetzte Halbkugel der Erde dunkel ist, um uns die nöthige Beleuchtung zu verschaffen. Wir benutzen hierzu Substanzen, welche sich bei der chemischen Durchdringung unter starker Wärme- und Lichtentwicklung verbinden, und zwar hauptsächlich solche, deren brennbare Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind. Das Leuchten der Flamme ist durch die Gegenwart feuerbeständiger Stoffe bestimmt. Ein solcher ist der Kohlenstoff, welcher in unseren Leuchtmaterialien stets neben Wasserstoff enthalten ist; der letztere verbrennt bei Berührung mit Sauerstoff unter sehr starker Wärmeentwicklung und erhitzt dadurch den bei der Verbrennung abgeschiedenen Kohlenstoff so stark, dass die Flamme leuchtend und er selbst in dem Maasse, als die Verbrennung des Wasserstoffes stattfindet, langsam verbrannt wird. Reiner Wasserstoff giebt beim Verbrennen zwar eine sehr hohe Temperatur, aber, da das Product der Verbrennung (Wasser) selbst nicht feuerbeständiger Beschaffenheit ist, nur eine schwach leuchtende Flamme; bringt man aber einen feuerbeständigen Körper, z. B. Kalk in diese Flamme, so zeigt sich alsbald ein höchst auffallender Lichtglanz.

Das Licht verbreitet sich im Raum nach allen Seiten hin strahlend und mit einer Geschwindigkeit von 42,000 Meilen in der Secunde; seine Intensität nimmt jedoch genau im Verhältniss der Zunahme des Quadrates der Entfernung ab. Es macht die Körper sichtbar, erleuchtet sie und entweder es durchdringt dieselben mehr oder weniger vollständig oder es wird von anderen Körpern gar nicht oder nur bei sehr dünnen Lagen hindurch gelassen. Alle Körper werfen das auffallende Licht zum Theil unter dem Auffallswinkel zurück oder reflectiren das Licht; geht ein Lichtstrahl aus einem dünneren Medium an einem dichteren Körper vorbei, so wird er etwas in seinem Lauf verändert, was man die Lichtbeugung oder die Inflexion des Lichtes nennt. Geht der Lichtstrahl in mehr oder weniger schiefer Richtung aus einem Medium nach einem anderen von grösserer Dichtigkeit und Brennbarkeit, so wird er ebenfalls in seinem Laufe verändert oder gebrochen, indem er eine mehr senkrechte Stellung, beim Gehen aus einem dichteren nach einem minder dichten und brennbaren Medium eine mehr schiefe Richtung annimmt; man nennt dieses die Lichtbrechung oder Refraction des Lichtes. Der ungefärbte Lichtstrahl zerfällt dabei in 7 farbige Strahlen, nemlich in den violetten, indigblauen, hellblauen, grünen, gelben, orangen und rothen Strahl, welche in der Gesamtheit das Farbenspectrum oder Lichtspectrum benannt werden. Fällt ein Licht-

strahl unter einem bestimmten Winkel auf die glatte Fläche eines Körpers und von hier aus unter demselben Winkel auf eine andere glatte Fläche, welche mit der ersten parallel oder unter einem rechten Winkel zu derselben steht, so wird er ebenfalls mit dem Farbenspectrum zurückgeworfen, was die Lichtpolarisation heisst. Wird der Lichtstrahl beim Fallen durch mehrere Medien in zwei entgegengesetzte polarisirte Theile gespalten, was namentlich durch diejenigen Krystalle, welche nicht zu dem regelmässigen System gehören, veranlasst wird, so zeigt er die Erscheinung der doppelten Strahlenbrechung. Diese verschiedenen Eigenschaften des Lichtes bedingen bestimmte physikalische Eigenschaften der Körper, nemlich:

1) Den Durchsichtigkeitsgrad; je nachdem die Körper entweder mehr oder weniger durch und durch oder nur oberflächlich von dem Licht beleuchtet werden, erscheinen sie durchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig und man unterscheidet hiernach durchsichtige Körper, welche vom Licht durch und durch so beleuchtet werden, dass hinter ihnen befindliche Körper vollständig sich erkennen lassen, durchscheinende Körper, welche gegen das Licht gehalten einen mehr oder minder starken Schimmer zeigen, und undurchsichtige Körper, welche gar kein Licht hindurch fallen lassen; manche der letzteren sind aber in sehr dünnen Lagen durchscheinend oder selbst auch durchsichtig (die durchsichtigen Körper können auch lichtleitende Körper, die undurchsichtigen hingegen lichtreflectirende Körper genannt werden).

2) Die Farbe; indem die Körper entweder das auffällende Licht ganz zurückwerfen, wo sie dann weiss oder farblos erscheinen, oder nur einzelne Theile des Farbenspectrums zurücksenden und dann in verschiedenen Farben erscheinen, oder endlich gänzlich verschlucken und dann schwarz sind, wonach man farblose oder weisse Körper, farbige Körper und schwarze Körper zu unterscheiden hat (die Farbe der Körper ist jedoch bisweilen durch Nebenumstände, wie durch den Aggregatzustand, durch die Art der Krystallform und den Grad der Erhitzung bedingt, wie z. B. Kohlenstoff im krystallisirten Zustand farblos durchsichtig und im amorphen Zustand als Kohle oder Anthracit schwarz undurchsichtig, Quecksilberiodid in der einen Krystallform purpurroth und in der anderen gelb, Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ziegelroth und in der Hitze schwarz ist).

3) Den Glanz, indem die Körper das Licht in verschiedener Weise reflectiren; bei den durchsichtigen Körpern ist der Diamantganz, bei den undurchsichtigen der Metallganz die stärkste Art der Lichtreflexion; ihnen folgt der Glasganz, und bei den

durchscheinenden Körpern der Fettganz; der Perlmutterganz tritt besonders bei den krystallinisch-blättrigen, der Seidenganz aber bei den krystallinisch-faserigen Körpern auf. Nach der Stärke des Glanzes unterscheidet man stark glänzende Körper, die an glatten Flächen ein vollkommenes Bild zurückwerfen, glänzende Körper, welche ein unvollkommenes Bild zeigen, wenig glänzende Körper, welche zwar das Licht noch reflectiren, aber kein Bild mehr geben, schimmernde Körper, welche das Licht nur an einzelnen Punkten der Flächen und auch hier nur schwach zurückwerfen, und matte Körper, welche völlig ganzlos sind (von der Art des Glanzes ist auch die Intensität der Farbe farbiger Körper abhängig).

4) Die Strahlenbrechung, welche nur bei durchsichtigen Körpern stattfindet; Körper, welche die Lichtstrahlen zu einem Bündel vereinigt ableiten, heissen das Licht einfach brechende Körper, solche aber, welche jene in zwei Bündeln ablenken, das Licht doppelt brechende Körper; Körper der ersteren Art gehören stets zu dem regelmässigen Krystallsystem, die der letzteren Art aber dem unregelmässigen System an oder sind gar nicht krystallinisch.

Die chemischen Veränderungen, welche durch den Einfluss des Lichtes in gewissen Verbindungen oder zwischen verschiedenen Körpern veranlasst werden, sind zum Theil höchst auffallend und das Licht scheint sogar in manchen Fällen den Gesetzen der chemischen Anziehung unterworfen zu sein, da es mitunter Zerlegungen veranlasst, die nur durch sehr mächtige chemische Agentien und selbst nicht immer durch diese bewirkt werden. Einen besonders grossen Einfluss äussert es auf die Gebilde der organischen Welt; es ertheilt den Pflanzen der höheren Ordnungen das Vegetationsleben, Farbe, Geruch und Geschmack und diese selbst wachsen mit ihren Aesten, Blättern und Blüthen stets nach der Seite hin, wo ihnen das meiste Licht gewährt wird; Menschen und alle Thiere, welche vorzugsweise am Tageslicht leben, verkümmern beim längeren Aufenthalt im Dunkeln, werden bleich und erhalten auf der Haut Blasen; Thiere, welche in der Erde leben oder nur bei Nacht hervorkommen, sind in der Regel missfarbig, die im Freien bei Tageslicht sich bewegenden aber lebhaft gefärbt, und die der tropischen Gegenden, wo die grösste Intensität des Lichtes herrscht, gewöhnlich mit dem stärksten Farbenglanz geschmückt.

Das Licht äussert im Allgemeinen eine der Wärme entgegengesetzte chemische Wirkung, da diese die Körper verbrennt, d. h. sie mit Sauerstoff verbindet, dagegen das Licht die verbrannten Körper wieder entbrennt, ihnen den Sauerstoff entzieht. Für den

Pharmaceuten ist dieses Verhalten des Lichtes von grosser Wichtigkeit und besonders bei der Aufbewahrung der Verbindungen der edlen Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod und Schwefel zu berücksichtigen, da dieselben bei der Einwirkung des Lichtes mehr oder minder schnell zersetzt werden, wesshalb derartige Verbindungen in dunkeln Gläsern oder überhaupt gegen den Zutritt des Lichtes geschützt werden müssen. Am Grossartigsten zeigt sich die entbrennende Natur des Lichtes in dem Lebensprocess der Pflanzen; diese saugen die durch Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft gebildete Kohlensäure ein und entwickeln im Tageslicht, noch rascher aber bei der unmittelbaren Bestrahlung des Sonnenlichtes Sauerstoffgas, wodurch die grossen Quantitäten von Sauerstoff, welche bei den Verbrennungs-, Athmungs- und anderen Processen der atmosphärischen Luft entzogen werden, derselben so vollständig zurückgegeben werden, dass man nicht im Stande ist, einen bemerkbaren Unterschied in den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft der Vor- und Jetztzeit nachzuweisen.

Das Licht kann aber auch Verbindungen erzeugen; die auffallendsten Beispiele hierfür finden wir in dem Verhalten des Chlors gegen Wasserstoff und Kohlenoxydgas, indem diese beiden Körper durch den Einfluss des Tages- oder Sonnenlichtes bestimmt werden, bei Berührung mit Chlor sich mit diesem zu verbinden und der Wasserstoff sogar dadurch anderen seiner Verbindungen entzogen werden kann. Dieses Verhalten des Lichtes wird sogar pharmaceutisch bei der Bereitung des chloreisenhaltigen Aetherweingeistes benutzt, indem ein Theil des im Eisenchlorid enthaltenen Chlors durch die Einwirkung des Sonnenlichtes bestimmt wird, Wasserstoff aus dem Aether oder Weingeist anzuziehen und neben einer besonderen organischen Verbindung Eisenchlorür zu bilden. Auch technisch benutzt man das Verhalten des Chlors gegen Wasserstoff unter Mitwirkung des Lichtes, indem man dunkelfarbige Zeuge von Leinwand oder Baumwolle mit chlorhaltigen Gemischen in Berührung bringt und dann dem Licht aussetzt, um sie rasch zu bleichen, was dadurch bedingt wird, dass das Chlor dem Wasser Wasserstoff entzieht und dadurch der aus diesem frei gewordene Sauerstoff sich auf den Kohlenstoff der färbenden Substanz wirft und diese gleichsam verbrennt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt.

Es lässt sich wegen der verschiedenen Wirkungen des Lichtes annehmen, dass dasselbe aus dreierlei Arten von Strahlen zusammengesetzt sei, nemlich aus den erhellenden farbigen, aus den erwärmenden und den chemischen Strahlen, und dass die letzteren sich polarisch verhalten, indem die erwärmenden Strahlen haupt-

sächlich bei Roth, die chemischen Strahlen aber in Maximum bei Violett des inzwischen liegenden Farbenspectrums befindlich sind. Die erwärmenden Strahlen mögen mitunter die Ursache derjenigen Erscheinungen sein, die gewöhnlich den chemischen Strahlen zugeschrieben werden. Dieses scheint z. B. beim Bleichen mancher Pflanzenfarben im Licht der Fall zu sein, wo vielleicht der Sauerstoff durch den Einfluss der Wärmestrahlen zur Thätigkeit gebracht (ozonirt) wird; man hat nemlich die Erfahrung gemacht, dass das Bleichen mit Chlor in der Wärme weit rascher vor sich geht als bei gewöhnlicher Temperatur.

Von der Wärme.

Wärme oder Wärmestoff wird diejenige Art der ätherischen Materie benannt, deren Schwingungen oder Strahlen die Eigenschaft haben, in uns das Gefühl von Wärme oder Kälte zu erregen. Wärme und Kälte sind aber nichts Entgegengesetztes, sondern nur Wirkungen derselben Materie in verschiedener Steigerung. Im engeren Sinn nennen wir Wärme das, was sich über die eigenthümliche Temperatur des lebenden menschlichen Körpers hinaus durch ein besonderes Gefühl kund giebt, wogegen der Begriff Kälte relativ ist und die Unannehmlichkeit des Gefühles ausdrückt, welche wir bei einer niedrigeren Temperatur, als die des menschlichen Körpers ist, spüren; im engsten Sinne verstehen wir darunter Verminderung der Wärme, bis zu dem Punkt und darunter, wo das Wasser nicht mehr flüssig bestehen kann. Hitze ist die für den thierischen Körper unerträglich gesteigerte Wärme.

Die Wärme auf unserem Planeten lässt sich wohl als das Resultat desselben Actes, durch welchen das Licht erzeugt wird, betrachten und ist eben so und noch mehr verbreitet, als dieses, da wir sie in einem gesteigerten Maass in der Tiefe unseres Planeten, wohin kein Licht dringt, deutlich wahrnehmen können. Als Quellen der Wärme kennen wir:

1) Die Sonne, welche wie für das Licht auch als die hauptsächlichste Quelle der an der Erdoberfläche wahrnehmbaren Wärme betrachtet werden muss, die sie in ihren Strahlen neben den leuchtenden nach der Erde sendet. Wir nennen die durch den Einfluss des Sonnenlichtes uns wahrnehmbare Wärme auch die Sonnenwärme, himmlische Wärme oder natürliche Wärme im Gegensatz zu der Wärme, die wir uns auf andere Weise zu entwickeln wissen.

2) Die chemischen Processe, welche zwischen den Naturkörpern fortwährend für allgemeine Zwecke stattfinden und von uns künstlich eingeleitet werden. Unter den natürlich vor sich gehenden, mit Entwicklung von Wärme stattfindenden Processen

sind insbesondere zu nennen die Respiration der Thier- und Pflanzenwelt und die Verwesung organischer Körper, unter den künstlich eingeleiteten Processen aber die Verbrennung anzuführen; letztere wird von uns stets dann eingeleitet, wenn wir die Temperatur mehr oder minder erhöhen wollen. Die Bewohner der gemässigten Zonen verbrennen während der kälteren Jahreszeit, die der kälteren Zonen das ganze Jahr hindurch organische Körper und vorweltliche Reste derselben, um sich durch die hierbei frei werdende Wärme eine behaglichere Existenz zu verschaffen. Die absichtlich durch Verbrennung erzeugte Wärme wird die künstliche Wärme, die bei dem Respirationsprocess der Thiere erzeugte aber die thierische Wärme genannt.

3) Die Ausgleichung elektrischer Ströme, welche bei den Naturvorgängen thätig sind.

4) Die Capillarität poröser Körper, in Folge deren Flüssigkeiten und Gasarten aufgesogen und verdichtet werden, was mit einer Erhöhung der Temperatur verbunden ist.

5) Die Erdwärme selbst, indem die Temperatur um so höher wird, je tiefer wir in die Erdrinde eindringen.

Die allgemeinen Eigenschaften der Wärme sind folgende: sie bewegt sich von der Erde abwärts nach dem Himmelsraum, aber auch nach allen Seiten hin strahlend nach den Gesetzen und der Geschwindigkeit des Lichtes, durchdringt mehr oder weniger leicht alle Naturkörper, wird aber von diesen in ihrer strahlenden Bewegung gehemmt, theilt sich von einem Naturkörper anderen damit in Berührung stehenden mit, dehnt dieselben aus und vergrössert sie nach allen Richtungen, ändert dabei an vielen den Aggregatzustand ab und häuft sich dabei in denselben in grösserer Menge an, als durch die die Wärme messenden Instrumente ermittelt werden kann. Durch dieses verschiedene Verhalten der Wärme werden verschiedene Eigenschaften der Naturkörper bedingt und von ihm sind mancherlei chemische Operationen abhängig.

Das Bestreben der Wärme, sich nach dem Himmelsraum hin zu bewegen, bedingt die stetige Abkühlung der durch die Sonnenstrahlen erwärmten Erdoberfläche und aller darauf befindlichen Körper, so dass eine den Jahreszeiten entsprechende Temperatur ziemlich gleichförmig erhalten wird, überhaupt keine den allgemeinen Naturzwecken widerstrebende Anhäufung von Wärme stattfinden kann.

Das Entweichen der Wärme nach dem Himmelsraum giebt sich insbesondere in stern- und mond hellen Sommernächten kund, wo die Temperatur unserer Erdoberfläche so erniedrigt wird, dass der in der Luft enthaltene Wasserdunst sich als Thau, mitunter sogar als Reif niederschlägt und zarte Pflanzen erfrieren, während

hingegen an kalten Wintertagen die Temperatur beträchtlich steigt, wenn die Atmosphäre plötzlich trübe oder wolkig wird.

Von der grösseren oder geringeren Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme die verschiedenen Arten der irdischen Materie durchdringt, wird das verschiedene Wärmeleitungsvermögen der Naturkörper bedingt; solche, welche rasch von der Wärme durchdrungen werden, heissen die Wärme gut leitende Körper oder gute Wärmeleiter, diejenigen aber, bei denen eine verhältnissmässig längere Zeit hierzu erforderlich ist, die Wärme schlecht leitende Körper oder schlechte Wärmeleiter. Körper der ersteren Art sind die Metalle, während die nicht metallischen Stoffe und die meisten Verbindungen dieser mit den Metallen, so wie fast alle organische Körper schlechte Wärmeleiter sind.

Das Wärmeleitungsvermögen der Körper hat man bei vielen pharmaceutischen Operationen, wenn dieselben kunst- und zweckgemäss ausgeführt werden sollen, sehr zu berücksichtigen. Flüssigkeiten, welche schnell erhitzt oder abgekühlt werden sollen, hat man in Gefässen von Metallen als den besten Wärmeleitern zu behandeln, dagegen solche, welche nur langsam abgekühlt werden sollen, in Gefässe von Holz oder, wenn dieses nicht geeignet ist, in metallene, porzellanene oder gläserne Gefässe, welche mit schlechten Wärmeleitern, z. B. Stroh, Tuch und dergl. umgeben sind, zu geben. Oefen von Metall halten die Wärme nicht so zusammen, wie solche von gebrannten Steinen, sind aber auch natürlich schneller durchheizbar; sollen die Oefen nicht zum Heizen, sondern zum Glühen, Erhitzen u. s. w. benutzt werden, so müssen sie, wenn mit dem geringsten Aufwand von Heizmaterial an einem Punkt die schnellste Erhitzung erzielt werden soll, mit schlechten Wärmeleitern, z. B. mit gebrannten Steinen oder Lehm, Thon und dergl. ausgekleidet sein.

Die Verschiedenartigkeit der Ausgleichung der Wärme zwischen Körpern von verschiedener Temperatur bei der Vermischung oder Berührung bedingt die Wärmecapacität. Die verhältnissmässige Wärme, welche die Gewichtseinheit irgend eines Körpers bedarf, um die Temperatur desselben um einen Grad zu verändern, wird die specifische Wärme der Körper genannt.

Zur Ermittlung und Bestimmung der specifischen Wärme wird das Wasser als maassgebend und Einheit angenommen; so geben 1 Pfund Wasser von 0° und eine gleiche Quantität von $+36^{\circ}$ ein Gemische von $+18^{\circ}$; dagegen wird 1 Pfund Wasser mit einer gleichen Quantität Eisen von $+36^{\circ}$ in Berührung gebracht, so steigt die Temperatur des ersteren nur auf $+4^{\circ}$, wonach 32° Wärme verschwunden sind; es ist demnach die spe-

cifische Wärme des Eisens = 0,125, denn 8° Wärme des Eisens sind gleich 1° Wärme des Wassers.

Die Ausdehnung, welche durch den Einfluss der Wärme auf die verschiedenen Naturkörper veranlasst wird, ist ebenfalls verschieden; so werden von 0° bis + 100° C. ausgedehnt

100	Raumtheile	irgend einer Luft	auf	137,5	Raumtheile
100	„	Wasser	„	104,5	„
100	„	Quecksilber	„	101,835	„
100	„	Eisen oder Stahl	„	100,111	„
100	„	Glas oder Platin	„	100,085	„

Da die Ausdehnung der Körper durch die Wärme gleichmässig ist, so lässt sich die Wärme dadurch bestimmen. Man benutzt als wärmemessende Substanz gewöhnlich das Quecksilber, seltner Weingeist, und für die Ermittlung sehr geringer Temperaturabweichungen die atmosphärische Luft; die dazu dienenden Instrumente heissen Wärmemesser oder Thermometer. Als feste Punkte in denselben nimmt man diejenige Temperatur an, bei welcher unter einem Druck von 28" Par. Barometerstand das Wasser siedet oder in Eis übergeht. Die Temperatur des Siedens heisst dann der Siedpunkt und liegt bei dem Celsius'schen oder hunderttheiligen Thermometer bei + 100°, bei dem Réaumur'schen aber bei + 80°; der Gefrierpunkt wird mit 0° bei beiden Thermometern bezeichnet. Bei dem Thermometer von Fahrenheit ist ein künstlicher Nullpunkt, wie er durch Mischung von Kochsalz mit Schnee entsteht, als Einheit angenommen und von hier an bis zum Sieden des Wassers das Thermometer in 212 Grade eingetheilt worden; von diesem künstlichen Nullpunkt bis zum Gefrierpunkt des Wassers nach dem Réaumur'schen oder hunderttheiligen Thermometer liegen $14\frac{3}{4}$ Grade des ersteren und $17\frac{3}{4}$ des letzteren oder 32 Grade des Fahrenheit'schen Thermometers. Die unter dem Gefrierpunkt und über dem Siedpunkt des Wassers liegenden Temperaturgrade fallen bis zum Gefrieren und steigen bis zum Sieden des Quecksilbers in gleichem Verhältniss. Die Celsius'schen Temperaturgrade verhalten sich zu den Réaumur'schen wie 5 : 4 und die Fahrenheit'schen zu den ersteren wie 9 : 5, zu letzteren wie 9 : 4.

Die Vergleichung der Wärmegrade nach dem Réaumur'schen, hunderttheiligen oder Celsius'schen und Fahrenheit'schen Thermometer giebt folgende Zahlen:

Réaum.	Celsius	Réaum.	Celsius	Réaum.	Celsius
+280°	= +350°	+210°	= +262,5°	+145°	= +181,25°
275	343,75	205	256,25	140	175
270	337,5	200	250	135	168,75
265	331,25	195	243,75	130	162,5
260	325	190	237,5	125	156,25
255	318,75	185	231,25	120	150
250	312,5	180	225	115	143,75
245	306,25	175	218,75	110	137,5
240	300	170	212,5	105	131,25
235	293,75	165	206,25	100	125
230	287,5	160	200	95	118,75
225	281,25	155	193,75	90	112,5
220	275	150	187,5	85	106,25
215	268,75			80	100

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius.	Réaum.
+212°	= +100°	= +80°	+185°	= +85°	= +68°
211	99,44	79,56	184	84,44	67,56
210	98,89	79,11	183	83,89	67,11
209	98,33	78,67	182	83,33	66,67
208	97,78	78,22	181	82,78	66,22
207	97,22	77,78	180	82,22	65,78
206	96,67	77,33	179	81,67	65,33
205	96,11	76,89	178	81,11	64,89
204	95,55	76,44	177	80,55	64,44
203	95	76	176	80	64
202	94,44	75,56	175	79,44	63,56
201	93,89	75,11	174	78,89	63,11
200	93,33	74,67	173	78,33	62,67
199	92,78	74,22	172	77,78	62,22
198	92,22	73,78	171	77,22	61,78
197	91,67	73,33	170	76,67	61,33
196	91,11	72,89	169	76,11	60,89
195	90,55	72,44	168	75,55	60,44
194	90	72	167	75	60
193	89,44	71,56	166	74,44	59,56
192	88,89	71,11	165	73,89	59,11
191	88,33	70,67	164	73,33	58,67
190	87,78	70,22	163	72,78	58,22
189	87,22	69,78	162	72,22	57,78
188	86,67	69,33	161	71,67	57,33
187	86,11	68,89	160	71,11	56,89
186	85,55	68,44	159	70,55	56,44

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius	Réaum.
+ 158°	= + 70°	= + 56°	+ 115°	= + 46,11°	= + 36,89°
157	69,44	55,56	114	45,55	36,44
156	68,89	55,11	113	45	36
155	68,33	54,67	112	44,44	35,56
154	67,78	54,22	111	43,89	35,11
153	67,22	53,78	110	43,33	34,67
152	66,67	53,33	109	42,78	34,22
151	66,11	52,89	108	42,22	33,78
150	65,55	52,44	107	41,67	33,33
149	65	52	106	41,11	32,89
148	64,44	51,56	105	40,55	32,44
147	63,89	51,11	104	40	32
146	63,33	50,67	103	39,44	31,56
145	62,78	50,22	102	38,89	31,11
144	62,22	49,78	101	38,33	30,67
143	61,67	49,33	100	37,78	30,22
142	61,11	48,89	99	37,22	29,78
141	60,55	48,44	98	36,67	29,33
140	60	48	97	36,11	28,89
139	59,44	47,56	96	35,55	28,44
138	58,89	47,11	95	35	28
137	58,33	46,67	94	34,44	27,56
136	57,78	46,22	93	33,89	27,11
135	57,22	45,78	92	33,33	26,67
134	56,67	45,33	91	32,78	26,22
133	56,11	44,89	90	32,22	25,78
132	55,55	44,44	89	31,67	25,33
131	55	44	88	31,11	24,89
130	54,44	43,56	87	30,55	24,44
129	53,89	43,11	86	30	24
128	53,33	42,67	85	29,44	23,56
127	52,78	42,22	84	28,89	23,11
126	52,22	41,78	83	28,33	22,67
125	51,67	41,33	82	27,78	22,22
124	51,11	40,89	81	27,22	21,78
123	50,55	40,44	80	26,67	21,33
122	50	40	79	26,11	20,89
121	49,44	39,56	78	25,55	20,44
120	48,89	39,11	77	25	20
119	48,33	38,67	76	24,44	19,56
118	47,78	38,22	75	23,89	19,11
117	47,22	37,78	74	23,33	18,67
116	46,67	37,33	73	22,78	18,22

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius.	Réaum.
+ 72°	= + 22,22°	= + 17,78°	+ 29°	= - 1,67°	= - 1,33°
71	21,67	17,33	28	2,22	1,78
70	21,11	16,89	27	2,78	2,22
69	20,55	16,44	26	3,33	2,67
68	20	16	25	3,89	3,11
67	19,44	15,56	24	4,44	3,56
66	18,89	15,11	23	5	4
65	18,33	14,67	22	5,55	4,44
64	17,78	14,22	21	6,11	4,89
63	17,22	13,78	20	6,67	5,33
62	16,67	13,33	19	7,22	5,78
61	16,11	12,89	18	7,78	6,22
60	15,55	12,44	17	8,33	6,67
59	15	12	16	8,89	7,11
58	14,44	11,56	15	9,44	7,56
57	13,89	11,11	14	10	8
56	13,33	10,67	13	10,55	8,44
55	12,78	10,22	12	11,11	8,89
54	12,22	9,78	11	11,67	9,33
53	11,67	9,33	10	12,22	9,78
52	11,11	8,89	9	12,78	10,22
51	10,55	8,44	8	13,33	10,67
50	10	8	7	13,89	11,11
49	9,44	7,56	6	14,44	11,56
48	8,89	7,11	5	15	12
47	8,33	6,67	4	15,55	12,44
46	7,78	6,22	3	16,11	12,89
45	7,22	5,78	2	16,67	13,33
44	6,67	5,33	1	17,22	13,78
43	6,11	4,89	0	17,78	14,22
42	5,55	4,44	- 1	18,33	14,67
41	5	4	2	18,89	15,11
40	4,44	3,56	3	19,44	15,56
39	3,89	3,11	4	20	16
38	3,33	2,67	5	20,55	16,44
37	2,78	2,22	6	21,11	16,89
36	2,22	1,78	7	21,67	17,33
35	1,67	1,33	8	22,22	17,78
34	1,11	0,89	9	22,78	18,22
33	0,55	0,44	10	23,33	18,67
32	0	0	11	23,89	19,11
31	- 0,55	- 0,44	12	24,44	19,56
30	1,11	0,89	13	25	20

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius.	Réaum.
-14°	-25,55°	-20,44°	-28°	-33,33°	-26,67°
15	26,11	20,89	29	33,89	27,11
16	26,67	21,33	30	34,44	27,56
17	27,22	21,78	31	35	28
18	27,78	22,22	32	35,55	28,44
19	28,33	22,67	33	36,11	28,89
20	28,89	23,11	34	36,67	29,33
21	29,44	23,56	35	37,22	29,78
22	30	24	36	37,78	30,22
23	30,55	24,44	37	38,33	30,67
24	31,11	24,89	38	38,89	31,11
25	31,67	25,33	39	39,44	31,56
26	32,22	25,78	40	40	32
27	32,78	26,22			

Die bemerkenswerthesten Temperaturgrade sind:

- 40° F. oder - 40° C. oder - 32° R.
als Gefrierpunkt des Quecksilbers;
- + 32° F. oder + 0° C. oder + 0° R.
als Gefrierpunkt des Wassers;
- + 40—96° F. oder + 4,44°—35,55° C. oder + 3,56—28,44° R.
die Grade der Digestionswärme;
- + 71° F. oder + 22° C. oder + 17° R.
als Krankenzimmerwärme;
- + 94° F. oder + 34,5° C. oder + 27,5° R.
als Badewärme;
- + 100° F. oder + 38° C. oder + 30° R.
Blutwärme gesunder Menschen;
- + 96—212° F. oder + 35,5—100° C. oder + 28,5—80° R.
die Grade vom Siedpunkt des Aethers bis zu dem des Wassers;
- + 212—600° F. oder + 100—316° C. oder + 80—252° R.
die Grade für Sublimationsarbeiten;
- + 788° F. oder + 350° C. oder + 280° R.
als Siedpunkt des Quecksilbers.

Die Temperaturgrade über dem Siedpunkt des Quecksilbers werden durch die sog. Pyrometer ermittelt, bei denen die Ausdehnung der atmosphärischen Luft oder von Metallstäben die maassgebende ist; sehr hohe Hitzgrade werden aus der dabei eintretenden Zusammenziehung von Cylindern aus feuerfestem Thon ermittelt.

Durch die Anhäufung der Wärme in festen oder tropfbarflüssigen Körpern erleiden viele derselben eine Veränderung in dem Aggregatzustand; feste Körper werden dabei in den flüssigen oder luftförmigen Zustand, Flüssigkeiten in Dampf verwandelt.

Der Uebergang fester Körper in die flüssige Form heisst das Schmelzen, die Verwandlung fester oder flüssiger Körper in die Dampförm das Verdampfen oder Verflüchtigen. Je nach der Menge von Wärme, die erforderlich ist, um feste Körper zu schmelzen, unterscheidet man schwer schmelzbare und leicht schmelzbare Körper; solche, die bei keiner Temperatur in den flüssigen Zustand übergeführt werden, heissen unschmelzbare Körper. Feste und tropfbarflüssige Körper, welche verdampfbar sind, erfordern ebenfalls hierzu verschiedene und zum Theil vom atmosphärischen Luftdruck abhängige Hitzgrade und man unterscheidet je nach der Höhe der hierzu nöthigen Temperatur schwerflüchtige und leichtflüchtige Körper und nennt diejenigen Körper, welche bei keiner Temperatur verdampfbar sind, feuerbeständige Körper. Nicht immer ist Schmelzbarkeit der Körper mit der Fähigkeit, in Dampf überzugehen, und umgekehrt Verdampfbarkeit der Körper mit Schmelzbarkeit verbunden.

Die Eigenschaft der Naturkörper, schmelzbar oder unschmelzbar, verdampfbar oder feuerbeständig zu sein, bedingt verschiedene, zum Theil sehr wichtige pharmaceutisch-chemische Operationen, denen zu Folge Präparate dargestellt oder gereinigt werden; denn man scheidet durch den Einfluss der Wärme schmelzbare Körper von unschmelzbaren und flüchtige von feuerbeständigen Körpern. Die Schmelzprocesse werden in Tiegeln von Metall, Graphit oder Erdmasse (hessische und Porzellantiegel), die Verdampfungsprocesse, wenn der flüchtige Körper gewonnen werden soll, in sog. Destillirblasen von Zinn oder verzinnem Kupfer, mitunter auch von Blei oder Platin, mit Helm und Kühlvorrichtung von gleichem Metall, bei kleineren Quantitäten oder wegen der besondern chemischen Natur der verdampfbaeren Körper in Retorten von Glas oder Porzellan, hingegen, wenn der feuerbeständige Körper gewonnen werden soll, in Kesseln von Metall oder in Abdampfschalen von Metall, Glas oder Porzellan vorgenommen. Wenn ein fester Körper durch Verflüchtigung gewonnen oder gereinigt wird, so heisst die hierzu nöthige Operation die Sublimation und das Product das Sublimat, bei tropfbarflüssigen Körpern aber die betreffende Operation die Destillation und das Product das Destillat, wesshalb auch sublimirbare und nicht sublimirbare oder destillirbare und nicht destillirbare Körper unterschieden werden.

Bei dem Uebergang fester Körper in den tropfbarflüssigen Zustand oder bei der Verwandlung von tropfbaren Flüssigkeiten in Dampf durch den Einfluss der Wärme werden bestimmte Quantitäten derselben von den in ihrem Aggregatzustand veränderten

Körpern so aufgenommen, dass sie durch das Thermometer nicht wahrnehmbar sind. Es verschwindet gleichsam eine gewisse Quantität Wärme dabei oder sie wird gebunden, was man das Binden oder Latentwerden der Wärme nennt. Die dabei verschluckte Quantität Wärme geht aber nicht verloren, sondern wird beim Zurückgehen der Körper in ihren natürlichen Aggregatzustand wieder in Freiheit gesetzt, d. h. sie kann die diese umgebenden Körper bis auf einen Punkt erhitzen, welcher mit derselben Summe von Wärme, die zur Umänderung eines festen Körpers in den tropfbarflüssigen Zustand oder einer tropfbaren Flüssigkeit in Dampf erforderlich ist, nothwendig wäre. Aus diesen Erscheinungen hat man zwei Gesetze ermittelt, nemlich:

1) Wärme wird gebunden oder fixirt durch Körper, welche aus der starren Form in den tropfbarflüssigen Zustand und aus der flüssigen Form in den elastischflüssigen oder luftförmigen Zustand übergehen, und

2) Wärme wird in Freiheit gesetzt oder merkbar gemacht, wenn elastisch-flüssige Körper in den tropfbaren und tropfbar-flüssige in den starren Zustand übergehen.

Das Binden oder Latentwerden von Wärme ist besonders genau bei dem Uebergang des tropfbarflüssigen Wassers in Dampf und das Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang des Dampfes und Dunstes in tropfbarflüssiges Wasser untersucht worden und wird in dem besonderen Theil unter dem betreffenden Artikel eines Weiteren erörtert. Am auffallendsten zeigt sich das Gebundenwerden der Wärme, d. h. das Fallen der Temperatur beim Lösen gewisser Salze in Wasser oder anderen Flüssigkeiten; so entsteht z. B. beim Lösen des krystallisirten, d. h. wasserhaltigen Chlorecalciums in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung, weil jenes zum Flüssigwerden dem Wasser eine bedeutende Quantität Wärme entzieht; hingegen wird beim Lösen von geschmolzenem, d. h. wasserfreiem Chlorecalcium in Wasser die Temperatur bedeutend erhöht, indem dabei ein grosser Theil Wasser bestimmt wird, mit dem Chlorecalcium eine feste Verbindung einzugehen, also aus dem flüssigen in den festen Zustand überzugehen und desshalb seine den Flüssigkeitszustand bedingende Wärme abzugeben.

Bei der Anhäufung von Wärme in gar nicht oder nur sehr schwierig flüchtigen Körpern tritt endlich an denselben die Erscheinung ein, welche das Glühen genannt wird und in nichts Anderem als in Licht umgewandelter Wärmematerie besteht. Mit der Steigerung dieser Wärmehäufung wird die davon abhängige Lichtentwicklung in Dunkelrothglühen, Hellrothglühen und Weissglühen unterschieden.

Von dieser durch die Anhäufung der Wärme bedingten Lichtentwicklung und der Natur des glühenden Körpers ist der Grad der Leuchtkraft unserer Leuchtmaterialien abhängig, über die im Besonderen noch in der pharmaceutischen Chemie beim Artikel Kohlenwasserstoff zu vergleichen ist.

Die Wärme ist, wie bereits unter dem Abschnitt „Affinität“ S. 29 hervorgehoben worden, von höchst wesentlichem Einfluss für den chemischen Process und die dabei auftretenden Erscheinungen, denn sie bedingt insbesondere die chemische Durchdringung verschiedener Arten der Materie. Schon nach dem Sprachgebrauch des Volkes unterscheidet man seit den ältesten Zeiten die Körper, je nachdem sie beim Erhitzen an der Luft (d. h. in Berührung mit Sauerstoffgas) in Flamme ausbrechen, d. h. verbrennen, oder diese Eigenschaft nicht haben, brennbare und nicht brennbare Körper. Die Wissenschaft hat nicht allein diese Bezeichnungsweise beibehalten, sondern auch bedeutend verallgemeinert, indem sie brennbare Körper alle diejenigen Arten der irdischen Materie nennt, die sich sowohl mit Sauerstoff, als auch mit den diesem analogen Körpern mit oder ohne Wärme- und Lichtentwicklung verbinden. Im Allgemeinen kann man sagen, dass mit Ausnahme des Sauerstoffes (und Fluors) alle Elemente brennbarer und alle gesättigten Verbindungen des Sauerstoffs und der diesem analoge Elemente (Chlor, Brom, Iod und Fluor) nicht brennbarer Beschaffenheit sind; im Besonderen aber werden die Metalle und sämtliche Gebilde und Verbindungen der organischen Welt als brennbare Körper bezeichnet, weil sich diese sämtlich unter grösserer oder geringerer Wärme- und Lichtentwicklung mit dem Sauerstoff verbinden. Die das Verbrennen bedingenden Körper, zu welchen ausser Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod und Fluor auch der Schwefel und einige andere Körper gehören, werden die Zünder genannt.

Von der Elektrizität.

Beim Reiben und selbst auch schon bei der Berührung ungleichartiger Körper mit einander wird in denselben ein eigenthümlicher Zustand hervorgerufen, in Folge dessen sie leichte Gegenstände, wie Papierspäne, Goldblättchen und dergl. aus einer gewissen Entfernung anziehen und nach einiger Zeit abstossen, oder auch bei der Annäherung anderer Körper Funken ausgeben und die umgehende atmosphärische Luft mit einem eigenthümlichen Geruch anschwängern. Man nennt diesen Zustand solcher Körper den elektrischen Zustand und die Ursache desselben die Elektrizität oder die elektrische Materie. Früherhin glaubte

man, dass dieser Zustand nur an Holz, Glas, Schwefel, Harz, Bernstein u. dergl. durch Reiben mit Wolle, Seidenzeug u. s. w. hervorgerufen und in denselben zurückgehalten werden könne, und nannte desshalb diese Körper Nichtleiter der Elektrizität, idioelektrische oder Elektrizität isolirende Körper zum Unterschied von denen, in welchen man diesen Zustand nicht hervorrufen vermuthete, z. B. von den Metallen, welche die Elektrizität schnell durch sich gehen lassen und desshalb Leiter der Elektrizität oder anelektrische Körper benannte. Jetzt weiss man jedoch, dass alle Körper durch Reiben elektrisch werden, aber nicht alle gleiches Vermögen besitzen, wenn sie nicht isolirt werden, den elektrischen Zustand zurück zu halten.

Durch das Reiben zweier verschiedenartiger Körper an einander werden beide in einen verschiedenen elektrischen Zustand versetzt. Es nimmt dabei nicht allein der eine von dem andern etwa eine gewisse Menge Elektrizität auf, die er dann durch Mittheilung an andere Körper zu erkennen giebt, sondern auch in dem reibenden, wie in dem geriebenen Körper häufen sich verschiedenartige Elektrizitäten an, die gegen einander so polarisch, d. h. so entgegengesetzt sind, dass sie sich fortwährend anziehen und ausgleichen oder vernichten. Da die erste Beobachtung von der Verschiedenartigkeit der Elektrizität an Glas und an Harz gemacht wurde, so unterschied man die beiden Arten als Glaselektrizität und als Harzelektrizität und bezeichnet jetzt die erstere als positive Elektrizität oder $+E$ und die letztere als negative Elektrizität oder $-E$. Beide Arten von Elektrizität scheinen im ganzen Weltraum verbreitet und in Folge theilweiser Ausgleichung die Ursache von Wärme und Licht zu sein, äussern verschiedene Wirkungen, bringen besondere Erscheinungen hervor und sind bei allen chemischen Processen thätig, indem sie die chemische Wechselwirkung der Materie, den chemischen Gegensatz bedingen.

Die beiden Arten der Elektrizität lassen sich in Betreff ihres Auftretens und ihrer hervorragenden Eigenschaften am besten neben einander beschreiben, wodurch die Gegensätze um so auffallender werden.

Die positive Elektrizität tritt beim Reiben einer Glasstange mit Seidenzeug am Glase,	Die negative Elektrizität tritt beim Reiben einer Glasstange mit Seidenzeug an der Seide,
bei der Elektrisirmaschine am Conductor,	bei der Elektrisirmaschine am Reibzeug,
bei der galvanischen Säule am	bei der galvanischen Säule am

Zinkpol auf,
giebt grosse Funken,
zeigt sich strahlend, verzweigend
und ausdehnend,
erregt einen brennend säuerlichen
Geschmack,
röthet blaues Lackmuspapier,
wirkt verbrennend, oxydirend
und säureerzeugend, und
zieht aus den zusammengesetzten
Körpern die sauren Stoffe zu
ihrem Pole hin,

Kupferpol auf,
giebt kleinere Funken,
zeigt sich mehr zusammenziehend
und rundend,
erregt einen alkalischen (laugen-
artigen) Geschmack,
bläuet rothes Lackmuspapier,
wirkt entbrennend, desoxydirend
und Basen bildend, und
zieht aus den zusammengesetzten
Körpern die basischen Stoffe
zu ihrem Pole hin,

ziehen sich an und

gleichensich, im freien Zustand auf einander wirkend,
zu Feuer, d. h. zu Wärme und Licht aus.

Zur gleichzeitigen Erregung grosser Mengen von Elektrizität dienen besondere Vorrichtungen, der Elektrophor und die Elektrisirmaschine, und zur Anhäufung und Verstärkung der daraus entwickelten Elektrizität die sog. Kleist'schen od. Leyden'schen Flaschen. Da mit der Anhäufung einer gewissen Summe von Elektrizität in letzteren diese wieder plötzlich an solche Körper, welche sich im entgegengesetzt-elektrischen Zustand befinden, abgeben und nicht selten dabei zerschlagen werden, so werden mehrere solcher Flaschen mit einander verbunden und stellen dann eine sog. elektrische Batterie dar; zur Bestimmung der Summe und der Art der Elektrizität dienen die sog. Elektrometer. Obgleich ein jeder Pharmaceut mit den Operationen einer solchen zusammengesetzten Elektrisirmaschine vertraut sein soll und wenigstens eine einfachere in jeder Apotheke vorhanden sein müsste, um sie nöthigen Falles nach ärztlichen Verordnungen an Patienten wirken zu lassen, so gehört doch die nähere Beschreibung ihrer Einrichtung und Behandlung in ein Lehrbuch der Physik oder ein specielles Werk über Elektrizität.

Die Elektrizität wird nicht allein durch Reibung und Berührung zweier Körper an oder mit einander erzeugt und für diesen Fall Reibungs- oder Berührungselektrizität benannt, sondern auch auf chemischem Wege hervorgerufen, wenn solche Substanzen, die unter einander mehr oder weniger mächtig zur chemischen Verbindung geneigt sind, neben oder über einander so gelagert werden, dass die Flächen chemisch auf einander wirken können. Alle einfachen und zusammengesetzten, in ihrer chemischen Natur verschiedenen Stoffe haben überhaupt die Eigenschaft, durch chemische Wechselwirkung Elektrizität zu erregen

und sie schnell von den idioelektrischen Körpern anzuziehen und weiter zu leiten.

Es sind nicht allein die einfachen und zusammengesetzten Körper, die an und für sich einen starken chemischen Gegensatz bilden, wie z. B. unedle und edle Metalle oder Basen und Säuren, Stoffe, welche bei der Berührung Elektrizität erregen, sondern auch solche, deren chemischer Gegensatz sehr unbedeutend ist, können bei schicklicher Aneinanderpaarung wahrnehmbare Elektrizitätserscheinungen geben, wie z. B. Wasser über eine Zinnauflösung vorsichtig gelagert und beide Flüssigkeiten mit einer Zinnstange durchstoßen alsbald eine elektrische Erscheinung in dem Lösen von Zinn innerhalb der Zinnlösung und in der Ausscheidung von kristallinischem Zinn innerhalb der Wasserschicht zeigen.

Die durch chemische Wirkung erzeugte Elektrizität wird nach Galvani, dem ersten Beobachter derselben, die galvanische Elektrizität und der zu ihrer Entwicklung schicklichste Apparat nach Volta, der zuerst die rein elektrische Natur dieser Erscheinung darthat, der volta'sche Apparat benannt. Dieser Apparat wird ursprünglich aus Platten von Kupfer und Zink mit einem feuchten Leiter, der aus einer mit Kochsalzwasser oder angesäuertem Wasser getränkten Papp- oder Tuchscheibe besteht, zusammengesetzt. Ein solches Plattenpaar nebst dem Leiter bildet ein galvanisches Element; je mehr solcher Elemente an einander gereiht werden, um so intensiver wird die Wirkung des Apparates. Die beiden Endpunkte desselben heißen die galvanischen Pole, von denen der Kupferpol die negative, der Zinkpol die positive Elektrizität ausgiebt.

Man baut den volta'schen Apparat oder, wie er auch genannt wird, die galvanische Säule auf die Weise, dass man gleich grosse Platten oder Scheiben von blankem Kupfer und Zink und dem befeuchteten Papp- oder Tuchleiter in der Ordnung Kupfer, Zink und Leiter, K. Z. u. L., K. Z. u. L. u. s. f. schichtet, bis der Apparat die erforderliche Mächtigkeit zeigt, wozu jedoch je nach der Quadratoberfläche der Platten, z. B. von 64 bis 4 Zoll Quadratfläche herab, zwanzig bis einige hundert Elemente erforderlich sind, wenn starke Wirkungen hervorgerufen werden sollen. Durch Bunsen und Grove sind jedoch in der neueren Zeit Apparate construirt worden, die bei einer sehr kleinen Zahl von Elementen sehr mächtige Wirkungen hervorbringen.

Die physikalischen Wirkungen der volta'schen Säule sind weit schwächer als die der Elektrisirmaschine, dagegen aber die chemischen um so intensiver, so dass es gelungen ist, durch die galvanische Elektrizität Verbindungen zu zersetzen, deren Bestandtheile die grösste Anziehungskraft zu einander haben, wie z. B. das aus Kalium und Sauerstoff bestehende Aetzkali zwischen die

Pole eines mächtigen galvanischen Apparates gebracht in jene Bestandtheile zerlegt wird. Der Unterschied zwischen der Reibungselektricität und der galvanischen Elektricität beruht im Allgemeinen darin, dass bei jener eine geringe Menge Elektricität von grosser Intensität, bei dieser eine grosse Menge Elektricität von geringer Intensität thätig ist.

Galvanische Elemente haben insofern ein besonderes pharmaceutisches Interesse, als eine Ermittlungsweise des Arsens auf ihrer Anwendung beruht (wird nemlich eine arsenhaltige Flüssigkeit mit einem aus Kupfer oder besser aus Platin und aus Zink bestehenden Element in Berührung gesetzt, so schlägt sich das Arsen an dem negativeren Kupfer oder Platin nieder und kann dann leicht nach seinen hauptsächlichsten Eigenschaften bestimmt werden). Auch lassen sich einzelne galvanische Elemente zur Darstellung von absolut reinem Wasserstoffgas benutzen, wie z. B. wenn man einen Streifen oder Stab von Zink mit einem Kupfer- oder Platindraht spiralförmig umwickelt und diese Vorrichtung in eine saure oder alkalische Flüssigkeit bringt, so wird Wasser zersetzt, der Sauerstoff desselben tritt an das Zink, um in dieser Verbindung von der Säure oder dem alkalischen Körper gelöst zu werden, und der Wasserstoff entwickelt sich am Kupfer oder Platin und kann durch eine passende Vorrichtung aufgesammelt werden.

Bei der Berührung galvanischer Elemente mit chemischen Agentien, selbst mit feuchter atmosphärischer Luft, tritt die chemische Wirkung allein an dem elektropositiveren Glied des Elementes auf, während das elektronegativere, selbst wenn es für sich eine grosse Affinität zu dem vorhandenen chemischen Agens hat, vollkommen unverändert bleibt. Dieses Verhalten zweier in Berührung stehender Metalle hat der Pharmaceut bei Geschirren von Eisen, Kupfer u. s. w., welche mit einem Ueberzug von Zinn versehen sind, sehr zu beachten, wenn der Zweck der Verzinnung, die in derartigen Gefässen zu behandelnden Flüssigkeiten gegen die Verunreinigung mit Kupfer, Eisen u. s. w. zu schützen, erzielt werden und nicht gerade das Gegentheil stattfinden soll; denn so wie die Verzinnung nicht vollständig ist, besonders wenn von dem eigentlichen Metall des Gefässes Stellen bloss liegen, so wird durch das Hinzukommen irgend eines chemisch wirkenden Agens galvanische Elektricität hervorgerufen und das elektropositivere Metall um so leichter angegriffen und dadurch die in dem Gefäss befindliche Flüssigkeit um so mehr verunreinigt. In anderen Fällen bildet man absichtlich galvanische Elemente, um das eine der in Berührung stehenden Metalle gegen die Zerstörung zu schützen; so werden Eisengefässe gegen das Rosten und andere chemische Einflüsse dadurch geschützt, dass man an ein-

zeln Stellen das Eisen mit Zink in unmittelbare Berührung bringt, wobei natürlich eine Verunreinigung der in solchen Gefässen befindlichen Flüssigkeiten mit Zink unwesentlich sein muss. Der Beschlag der Seeschiffe mit Kupfer wird gegen die Einwirkung des Meerwassers, welches das Kupfer für sich bald gänzlich zerfressen würde, durch Befestigung mit Nägeln von Zink geschützt; zwar schlagen sich dadurch an dem Kupfer die elektropositiven Bestandtheile des Meerwassers und zwar mitunter in einer solchen Masse nieder, dass dadurch die Segelfähigkeit, d. h. die Bewegung des Schiffes im Wasser wesentlich beeinträchtigt wird, aber das Kupfer bleibt unter dieser Decke vollkommen unverändert.

Elektricität wird ferner durch den Einfluss der Wärme auf zwei mit einander in Berührung stehende Metalle (Thermoelektricität) und durch den schnellen Wechsel der Pole eines Hufeisenmagnetes gegen ein nicht magnetisirtes, hufeisenförmig gebogenes, an beiden Enden mit Kupferdraht überzogenes Stück Eisen (Magneto-Elektricität) erregt.

Von dem Magnetismus.

An einem ziemlich verbreiteten Eisenerz, das aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht und Magneteisenstein heisst, hatten schon die Alten die Eigenschaft beobachtet, dass dasselbe selbst aus einer gewissen Entfernung kleine oder grössere Theile von Eisen anzieht und dass sich diese Eisentheile an zwei entgegengesetzten Punkten des Erzes anhäufen. Späterhin wurde auch die Beobachtung gemacht, dass beim mehrmaligen Streichen einer Eisen- oder Stahlstange in derselben Richtung mit einem der Anziehungspunkte jenes Erzes, diese Stange ebenfalls die Eigenschaft erhält, an beiden Enden Eisentheile aus der Entfernung anzuziehen und festzuhalten, und zugleich die, bei ihrem Aufhängen an dem Mittelpunkt sofort eine bestimmte Richtung anzunehmen und in diese, wenn sie davon abgestossen werden, wieder zurückkehren und zwar stets mit demselben Erfolge, so dass das eine Ende nach Norden, das andere nach Süden zeigt.

Die Kraft, welche diese Erscheinungen veranlasst, wird die magnetische Kraft oder der Magnetismus, und eine mit ihr begabte Eisen- oder Stahlstange ein Magnet oder, wenn sie zur freien Bewegung eingerichtet ist, eine Magnetnadel benannt. Die äussersten Punkte eines Magnetes heissen die magnetischen Pole, und zwar derjenige, der nach Norden zeigt, der Nordpol, und der nach Süden zeigt, der Südpol, und die zwischen beiden Punkten liegende Stelle bildet den magnetischen Aequator. Da jedoch der Magnetismus dieselbe Erscheinung wie die

Elektricität zeigt, nemlich die Abstossung gleichartiger und die Anziehung ungleichartiger Pole und — wie weiter unten folgt — die Erde selbst ein Magnet mit in der Nähe der beiden Erdpole liegenden Polen ist, so ist der deutsche Sprachgebrauch von dem Nord- und Südpol des Magnetes falsch und muss vielmehr, wie auch die Franzosen die Bezeichnung gebrauchen, der Nordpol des Magnetes als Südpol, dagegen unser Südpol als der eigentliche Nordpol betrachtet werden.

Das Verhalten des Magnetismus zum Eisen und Stahl, in welchen der Magnetismus ruht, ist verschieden. An dem Eisen können die beiden Pole leicht getrennt und es kann daher stark vom Magnet angezogen werden, aber der in ihm hervorgerufene Magnetismus ist nur vorübergehend; an dem Stahl hingegen sind die magnetischen Pole nur schwierig zu trennen und er wird daher nur schwach von den stärksten Magneten angezogen, jedoch ist die Trennung dauernd und desshalb wird er leicht selbst zum Magnet. In dem Eisen wird der Magnetismus durch Vertheilung hervorgerufen, so dass ein Stück von jenem an den Nordpol eines Magnetes gebracht an der Berührungsstelle den Südpol, an der entgegengesetzten Stelle den Nordpol zeigt, welcher aber den Magnetismus eines zweiten, dritten u. s. w. Stückes Eisen in derselben Weise zerlegt. Durch eine derartige Anhängung mehrerer Eisenstücke wird die magnetische Kette gebildet, deren einzelne Glieder gegen einander polare Kräfte besitzen, sie aber augenblicklich verlieren, wenn sie nicht mehr der Einwirkung des Magnetes ausgesetzt sind. In dem Stahl hingegen wird der Magnetismus durch Bestreichen mit einem anderen Magnet hervorgerufen; er wird selbst Magnet und behält den Magnetismus nach der Entfernung des Erregers und verliert diese Kraft erst beim Erhitzen. — Durch Vereinigung mehrerer Stahlmagnete erhält man die sog. armirten Magnete mit weit stärkerem Magnetismus, als ein einzelnes Glied besitzt. Haben die einzelnen Stahlmagnete die Form eines Hufeisens, also in dem einen Schenkel Nord-, in dem anderen Südpolarität, und werden die Enden der beiden Schenkel durch ein breites Stück Eisen, durch den sog. magnetischen Anker, verbunden, so wird in diesem einerseits Süd-, andererseits Nordpolarität hervorgerufen und der so beschickte Magnet der gepanzerte oder geschlossene Magnet genannt; er ist nun, wenn der Anker mit einer passenden Vorrichtung versehen ist, im Stande, Lasten bis über das Zehnfache seines eigenen Gewichtes zu tragen.

Neben dem Eisen und Stahl werden nur noch das Kobalt und Nickel, nach einigen Angaben auch das Chrom von dem Magnetismus afficirt und können selbst magnetisch gemacht werden. Während nun der Stahl bei der Rothglühhitze und das Kobalt

sogar erst bei der Weissglühhitze den Magnetismus wieder verliert, findet dieses beim Nickel schon bei der Siedhitze des Quecksilbers statt.

Wird eine in ihrer Mitte wagerecht aufgehängte Stahladel mit einem Magnet bestrichen, so verliert sie das Gleichgewicht; sie senkt sich mit dem einen Schenkel der Erde zu. Diese Erscheinung ist dadurch bedingt, dass die Erde selbst ein Magnet ist, also in Folge der einen oder anderen Polarität den entgegengesetzten Pol der magnetisirten Stahladel anzieht. Die magnetischen Pole der Erde fallen aber nicht genau mit den eigentlichen Erdpolen zusammen; vielmehr ist der nördliche magnetische Pol etwas südöstlich, der südliche hingegen etwas südwestlich (von uns aus betrachtet) gelegen. Denkt man sich in der von der Magnetadel angezeigten Richtung eine die Erde umkreisende Linie, so bildet der Kreis den magnetischen Meridian, welcher den durch die Erdpole gehenden Meridian in einem Winkel durchschneidet, der die Abweichung (sog. Declination) der Magnetadel von den Erdpolen genau anzeigt. Die Neigung (oder sog. Inclination) der Magnetadel, die am magnetischen Aequator gleich 0 ist, muss um so stärker sein, je näher sie den magnetischen Polen der Erde befindlich ist (dem magnetischen Nordpol ist man bereits so nahe gekommen, dass die frei hängende Magnetadel fast senkrecht zur Erdoberfläche stand). Die magnetischen Erscheinungen an unserer Erde und die Lehren darüber werden als Erdmagnetismus zusammengefasst.

Am merkwürdigsten ist die Wechselwirkung zwischen Elektrizität und Magnetismus. Wird ein elektrischer Strom um ein Stück Eisen in vielfachen Windungen geleitet (indem man dieses mit einem durch Seide überspannenen Kupferdraht, dessen beide Enden mit den Polen eines galvanischen Apparates verbunden sind, umwickelt), so zieht das Eisen andere Eisenstücke aus einer gewissen Entfernung an, lässt sie aber augenblicklich wieder los, so wie der elektrische Strom unterbrochen wird. Hängt man einen schraubenförmig gewundenen Draht in der Mitte so auf, dass er sich um seine Achse drehen kann, und lässt nun Elektrizität hindurchströmen, so nimmt er sofort die Richtung der Magnetadel an und nach jedesmaliger Abstossung stetig wieder ein. In beiden Fällen ist also durch die Elektrizität Magnetismus (der in diesem Fall Elektromagnetismus genannt wird) erregt worden. Aus der Intensität der auf diese Weise hervorgerufenen magnetischen Erscheinungen lässt sich rückwärts auf die der Elektrizität schliessen. Hierzu dient der Galvanometer oder elektrische Multiplikator, welcher aus einer wagerecht um ihre Achse drehbaren Magnetadel besteht, die mit einem Ring von mit Seide über-

zogenem und vielfach aufgewundenem Kupferdraht umgeben ist. Werden die Enden dieses Kupferdrahtes mit den Polen eines galvanischen Apparates verbunden, so umkreist der elektrische Strom in dem ganzen aufgewundenen Draht die Magnetnadel und diese wird sofort von ihrer normalen Richtung abgelenkt und kann selbst so stark von dem magnetischen Strom afficirt werden, dass sie in eine schnell kreisende Bewegung versetzt wird.

Der Magnetismus kann aber auch elektrische Erscheinungen veranlassen, was, wie bereits am Schluss des Artikels von der Elektrizität angedeutet worden ist, dann eintritt, wenn die Pole eines Hufeisenmagnetes rasch hinter einander gegen die Schenkel eines nicht magnetischen, hufeisenförmigen Stückes Eisen gewechselt werden. Es wird dabei in letzterem ein elektrischer Strom erregt, der, wenn es mit einem Draht umwickelt ist, abgeleitet werden kann und alle Erscheinungen eines in Thätigkeit begriffenen galvanischen Apparates zeigt.

Magnete werden nicht allein zum Magnetisiren von Leidenden benutzt, sondern auch von den Apothekern zur Trennung reiner Eisenfeilspäne von Holz und anderen Beimengungen, also auch bei der Prüfung derjenigen Eisenfeilspäne, die medicinisch benutzt werden sollen, in Anwendung gebracht; ja sehr kräftige Magnete dienen dazu, Eisensplitter ohne weitere Gefährdung aus den Augen zu ziehen. Dass die Magnetnadel der Wegweiser auf dem Meere, in Wäldern und Bergwerken ist, ist allbekannt, eben so, dass jetzt der durch zeitweilige Unterbrechung des elektrischen Stromes hervorgerufene und wieder verschwindende Magnetismus als bewegende Kraft zum Anschlagen von Stahlstangen an Glocken für Signale besonders bei der elektrischen Telegraphie benutzt wird. Die Versuche, den Elektromagnetismus als bewegende Kraft für sehr schwere Gegenstände zu verwenden, sind leider noch nicht mit dem Erfolg gekrönt, den man erwartet hat; doch wird auch hier die für die Praxis thätige Wissenschaft noch zum Ziel gelangen. Eben so hoffen wir, dass der allgemein verbreitete Erdmagnetismus uns noch das Mittel gewährt, das reinlichste und kräftigste Heizmaterial (und stärkste Licht) aus dem billigsten Material, nemlich das Wasserstoffgas aus dem Wasser im Grossen darzustellen. Wir wollen die Techniker auf die Schienen der von Süden nach Norden gehenden Eisenbahnen hinweisen, damit sie Versuche anstellen, ob sich hier Erdmagnetismus zeigt und ob dieser durch schickliche Vorrichtungen in Elektrizität übergeführt werden könne. Ist jenes der Fall und sind diese ausführbar, so wäre das Problem gelöst.

Die Arten und Verbindungen der wägbaren Materie.

Chemie.

Es ist bereits in dem Abschnitt über die Affinität der Körper angegeben worden, dass gewisse Arten der Materie etwas Stetiges, d. h. nicht weiter in Bestandtheile Zerlegbares sind, dass dieselben die Grundstoffe der chemischen Elemente genannt werden und dass die Zahl derselben einige über sechzig beträgt, aber sie hiermit noch nicht beschränkt zu sein scheint.

Aus dieser verhältnissmässig sehr kleinen Zahl von chemischen Elementen bestehen entweder allein, oder, und zwar meist und auf die mannichfaltigste Weise unter einander verbunden, alle in, auf und an der Erde vorkommenden Körper. Die Mannichfaltigkeit ihrer Verbindungsweise tritt aber ganz besonders in den chemischen Gebilden der Pflanzen- und Thierwelt hervor, denn hier sind es nur wenige Elemente, nemlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in vielen Fällen auch Stickstoff, aber nur in wenigen noch Phosphor und Schwefel, welche die so grosse Anzahl der sog. organischen Verbindungen constituiren.

Die chemischen Elemente zerfallen nach ihren allgemeinen physischen Eigenschaften in zwei Hauptgruppen. Die Glieder der einen Gruppe sind meist durchsichtig und gar keine oder nur schwache Leiter für Wärme und Elektrizität; sie bilden die Nichtmetalle. Die Glieder der zweiten Gruppe sind undurchsichtig und gute Leiter für Wärme und Elektrizität; hierher gehören alle Metalle. Vermittlungsglieder beider Gruppen giebt es einige (Tellur, Arsen und Antimon); diese sind zwar als undurchsichtige, stark glänzende, Wärme und Elektrizität gut leitende Körper den Metallen anzureihen, haben aber in chemischer Beziehung soviel Analogie mit gewissen Nichtmetallen, dass sie consequenter Weise diesen angereiht werden müssen.

Die Verbindungen der chemischen Elemente unter einander haben im Allgemeinen dreierlei Eigenschaften, die von dem chemischen Verhalten der Verbindungen gegen und unter einander abzuleiten sind.

Eine Klasse von Verbindungen der Elemente bilden die Säuren; diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie, wenn sie in Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit löslich sind, einen sauren Geschmack besitzen, die blaue Farbe des Lackmus, der Veilchen und der Schwertlilien in Roth umändern und diese Eigenschaften verlieren, wenn sie mit einer Verbindung der zweiten Klasse in einem hinreichenden Verhältniss zusammen kommen. Ist aber eine Verbindung der ersten Klasse in Wasser und anderen

indifferenten Flüssigkeiten unlöslich, so kann ihre saure Natur daraus dargethan werden, dass sie bei gewissen Umständen mit löslichen Verbindungen der zweiten Klasse zusammengebracht, deren eigenthümlichen Eigenschaften aufhebt. Im engeren Sinn unterscheidet man je nach dem einen der Bestandtheile einer Säure Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren; jene treten mit den basischen Oxyden (Sauerstoffbasen) als Ganzes zu einer neuen Verbindung zusammen, letztere aber, die Wasserstoffsäuren, bilden mit den basischen Oxyden zwei neue Verbindungen, nemlich es treten das Radical der Säure mit der metallischen Grundlage der Base zu einem Haloidsalz, und der Wasserstoff der ersteren mit dem Sauerstoff der letzteren zu Wasser zusammen (über die Natur der organischen Säuren vergl. m. unter Chemie der zusammengesetzten Radicale und über die der Wasserstoffsäuren S. 101 u. 102).

Die Basen bilden die zweite Klasse der Verbindungen unter den Elementen; sie zeichnen sich, wenn sie in Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit löslich sind, dadurch aus, dass sie einen alkalischen, d. h. der Holzaschenlauge gleichen Geschmack haben, das Blau der Veilchen in Grün, das Gelb der Curcumawurzel in Braun und das durch Säuren erzeugte Roth von Lackmus wieder in Blau umändern und diese Eigenschaften verlieren, wenn sie in einem hinreichenden Verhältniss mit einer Säure vermischt werden. Die unlöslichen Basen werden ihrer Natur nach dadurch erkannt, dass sie den löslichen Säuren ihre eigenthümlichen Eigenschaften nehmen.

Die dritte Klasse der Verbindungen der Elemente unter einander sind die sog. indifferenten Verbindungen, d. h. solche, die als Ganzes weder den Charakter einer Säure noch den einer Base haben; sie sind ohne theilweise Zersetzung keiner weiteren Verbindung fähig.

Durch die Vereinigung von Säuren und Basen zu einem neuen Ganzen entstehen die Salze, und zwar im Besonderen Amphidsalze (zum Unterschied von den nur aus zwei Elementen bestehenden Haloidsalzen), die, wenn sie die näheren Bestandtheile in einem solchen Verhältniss enthalten, dass in ihnen weder die Eigenschaften einer Base, noch die einer Säure bemerkbar sind, neutrale Salze, wenn hingegen noch saurer Charakter wahrnehmbar ist, saure Salze und endlich, wenn sie noch auf die Geschmacksorgane und Pflanzenfarben den Basen ähnlich wirken, basische Salze genannt werden. Im streng wissenschaftlichen Sinn ist ganz abgesehen von dem Geschmack und der Wirkung auf Pflanzenfarben dasjenige Salz ein neutrales, in welchem auf 1 chem. Antheil (oder Atom) Basis 1 chem. Antheil (oder Atom) Säure oder bei einigen Metalloxyden auf 2 chem. Antheile (oder

1 Doppelatom) Base 3 chem. Antheile (oder Atome) Säure kommen und in welchen der Sauerstoff der Säure zu dem Sauerstoff der Basen in allen Salzen stets in demselben Verhältniss steht, (wie z. B. das kohlen-saure Natron im neutralen Zustand aus gleichen chem. Antheilen (oder Atomen) Natron und Kohlensäure ($\text{NaO} + \text{CO}_2$) besteht und trotzdem stark laugenhaft schmeckt und die Pflanzenfarben in der Weise der reinen Basen verändert; so wird ferner das schwefelsaure Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$) als ein neutrales Salz betrachtet, trotzdem es wie eine Säure auf die Pflanzenfarben wirkt; da aber in dem schwefelsauren Natron ($\text{NaO} + \text{SO}_3$), das weder eine Eigenschaft der Säuren noch eine der Basen besitzt, sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1 verhält, ganz dasselbe aber auch im schwefelsauren Eisenoxyd der Fall ist, denn $9 : 3 = 3 : 1$, so ist die Annahme von der chemischen Neutralität des schwefelsauren Eisenoxydes ganz folgerecht). Diejenigen Salze nun, welche weniger oder mehr chem. Antheile Basis auf einen chem. Antheil (oder 1 Atom) Säure enthalten, sind nun entweder saure oder basische Salze, ihr Geschmack und ihr Verhalten gegen Pflanzenfarben mag das eine oder das andere sein. Eine Ausnahme hiervon machen die sog. mehrbasischen Säuren, über welche unten in der Chemie der zusammengesetzten Radicale zu vergleichen ist.

Gewisse binäre Verbindungen der Elemente haben in chemischer Beziehung einen doppelten Charakter; sie können nemlich gegen Basen die Rolle einer Säure, gegen Säuren aber die Rolle einer Base spielen. Derartige Oxyde werden amphotere Körper genannt. In dieser Weise verhalten sich Zinkoxyd und Thonerde und es ist bei der Fällung derselben aus ihren Salzen durch Alkalien zu beachten, dass in dem Moment, wo die mit dem Zinkoxyd oder der Thonerde verbunden gewesene Säure vollkommen durch das Alkali gebunden worden ist, durch einen Ueberschuss desselben die Lösung des Zinkoxydes oder der Thonerde wieder beginnt, indem die Verbindungen derselben mit dem Alkali in Wasser löslich sind.

Der Begriff von Säure, Base und Salz ist aus den Sauerstoffverbindungen, an welchen sie eben zuerst studirt worden sind, abgeleitet worden. Später fand man aber, dass auch die Verbindungen der Elemente mit anderen als mit Sauerstoff, z. B. die mit Schwefel, Chlor u. s. w., gegen einander sich wie Basen und Säuren verhalten, d. h. salzartige Verbindungen darstellen können. Man unterscheidet demnach jetzt Schwefel-, Chlor- u. s. w. Säuren und Basen und bei den Verbindungen derselben unter einander Schwefel-, Chlor- u. s. w. Salze. Die Begriffe von Säure und Base, die an und für sich nur relativ sind, so wie der für Salze, welche sowohl

für die Sauerstoffsalze als auch für alle übrigen aus einem basischen und einem sauren zusammengesetzten Körper bestehende unter dem Namen Amphidsalze zusammengefasst werden, sind also jetzt umfassender geworden.

Die Verbindungen zweier Elemente heissen binäre und die mehrerer Elemente, sobald sie etwas Ganzes, nicht aus näheren Bestandtheilen Zusammengesetztes bilden, je nach der Zahl der Elemente ternäre, quaternäre u. s. w. Verbindungen. Alle Verbindungen dieser Art sind solche der ersten Ordnung, die Verbindungen von je zweien dieser solche der zweiten, und die Verbindungen der von je zweien dieser solche der dritten Ordnung. So sind Kali, Thonerde und Schwefelsäure Verbindungen der ersten, schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Thonerde Verbindungen der zweiten, und der Alaun, der aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde zusammengesetzt ist, eine Verbindung der dritten Ordnung. Hiermit hört aber die chemische Differenz gänzlich oder beinahe auf, d. h. die Neigung zur weiteren Verbindung ist beendet und die chemische Thätigkeit hat den Ruhepunkt erreicht.

Früherhin galt der Grundsatz in der Chemie, dass sich nur einfache Stoffe mit einfachen, und zusammengesetzte Körper mit ähnlich zusammengesetzten verbinden können. Eben so machte man je nach der Abstammung der chemischen Verbindungen, ob sie aus dem Mineralreich, der unorganischen Welt, oder aus dem Pflanzen- oder Thierreich, der organischen Welt, abzuleiten sind, einen Unterschied zwischen unorganischen und organischen Verbindungen und reihte jene der sog. unorganischen, diese der organischen Chemie, welche letztere wiederum in Pflanzenchemie (Phytochemie) und Thierchemie (Zoochemie) getrennt wurde, unter. In unserer Zeit aber, wo man von der Betrachtung der einfacheren zu der der zusammengesetzteren Verbindungen überging und fand, dass manche der letzteren gewisse Elemente in einer Art vereinigt enthalten, die sie fähig macht, unzertrennt sich mit wirklichen Elementen verbinden zu können, mit anderen Worten selbst als zusammengesetzte Körper die Rolle eines chemischen Elementes zu spielen, hat man die Wissenschaft in die Chemie der einfachen Radicale und in die Chemie der zusammengesetzten Radicale geschieden und jener die unorganischen Verbindungen untergeordnet, während die Chemie der zusammengesetzten Radicale mit wenigen Ausnahmen solche Verbindungen umfasst, die im Pflanzen- oder Thierreich fertig gebildet oder auf dem Wege der Kunst aus Pflanzen- oder Thierkörpern erzeugt werden oder aber aus unorganischen Verbindungen in besonderer Weise, jedoch den Pflanzen- und Thierstoffen analog zusammengesetzt, entstehen.

Chemie der einfachen Radicale.

Unorganische Chemie.

Die Chemie der einfachen Radicale umfasst die Betrachtung der chemischen Elemente und deren Verbindungen, insofern diese letzteren nicht selbst der Art sind, dass sie sich — als Radicale — mit einfachen Körpern verbinden. Da alle chemischen Elemente, gewöhnlich aber mit anderen verbunden, im Mineralreich vorkommen, so lässt sich diese wissenschaftliche Abtheilung auch als Mineralchemie bezeichnen.

Die chemischen Elemente zerfallen, wie bereits angeführt, in Betracht ihres physischen Verhaltens gegen Licht, Wärme und Elektrizität in zwei Hauptgruppen, in Nichtmetalle und in Metalle, die aber auch in chemischer Beziehung einen so grossen Gegensatz bilden, dass sie desshalb stets getrennt von einander betrachtet werden. In der Regel beginnt die chemische Erörterung mit den nicht metallischen Elementen, weil sie nicht allein bei der Einwirkung auf die Metalle, sondern auch bei der auf die meisten Verbindungen unorganischer und organischer Natur die auffallendsten Erscheinungen veranlassen.

Die Glieder der beiden Hauptgruppen der chemischen Elemente lassen sich sowohl nach besonderen physischen als auch nach eigenthümlichen chemischen Eigenschaften in mehrere Ordnungen reihen und mehrere solcher aus drei Gliedern bestehende Ordnungen, sog. chemische Triaden, bieten neben den eigenthümlichen chemischen Eigenschaften der Gruppe noch zu höchst merkwürdigen Betrachtungen Anlass.

A. Die Nichtmetalle.

Hierher gehören: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel, Selen, Phosphor, Bor und Kiesel, so wie Tellur, Arsen und Antimon, die zwar in physischer Beziehung der Metallreihe angehören, aber nach chemischen Verhältnissen vollkommene Analoga vom Schwefel und Selen (nemlich das Tellur) oder vom Phosphor (nemlich Arsen und Antimon) sind.

Die Nichtmetalle lassen sich in Betracht ihres Aggregatzustandes und nach ihrem Verhalten gegen Wärme in vier Gruppen theilen, nemlich:

1) In beständig gasförmige Nichtmetalle; diese können weder durch den stärksten Druck noch bei der niedrigsten von uns zu erzielenden Temperatur in eine andere Form übergeführt werden. Nichtmetalle dieser Art sind Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Fluor?).

2) In leicht vergasbare Nichtmetalle; diese sind ent-

weder schon bei gewöhnlicher Temperatur luftförmig oder können in diesen Zustand bei einer nicht $+150^{\circ}$ übersteigenden Erhitzung übergeführt werden. Von dieser Beschaffenheit sind Chlor, Brom und Iod (Fluor?).

3) In feste, aber schmelzbare und flüchtige Nichtmetalle; diese sind bei stärkerer oder schwächerer Temperatur schmelzbar und bei über den Schmelzpunkt gesteigerter Hitze flüchtig. Hierher gehören Schwefel, Selen und Phosphor, so wie auch Tellur, Antimon und das ohne vorher zu schmelzen sich verflüchtigende Arsen aus der Metallreihe.

4) In feste, aber unschmelzbare und feuerbeständige Nichtmetalle; diese sind bei keiner von uns zu erzielenden Hitze schmelzbar oder flüchtig. Zu dieser Gruppe gehören Kohlenstoff, Bor und Kiesel (ersterer soll jedoch bei den höchsten Hitzgraden flüchtig sein).

Nach dem chemischen Verhalten zerfallen die Nichtmetalle in zwei Hauptgruppen, nemlich:

1) In wirkliche Nichtmetalle oder Ametalle; sie werden auch, da sie sich mit allen übrigen Elementen gewöhnlich unmittelbar und mit Feuererscheinung verbinden können, Zünder oder wegen ihres dem Sauerstoff analogen Verhaltens Oxygenoide benannt. Sie bilden zwei Abtheilungen, nemlich:

a. Säuren- und basenerzeugende Ametalle; sie können nemlich durch die Verbindung mit anderen Elementen sowohl Säuren, als Basen erzeugen. Je nachdem sie selbst die Rolle der Grundlage einer Säure übernehmen können oder nicht, sind zu unterscheiden

α. Nicht säuerungsfähige Ametalle, wohin der Sauerstoff, vielleicht aber auch das Fluor gehört, und
β. Säuren erzeugende und selbst säuerungsfähige Ametalle; hierher sind der Schwefel, das Selen und das Tellur zu rechnen. Da die Glieder dieser Unterabtheilung das acide Radical der sog. Kiese darstellen, so sind sie auch die Kieszeuger oder Thioide (von *θειώδης*, schwefelartig) benannt worden.

β. Salze erzeugende Ametalle; sie bilden nemlich mit den Metallen salzähnliche Verbindungen und die Glieder dieser Abtheilung, das Chlor, Brom und Iod, zu denen noch, so weit wir seine chemischen Eigenschaften kennen, das Fluor zu rechnen ist, werden desshalb die Salzzeuger oder Salzbilder, Haloide (von *ἅλς*, Salz, richtiger Halogene) benannt.

2) In metallähnliche Elemente oder Metalloide, indem sie darin etwas Metallähnliches haben, dass bei den Verbindungen

derselben mit den eigentlichen Metallen in der Regel die Eigenschaften der Letzteren nicht sehr verändert werden, d. h. jene Verbindungen behalten in der Regel ein metallartiges Ansehen wie die Verbindungen der Metalle unter einander. Da sich die Glieder dieser Hauptgruppe mit denen der ersten bei der unmittelbaren Berührung unter Feuererscheinung verbinden, d. h. sich entzünden oder brennbar sind, so werden sie auch Brenner genannt. Nach ihrem hauptsächlichsten Vorkommen betrachtet, zerfallen sie

- a. in Organogene, da sie und meist mit Sauerstoff verbunden die Grundlage der organischen Verbindungen bilden; hierher gehören der Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; und
- b. in Oryktogene, welche mit Ausnahme des Phosphors, der auch ein Bestandtheil einiger organischer Gebilde ist, nur im Mineralreich enthalten sind. Sie zerfallen selbst wieder in zwei Unterabtheilungen; nemlich
 - α. in solche, welche in der Regel nur als binäre Metallverbindungen, die aber auch mit analogen anderen zusammengesetztere bilden können, im Mineralreich vorkommen und vorzugsweise in den sog. Erzen enthalten sind, wesshalb sie auch Erzzeuger, Boloide oder (richtiger) Bologene (von βῶλος, das Erz) benannt werden; zu ihnen gehören Phosphor, Arsen und Antimon; und
 - β. in solche, die sich im Mineralreich nur mit Sauerstoff verbunden als reine Oxyde oder, da diese saurer Beschaffenheit sind, mit basischen Oxyden vereinigt vorfinden. Da sowohl jene Oxyde im reinsten und dichtesten Zustand stets, ihre Verbindungen mit anderen basischen Oxyden aber sehr häufig glasartiger Beschaffenheit, ja sie sogar Bestandtheile unserer Glasarten sind, so werden sie Glaszeuger, Hyaloide oder (richtiger) Hyalogene (von ὑάλος, Glas) benannt.

Bei der weiteren Betrachtung der Unterabtheilungen stellt es sich heraus, dass in den meisten Fällen die drei Glieder derselben nicht allein wegen des ihre Gruppierung betreffenden angegebenen Verhaltens, sondern auch wegen anderer chemischer und physischer Verhältnisse zusammengestellt werden müssen. Im Nachstehenden ist die angegebene chemische Gruppierung beibehalten worden; in der zweiten Abtheilung hingegen, in der pharmaceutischen Chemie, sind unmittelbar nach dem Sauerstoff die Organogene eingereiht worden, weil sie als so allgemein verbreitete und für sich, besonders aber in ihren Verbindungen für den Pharmaceuten höchst wichtige Elemente diese Stelle beanspruchen. Um Wiederholungen

zu vermeiden, ist bei der rein wissenschaftlichen Erörterung der Elemente, wenn dieselben Gegenstände der pharmaceutischen Chemie sind, wegen des Vorkommens und ihrer Eigenschaften auf die zweite Abtheilung verwiesen worden.

1) Wirkliche Nichtmetalle oder Ametalle.

a) Säuren und Basen erzeugende Ametalle.

α. Nicht säuerungsfähige Ametalle.

Sauerstoff. $0 = 8,0$ oder $100,0$.
(vergl. zweite Abtheilung.)

Dieses Element verbindet sich theils unmittelbar, theils mittelbar mit allen übrigen einfachen (nur das Fluor ausgenommen) und vielen zusammengesetzten Körpern, wobei, wenn die chemische Durchdringung rasch von Statten geht, immer Wärme und häufig auch Licht entwickelt, d. h. eine Feuererscheinung veranlasst wird. Der Act dieser Verbindung des Sauerstoffes mit anderen Elementen und zusammengesetzten Körpern heisst im Allgemeinen die Oxydation, im Besonderen die Verbrennung, wenn er rasch und unter Feuerentwicklung an brennbaren Nichtmetallen und an aus solchen zusammengesetzten (wie z. B. organischen) Körpern, oder Verkalkung, wenn er an Metallen stattfindet. Ist der Act der Verbindung sehr langsam und ohne unser Zuthun im Gang, so wird er an den Metallen das Rosten, an den organischen Verbindungen das Verwesen genannt.

Die Producte der Einwirkung des Sauerstoffes auf andere Elemente heissen Oxyde, bei den Metallen wohl auch Sauerstoffmetalle, um zugleich die Zusammensetzung in Deutsch auszudrücken, oder Kalke oder auch, wenn sich die Einwirkung des Sauerstoffes nicht auf das ganze Metall erstreckt hat, Aschen. Die Oxyde selbst können dreierlei chemischen Charakter haben, nemlich von saurer, basischer oder indifferenten Beschaffenheit sein und erhalten hiernach verschiedene Bezeichnungen.

Die sauren Oxyde oder die Sauerstoffsäuren entstehen aus sämmtlichen nicht metallischen Elementen (Fluor ausgenommen), aus verschiedenen Metallen und mehreren zusammengesetzten Körpern. Da die meisten nicht metallischen Elemente und selbst auch einige Metalle verschiedene saure Oxyde bilden, so wird die Bezeichnung des mächtigsten derselben, das auch in der Regel die grösste Sauerstoffmenge enthält, einfach durch Anhängung der Sylbe „säure“ an den Namen des Elementes, aus dem es erzeugt worden, gebildet, z. B. Schwefelsäure, Chlorsäure, Mangansäure u. s. w. Dasjenige saure Oxyd, welches weniger Sauerstoff ent-

hält, wird in gleicher Weise bezeichnet, nur dass der Name des gesäuerten Elementes die adjective Endung „ig“ erhält, z. B. Schwefeligsäure, Chlorigsäure. Bildet nun das Element auch ein saures Oxyd mit noch weniger Sauerstoff, so wird dem so gebildeten Adjectiv noch die Silbe „Unter“ vorgesetzt, z. B. Unterschweifligsäure, Unterchlorigsäure. Dasjenige saure Oxyd, welches mehr Sauerstoff als die mächtigste Säure desselben Elementes enthält, wird dadurch bezeichnet, dass man dem Namen der mächtigsten Säure die Silbe „Ueber“ vorsetzt, z. B. Ueberchloresäure, Uebermangansäure. Sowohl die Säuren eines und desselben Elementes, als auch die eines anderen Elementes können sich in einigen Fällen mit einander verbinden und heissen dann Doppelsäuren, wie die salpetrige Salpetersäure (auch Untersalpetersäure benannt), die schwefelsaure Molybdänsäure u. s. w.; diese Doppelsäuren sind jedoch in der Regel nicht sehr beständiger Natur, d. h. leicht zersetzbar.

Die basischen Oxyde oder die Sauerstoffbasen entstehen nur aus Metallen und auch hier können aus einem Element mehrere, selten jedoch über zwei gebildet werden. Bildet ein Metall mit dem Sauerstoff nur eine basische Verbindung, so wird diese Oxyd benannt; dieselbe Bezeichnung hat diejenige Verbindungsstufe eines Metalles, das zwei basische Oxyde bilden kann, welche die grösste Menge Sauerstoff enthält, während diejenige mit einem geringeren Sauerstoffgehalt Oxydul genannt wird, z. B. Eisenoxyd und Eisenoxydul. Mehrere basische Oxyde eines und desselben Metalles oder zweier Metalle verbinden sich mit einander zu sog. Doppelbasen, wie z. B. Eisenoxyd mit Eisenoxydul, Chromoxyd mit Eisenoxydul u. s. w.; man kann jedoch diese Doppelbasen auch als Sauerstoffsalze betrachten, in denen das eine des an und für sich basischen Oxydes die Rolle einer Säure übernimmt. Man kennt selbst einige Sauerstoffsalze, in welchen sowohl die Base, so wie auch die Sauerstoffsäure ein und dasselbe Metall zum Radical haben, wie z. B. wolframsaure Wolframoxyd (WO_2, WO_3) und das chromsaure Chromoxyd ($Cr_2O_3, 3CrO_3$). Da aber der Sauerstoff nicht allein Säuren, sondern auch Basen bilden kann, so ist seine Bezeichnung, die durch alle Sprachen hindurch gegangen ist, eine falsche oder wenigstens eine einseitige, denn mit demselben Recht könnte man ihn auch Basenstoff, *Alkaligenium*, benennen.

Durch die Vereinigung einer Sauerstoffsäure mit einer Sauerstoffbase werden die Sauerstoffsalze gebildet, die entweder neutral, sauer oder basisch sind (vergl. hierüber S. 85 und über amphotere Oxyde, d. h. über solche, die in dem einen Fall

die Rolle einer Säure, in dem anderen die einer Base spielen können, S. 86).*)

Die indifferenten Oxyde entstehen aus einigen nicht metallischen und vielen metallischen Stoffen und haben die Bezeichnung desshalb, weil sie sich entweder nicht als Ganzes, wie die indifferenten Oxyde der Metalle, mit anderen Oxyden verbinden können oder zwar als Ganzes, wie die indifferenten Oxyde der nichtmetallischen Stoffe, sich mit einer Sauerstoffsäure vereinigen, aber in dieser Verbindung durchaus nicht den Charakter einer Sauerstoffbase zeigen, also auch kein eigentliches Sauerstoffsalz bilden. Bei der Bezeichnung der indifferenten Metalloxyde gilt der Grundsatz, dass die Endsilben Oxyd oder Oxydul, je nachdem nun jene weniger oder mehr Sauerstoff als die betreffende Sauerstoffbase enthält, das Wort *sub* oder *super* vorgesetzt wird, wie z. B. Eisensuboxydul, Mangansuperoxyd u. s. w. Wenn derartige Oxyde bei der Einwirkung von Sauerstoffsäuren ja angegriffen werden und in eine Verbindung eingehen, so geschieht dieses nur in Folge einer Zersetzung, indem nemlich entweder dasjenige *plus* von Metall, welches in dem Eisensuboxydul mehr als ein Eisenoxydul oder diejenige Menge Sauerstoff, die im Mangansuperoxyd mehr als im Manganoxydul enthalten ist, abgestossen wird.

Das auffallendste Beispiel für die Mannichfaltigkeit der Verbindungsweise und des Charakters der Sauerstoffverbindungen eines Metalles zeigen die Oxyde des Mangans, denn hier sind:

1) basische Oxyde:

das Manganoxydul = MnO , und Manganoxyd = Mn_2O_3 ;

2) saure Oxyde:

die Mangansäure = MnO_3 , und Uebermangansäure = Mn_2O_7 ;

3) Doppelbase:

das Manganoxydoxydul = $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO} = \text{Mn}_3\text{O}_4$;

4) Indifferentes Oxyd:

das Mangansuperoxyd = MnO_2 ;

also nach den Sauerstoffquantitäten geordnet: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 und Mn_2O_7 .

Der Sauerstoff ist dasjenige Element, das an und auf unserer Erde in fortwährender Thätigkeit begriffen ist und darin von keinem anderen Element übertroffen wird. Desshalb hat man auch bei der Aufstellung der Verhältnisszahlen oder Atomengewichte sein Aequivalent als Einheit oder, da mehrere andere Elemente eine

*) Anmerk. Wir würden die Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen, und Sauerstoffsalze analog den entsprechenden Verbindungen der übrigen Nichtmetalle Oxyssäuren, Oxybasen und Oxyalze nennen, wenn nicht dadurch Tautologie und Widerspruch veranlasst würden.

grössere Sättigungscapacität besitzen, d. h. in geringeren Gewichtsmassen sich mit anderen Elementen verbinden und ihre Verhältnisszahlen oder Atomengewichte in Brüchen ausgedrückt werden müssten, die Verhältnisszahl des Sauerstoffes zu 10,0 oder zu 100,0 angenommen, mit welcher letzteren Zahl wir sie hier neben der der Wasserstoffreihe aufführen. Jene stete Thätigkeit des Sauerstoffes zeigt sich besonders in dem Lebensprocess der Thiere und in der Verwesung der dem lebenden Organismus entzogenen Pflanzen- und Thiertheile. Der Verlust, welchen unsere atmosphärische Luft durch jene beiden Prozesse an Sauerstoff erleidet, wird dadurch ausgeglichen, dass das Product dieser beiden Prozesse, die Kohlensäure (nebst Wasser), in dem Vegetationsact der Pflanzen aufgesaugt und unter Assimilation des Kohlenstoffes der Sauerstoff wieder abgeschieden wird.

Anhang zum Sauerstoff.

Unter dem Namen Ozon wurde zuerst von Schönbein eine Materie beschrieben, die nichts Anderes ist, als Sauerstoff in einem höheren Grad der chemischen Activität oder Sauerstoff im *statu nascenti*, d. h. die Erscheinungen, die durch das Ozon veranlasst werden, verhalten sich zu denen des gewöhnlichen Sauerstoffes, wie die des im Moment seines Freiwerdens wirkenden Sauerstoffes zu denen des bereits isolirten Sauerstoffes. Das Ozon lässt sich, mit anderen Worten gesagt, als die active Modification des Sauerstoffes betrachten und die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffes in Ozon wird durch die Reibungs- und Contactelectricität (durch Blitz, elektrische Funken und bei galvanischer Wasserzersetzung), beim Schütteln leicht oxydirbarer Körper mit atmosphärischer Luft besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes und in verschiedenen anderen Fällen veranlasst. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Sauerstoff durch seinen eigenthümlich scharfen, die Nasenschleimhäute stark reizenden Geruch und durch die auffallenden Oxydationswirkungen, so z. B. dadurch, dass es Stickstoff in Salpetersäure, Silber und Blei in Superoxyde verwandelt, was der gewöhnliche Sauerstoff unmittelbar nicht vermag; durch Glühen geht es in diesen über.

β. Säuren erzeugende und selbst säuerungsfähige Ametalle.

Schwefel: Selen: Tellur.
 S = 16,0 od. 200,00. Se = 40,0 od. 500,00. Te = 64,00 od. 800,00.

Diese drei Elemente bilden, obgleich das Tellur nach den allgemeinen Eigenschaften (nemlich nach Undurchsichtigkeit, Metallglanz und Leitungsvermögen für Wärme und Electricität) den Metallen beizureihen ist, doch in Betracht des specifischen Gewichtes, ihrer Sättigungscapacität gegen andere Elemente, d. h. ihres Mischungs-

oder Atomengewichtes und ihrer Affinitätsintensität eine Gruppe, in der ein und dasselbe Glied, das Selen, stets die Mitte zwischen den beiden anderen behauptet und die aus der Gesamtsumme der Zahlen der beiden äussersten Glieder durch Division mit 2 erhaltene Zahl mehr oder weniger genau die Zahl der durch das Experiment gefundenen des mittelsten Gliedes ausdrückt, denn

	Specif. Gewicht,	Mischungsgew.,	Affinitätsintensität.
bei Schwefel gefunden	= 2,04	16,0	3
„ Tellur „	6,26	64,0	1
	8,30	80,0	4
dividirt durch 2, also			
für Selen berechnet	4,15	40,0	2
und dafür gefunden	4,28	40,0	2

Die Differenz der berechneten und gefundenen Zahlen für das spec. Gewicht des Selen ist aber so unbedeutend, dass sie gewiss nur als Beobachtungsfehler anzusehen ist. Endlich in Beziehung auf die Art der Verbindung mit anderen Elementen bilden die Kieszeuger unter einander so analoge Verhältnisse, dass wenn man die wichtigsten Verbindungsverhältnisse des einen studirt hat, auch die der anderen kennen lernt; so sind z. B. analoge Verbindungen

a) mit Sauerstoff

Unterschwefeligsäure = S_2O_2 , Selenoxyd = SeO und Telluroxyd = $TeO?$,
 Schwefeligsäure = SO_2 , Selenigsäure = SeO_2 und Tellurigsäure = TeO_2 , u.
 Schwefelsäure = SO_3 , Selensäure = SeO_3 und Tellursäure = TeO_3 ;

b) mit Wasserstoff

Schwefelwasserstoff = SH , Selenwasserstoff = SeH und Tellurwasserstoff = TeH ;

c) mit Metallen, z. B. mit Kalium

Schwefelkalium = KS , Selenkalium = KSe und Tellurkalium = KTe .

Der Schwefel, das Selen und das Tellur finden sich hauptsächlich in denjenigen Mineralien, welche Kiese bezeichnet werden, und desshalb werden jene selbst die Kieszeuger oder Thioide benannt. Ihre Wasserstoffverbindungen sind schwach saurer Beschaffenheit und gehören zu den sog. Wasserstoffsäuren, worüber beim Wasserstoff (S. 101 und 102) zu vergleichen ist.

Schwefel (vergl. zweite Abth.)

Der Schwefel verbindet sich mit allen übrigen nicht metallischen Elementen und mit sämtlichen Metallen theils unmittelbar und dann unter Feuererscheinung, theils auf indirectem Weg. Die Verbindungen mit Sauerstoff sind sämtlich saurer Beschaffenheit und stellen ausser den drei eben genannten, der Unterschwefeligsäure, Schwefeligsäure und Schwefelsäure, noch die

Trithionsäure = S_3O_5 , die Tetrathionsäure = S_4O_5 , die Pentathionsäure = S_5O_5 und die Unterschwefelsäure = S_2O_5 dar. Die Verbindungen des Schwefels mit den übrigen Elementen heissen im Allgemeinen Sulphide, bei den Metallen auch Schwefelmetalle. Fast stets in denselben Mischungsverhältnissen, in welchen der Sauerstoff mit einem Element zusammen tritt, verbindet sich der Schwefel ebenfalls mit demselben Element. Die verschiedenen Schwefelungsstufen eines und desselben Elementes erhalten dann besondere Bezeichnungen, die wie die Sauerstoffverbindungen desselben Elementes entweder unter sich die Rolle einer Base oder einer Säure spielen, desshalb Schwefelbasen oder Schwefelsäuren (Sulphobasen oder Sulphosäuren) im Allgemeinen genannt werden und mit einander verbunden die Schwefelsalze (Sulphosalze) darstellen, oder indifferenten Beschaffenheit sind. Die den Sauerstoffbasen entsprechenden Schwefelbasen, die nur den Metallen angehören, werden dem basischen Oxydul oder Oxyd entsprechend Sulphurüre oder Sulphurete, die Sulphosäuren hingegen Sulphide, wenn sie den vollkommenen Sauerstoffsäuren entsprechen, oder Sulphüre, wenn sie den unvollkommenen Sauerstoffsäuren analog sind, benannt. Diese sauren Schwefelverbindungen entstehen wie die Sauerstoffsäuren sowohl aus nicht metallischen Elementen als auch aus Metallen.

Selen.

Dieses Ametall findet sich nur sehr sparsam in dem Mineralreich, und zwar entweder mit Schwefel (und desshalb eine häufige Verunreinigung desselben und der aus ihm bereiteten Schwefelsäure und anderer Präparate) oder mit Metallen verbunden und Schwefel- oder Tellurmetalle begleitend. Das Selen hat zwei allotropische Zustände; der eine Zustand tritt auf, wenn man das über 100° geschmolzene Selen erkalten lässt, wo es bei 50° zu einer amorphen Masse erstarrt, die im compacten Zustand spröde, metallglänzend und bleigrau, zerrieben aber ziegelroth ist, negativ idioelektrisch und ein schlechter Leiter der Wärme ist, ein spec. Gewicht von 4,28 und eine spec. Wärme von 0,0837 zeigt und über 100° schmelzbar ist. Wird es längere Zeit bei 125° erhitzt, so steigt seine Temperatur beträchtlich und es geht nun in den körnig krystallinischen Zustand über, in welcher Form das Selen, ohne vorher zu erweichen, erst bei 217° schmilzt, ein spec. Gewicht von 4,80 hat und ein guter Leiter der Elektrizität ist. In beiden Zuständen ist das Selen ohne Geruch und Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether nicht, wohl aber in fetten Oelen und mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich; bei 700° kommt es erst ins Kochen.

Das Selen verbindet sich im Allgemeinen wie der Schwefel mit den übrigen Elementen. An der atmosphärischen Luft erhitzt verbrennt es zu Selenoxyd = SeO , das indifferent ist, in Sauerstoffgas aber erhitzt zu Selenigsäure = SeO_2 , die durch Behandlung mit kräftigen Oxydationsmitteln in Selensäure = SeO_3 übergeht (andere Oxydationsstufen, wie beim Schwefel, sind unbekannt). Die Verbindungen des Selens mit den übrigen Elementen sind den Schwefelverbindungen analog und heissen im Allgemeinen Selenide, bei den Metallen auch Selenmetalle. Die Selenverbindungen sind theils basischer, theils saurer Natur, also Selenobasen und Selenosäuren, und bilden mit einander verbunden die Selenosalze; die Basen werden Selenurüre und Selenurete, die Säuren Selenüre und Selenide benannt.

Das Vorkommen des Selens im Schwefel und den daraus verfertigten Präparaten ist leicht nachzuweisen. Aus den festen unlöslichen Schwefelpräparaten scheidet man es durch Vermischen mit Salmiak und Erhitzen in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, aus den in Wasser gelösten Schwefelverbindungen durch Vermischen mit Schwefeligsäure; bei Anwesenheit von Selen erhält man im ersten Fall ein rothes Sublimat, im letzten Fall einen rothen Absatz. Dieser Niederschlag oder das Sublimat isolirt und an der atmosphärischen Luft erhitzt verbrennt zu Selenigsäure, deren Bildung mit der Entwicklung des Geruches nach im thierischen Verdauungsprocess begriffenen Meerrettig verbunden ist.

Tellur.

Dieses gewöhnlich den Metallen untergereihete Element findet sich theils gediegen, d. h. ungebunden, theils mit Wismuth, Blei, Silber, Gold und Schwefelmetallen verbunden, so im Tellurbleierz (PbTe), Tellursilbererz (AgTe), Tellurwismutherz (Bi_2S_3 , $2\text{Bi}_2\text{Te}_3$), Schrifterz (AgTe , 3AuTe_3), Weiss-tellurerz (AgTe , $2\text{Au}_2\text{Te}$, 3PbTe), Blättererz (PbTe , AuTe_3 + SbS_3 , 9PbS), auch oxydirt als Tellurigsäure. Es ist silberweiss, metallglänzend, in Nadeln und Rhomboedern krystallisirbar, von blättrigem Gefüge, spröde und pulverisirbar, von 6,24 spec. Gewicht und 0,0515 spec. Wärme, leicht schmelzbar und in gelben Dämpfen flüchtig, ein schlechter Leiter der Elektrizität, ohne Geruch und Geschmack und ohne Oxydation in concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe löslich.

Das Tellur verbindet sich mit den meisten nicht metallischen Elementen (Stickstoff und Kohlenstoff ausgenommen) und mit allen Metallen. Beim Erhitzen an der atmosphärischen Luft verbrennt es zu Tellurigsäure = TeO_2 , die durch stark oxydirend

wirkende Mittel in Tellursäure = TeO_3 übergeht; eine der Unterschweifelsäure oder dem Selenoxyd analoge Verbindung (TeO) ist noch unbekannt. Die Verbindungen des Tellurs mit den übrigen Elementen heissen Telluride, bei den Metallen auch Tellurmetalle, und werden, da sie sich gegenseitig wie Basen und Säuren verhalten, als Tellurobasen (Tellururide und Tellurete) und Tellurosäuren (Tellurure und Telluride), die mit einander verbunden die Tellurosalze darstellen, unterschieden.

Die Tellurigsäure, welche sich auch mit Säuren zu Salzen verbinden kann, und die Tellursäure bilden jede zwei in der Form und in den Löslichkeitsverhältnissen verschiedene Modificationen, die bei der letzteren auch in die Salze übergehen.

b) Salze erzeugende Ametalle.

Chlor.

Brom.

Iod.

$\text{Cl} = 35,5$ oder $443,75$. $\text{Br} = 80,0$ od. $1000,0$. $\text{I} = 127,0$ od. $1587,5$.

Die Glieder dieser Gruppe bieten dieselbe Betrachtungsweise wie die der vorigen dar und haben noch ausserdem das Eigenthümliche, dass sie niemals frei, sondern nur gebunden vorkommen, ihre Verbindungen sich aber fast stets unter einander begleiten, so dass man in der Regel auch die beiden anderen Glieder finden wird, wenn man in einer natürlichen Verbindung das eine Glied, namentlich Chlor aufgefunden hat. Auch in Bezug auf den Aggregatzustand dieser Ametalle bei gewöhnlicher Temperatur herrscht die Trias, denn während die in jeder anderen Beziehung die äussersten Factoren dieser Gruppe bildenden Glieder gasförmig (Chlor) oder fest (Iod) sind, behauptet das Brom den dazwischen liegenden Aggregatzustand, nemlich die flüssige Beschaffenheit. Die Zusammenstellung dieser Elemente nach dem spec. Gewicht in der luftförmigen Beschaffenheit, der Sättigungscapacität und Affinitätsintensität ergibt folgendes Bild:

	Specif. Gewicht,	Mischungsgew.,	Affinitätsintensität.
bei Chlor gefunden	35,60	35,5	3
„ Iodgas „	126,57	127,0	1
	162,17	162,5	4
dividirt durch 2, also			
für Bromgas berechnet	81,08	81,25	2
gefunden	80,5	80,00	2

Auch die Verbindungsverhältnisse dieser drei Ametalle gegen die übrigen Elemente sind in der Regel ganz dieselben, wie z. B. analoge Verbindungen sind:

a) mit Sauerstoff:

Unterchlorigsäure = ClO ,	Unterbromigsäure = ?	Unteriodigsäure = ?
Chlorigsäure = ClO_2 ,	?	?
Chlorsäure = ClO_3 ,	Bromsäure = BrO_3 ,	Iodsäure = IO_3 ,
Ueberchlorsäure = ClO_4 ,	?	Ueberiodsäure = IO_4 ;

b) mit Wasserstoff:

Chlorwasserstoff = ClH ,	Bromwasserstoff = BrH ,	Iodwasserstoff = IH ,
Hydrochlorigsäure = Cl_2H ,	Hydrobromigsäure = Br_2H ,	Hydroiodigsäure = I_2H ;

c) mit Metallen z. B. mit Eisen:

Eisenchlorür = FeCl ,	Eisenbromür = FeBr ,	Eiseniodür = FeI ,
Eisenchlorid = Fe_2Cl_2 ,	Eisenbromid = Fe_2Br_2	und Eiseniodid = Fe_2I_2 .

Das Chlor, Brom und Iod (über deren Gewinnungsweise, Eigenschaften und Vorkommen auf die zweite Abtheilung verwiesen wird) verbinden sich mit allen übrigen Elementen und zwar, namentlich das Chlor, in einigen Fällen, wie mit Wasserstoff oder Antimon, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärme- und Lichtentwicklung. Die Verbindungen heissen im Allgemeinen Chloride, Bromide oder Iodide, die mit den Metallen auch Chlor-, Brom- oder Iod-Metalle, besitzen einen entgegengesetzten chemischen Charakter, dem zu Folge sie sich zu Chloro-, Bromo- oder Iodosalzen vereinigen können, und heissen demnach Chloro-, Bromo- oder Iodo-Basen, die nur aus Metallen entstehen können, und Chloro-, Bromo- oder Iodo-Säuren; die Zusammensetzung dieser Basen oder Säuren zeigt in der Regel eine vollkommene Analogie mit der der Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren, unterscheiden sich aber von denselben in ihrem Verhalten zu Wasser, denn während sich die Sauerstoffsäuren der Ametalle in Wasser ohne Veränderung lösen, wenn sie darin löslich sind, erleiden die analogen Verbindungen des Chlors, Broms und Iods eine Umänderung, und während die Oxyde der Erdmetalle und der schweren Metalle in Wasser vollkommen unlöslich sind, lösen sich die entsprechenden Verbindungen derselben Metalle mit Chlor, Brom oder Iod meist und in der Regel leicht in Wasser. Endlich haben die meisten der in Wasser löslichen Chlor-, Brom- oder Iodmetalle die Eigenschaft, aus diesen Lösungen zu krystallisiren und besitzen einen mehr oder minder salzigen Geschmack, verhalten sich also den löslichen Sauerstoffsalzen ähnlich, wesshalb eben ihre aciden Elemente Salzzeuger oder Salzbilder und ihre Verbindungen mit den Metallen Haloidsalze, zum Unterschied von den stets aus wenigstens drei Elementen bestehenden gewöhnlichen Salzen (Amphidsalzen), benannt werden.

In Betreff der näheren Bezeichnung der Chlor-, Brom- und Iodverbindungen nach ihrer basischen oder sauren Natur ist bis jetzt keine feste Bestimmung getroffen. Man benennt zwar die

Verbindungen mit dem Maximum an Chlor, Brom oder Iod den Oxyden analog Chloride, Bromide oder Iodide und wohl auch Superchloride, Superbromide und Superiodide, und die, welche den Oxydulen sind, analog Chlorüre, Bromüre und Iodüre, wohl auch in einigen Fällen Superchlorüre, Superbromüre oder Superiodüre, will aber nur hiermit die Verschiedenheit der Zusammensetzung ausdrücken und näher bezeichnen. Wir erlauben uns in Betreff der Bezeichnung der Chloro-, Bromo- und Iodobasen die Namen Chlorurüre, Bromurüre und Iodurüre, insofern sie den basischen Oxydulen analog sind, und Chlorurete, Bromurete und Iodurete, insofern sie den basischen Oxyden entsprechen, vorzuschlagen und für die Chloro-, Bromo- und Iodosäuren die gewöhnlich gebräuchlichen Namen Chlorüre, Bromüre und Iodüre, wenn sie in der Zusammensetzung den sauerstoffärmeren Säuren desselben Elementes entsprechen, und Chloride, Bromide und Iodide, wenn sie die höchsten sauren Verbindungsstufen darstellen, beizubehalten.

Die Verbindungen der Salzzeuger mit dem Wasserstoff zeichnen sich durch einen so auffallenden sauren Charakter aus, dass sie den mächtigsten Sauerstoffsäuren zur Seite gestellt werden können und Wasserstoffsäuren genannt werden (über die Natur derselben vergl. m. bei Wasserstoff auf S. 101 und 102).

Fluor

F = 19,0 oder 237,5.
(vergl. zweite Abth.).

Dieses Element ist für die Gruppierung unter die übrigen Ametalle ein Paradoxon; einerseits schliesst es sich nemlich dem Sauerstoff an, indem es selbst nicht säuerungsfähig, d. h. mit Sauerstoff nicht verbindbar ist und doch mit den übrigen Elementen sich entgegengesetzt verhaltende Verbindungen, Fluorobasen und Fluorosäuren, aus denen durch Vereinigung die Fluorosalze entstehen, bildet, anderseits hat es aber wieder eine grosse Analogie mit den Salzzeugern, indem es gleich diesen mit dem Wasserstoff in einem vollkommen analogen Verhältniss eine sehr mächtige Wasserstoffsäure bildet und auch mit den Metallen ganz analoge Verbindungen eingeht, unter denen sich aber die mit den Erdalkalimetallen von denen des Chlors, Broms und Iods schon dadurch unterscheiden, dass sie in Wasser vollkommen unlöslich sind. Zur Bezeichnung der Fluorobasen wollen wir der Salzzeuger entsprechend die Namen Fluorurüre und Fluorurete vorschlagen und für die den Fluorosäuren die gewöhnlichen Namen Fluorüre und Fluoride beibehalten.

2) Metallähnliche Elemente oder Metalloide.

a) Organogene.

Wasserstoff

$$H = 1,0 \text{ oder } 12,500.$$

(vergl. zweite Abth.)

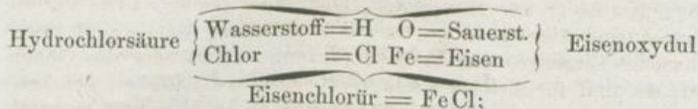
Der Wasserstoff zeigt unter allen Arten der Materie die grösste Sättigungscapacität, d. h. er tritt in der geringsten Menge mit den übrigen Elementen in Verbindung, wesshalb er auch allein (oder neben den Sauerstoffverhältnissen) bei der Aufstellung der Verhältnisszahlen oder Atomengewichte der Elemente und ihrer Verbindungen als Einheit angenommen wird. Er verbindet sich (mit Ausnahme des Bors) mit allen übrigen nicht metallischen Elementen und selbst auch mit Tellur, Arsen und Antimon, gewöhnlich nur mittelbar, aber sonst mit keinem anderen Metall. Die Verbindungen heissen Hydroide und sind im reinen Zustand bei mittlerer Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck (mit Ausnahme des Wassers und einiger polymerer Kohlenwasserstoffe) luftförmig und werden bei niedriger Temperatur und starkem Druck tropfbarflüssig oder fest. In Betreff ihres allgemeinen chemischen Charakters sind sie theils von saurer, theils von indifferenter Beschaffenheit und die eine der Verbindungen mit Stickstoff zeigt unter Gegenwart von Wasser eine höchst basische Natur. Die sauren Hydroide führen den Namen Wasserstoffsäuren; aber keinesweges ist der Wasserstoff das säuernde Element darin, sondern vielmehr muss man das andere damit verbundene Element als das säuernde Princip betrachten. Bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf verschiedene Metalle treten diese mit dem aciden Radical zusammen und Wasserstoff wird abgeschieden. Auch verbinden sich diese Wasserstoffsäuren, die alle in Betracht ihrer Verbindungsverhältnisse gleichmässig zusammengesetzt sind (denn

Hydrochlorsäure = HCl, Hydrobromsäure = HBr u. Hydroiodsäure = HI,
Hydrothionsäure = HS, Hydroselensäure = HSe u. Hydrotellursäure = TeH.

ist), nicht in der Art der Sauerstoffsäuren mit den basischen Metalloxyden zu Amphidsalzen; es tritt vielmehr bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Metalloxyde eine Zersetzung beider und die Bildung zweier neuer Körper, nemlich die eines Haloidsalzes und die von Wasser statt, indem der Wasserstoff der Wasserstoffsäure von dem Sauerstoff des Metalloxydes zu Wasser und das acide Radical von jener durch die metallische Grundlage des Oxydes gebunden wird, was sich am besten durch folgende Schemata und Formeln versinnlichen lässt.

Erzeugter Körper:

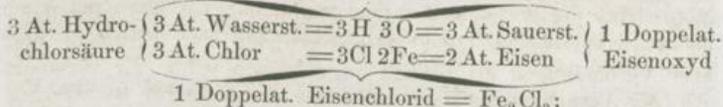
Wasser = HO



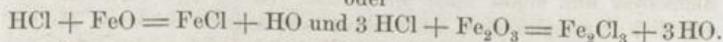
erzeugter Körper.

Oder

3 Atome Wasser = 3 HO



oder



Insofern nun sehr viele Chlor-, Brom- und Iodmetalle beim Krystallisiren 1 Aequivalent Wasser mit aufnehmen, so war die ältere Ansicht über das Bestehen von chlorwasserstoffsäuren, bromwasserstoffsäuren und iodwasserstoffsäuren Metalloxyden wohl begründet, wie z. B. Eisenchlorür + Wasser oder FeCl + HO durch Trennung der Bestandtheile der binären Verbindungen und Ueberführung zu zwei neuen Verbindungen als chlorwasserstoffsäures Eisenoxydul oder FeO + HCl betrachtet werden kann. Aber jenes beim Festwerden aus den Lösungen aufgenommene Wasser ist nur Krystallwasser und lässt sich durch Erhitzen vollständig beseitigen, so dass Eisenchlorür zurückbleibt ganz von derselben Beschaffenheit, wie es bei der Einwirkung von Chlor auf die hinreichende Menge Eisen sich darstellen lässt. Ganz dieselbe Zersetzung wie bei den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger tritt bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren der Kieszeuger auf Metalloxyde ein; auch hier wird ein Schwefel-, Selen- oder Tellurmetall und Wasser erzeugt.

Gegen die Basen der Salz- und der Kieszeuger verhalten sich aber die Wasserstoffverbindungen derselben wie eine Säure und diese verbinden sich mit jenen zu Amphidsalzen.

Stickstoff.

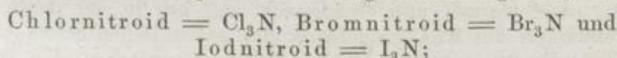
N oder Az = 14,0 oder 175,0.

(vergl. zweite Abth.).

Der Stickstoff ist in chemischer Beziehung eines der merkwürdigsten Elemente; im isolirten Zustand ist er nemlich der Ausdruck der vollkommensten chemischen Passivität, denn er kann sich

als solcher mit keinem anderen freien Element verbinden; nur im Moment seines eigenen Freiwerdens oder des eines anderen Elementes ist er zur chemischen Thätigkeit geneigt. Die Verbindungen sind aber meist so loser Beschaffenheit, dass sie oft durch schwache Einflüsse, wie durch Berührung, Licht oder die Gegenwart an und für sich zu geringer chemischer Thätigkeit geneigter Körper wieder aufgehoben, und zwar dann nicht selten so rasch, dass dadurch die heftigsten Explosionen veranlasst werden. Er bildet auf mittelbare Weise mit den meisten nicht metallischen Elementen und einigen Metallen die Stickstoffverbindungen oder Nitroide, die bei den Metallen wegen ihrer leichten, mit einer heftigen Explosion verbundenen Zersetzbarkeit auch Knallmetalle genannt werden.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich der Stickstoff in vier Verhältnissen und bildet damit zwei indifferente Oxyde, das Stickstoffoxydul und das Stickstoffoxyd (NO und NO_2), und zwei saure Oxyde, die Salpetrigsäure und die Salpetersäure (NO_3 und NO_5), welche wiederum eine intermediäre Verbindung, die Untersalpetersäure oder Salpetrigsalpetersäure (NO_4 oder NO_3, NO_5) bilden können. Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Salzzeugern sind analog zusammengesetzt, denn



diese Verbindungen werden auch Knallchlor, Knallbrom und Knalliod genannt, da sie sehr leicht, schon durch Berührung, unter einem heftigen Knall zersetzt werden. Mit dem Wasserstoff kann der Stickstoff vier Verbindungen bilden, von denen nur die eine, das Ammoniak (NH_3) für sich darstellbar und in Verbindung mit Wasser ein sehr mächtiger basischer Körper ist, während das Imid und das Amid (NH und NH_2) für sich nicht darstellbar sind und mit anderen Körpern, besonders mit organischen, ganz eigenthümliche Arten von Verbindungen (vergl. Chemie der zusammengesetzten Radicale) bilden, und endlich die wasserstoffreichste ebenfalls für sich nicht darstellbare Verbindung, das Ammonium (NH_4) als ein zusammengesetztes Metall betrachtet werden muss, dessen basisches Oxyd jenes mit Wasser verbundene Ammoniak ($\text{NH}_3 + \text{HO} = \text{NH}_4, \text{O}$) ist. Da nun die Verbindungen des Ammoniums sich ganz analog denen der Alkalimetalle verhalten, so wird seine nähere Betrachtung diesen angereiht und hiermit der Uebergang von der Chemie der einfachen Radicale zu der der zusammengesetzten gebildet.

Kohlenstoff

C = 6,0 oder 75,0.

(vergl. zweite Abth.)

Dieses Metalloid kommt in drei nach physikalischen Beziehungen verschiedenen Formen vor. Als Diamant stellt es den reinsten Kohlenstoff dar; dieser ist unter allen Körpern der härteste Stoff, in Oktaëdern krystallisirt, vollkommen durchsichtig und farblos (im nicht ganz reinen Zustand etwas gefärbt und oft auch nicht vollkommen durchsichtig), von ungemein starker lichtbrechender Kraft und eigenthümlichem Glanz, von 3,5 spec. Gewicht und 0,1469 spec. Wärme, leitet nicht Elektrizität und geht bei der stärksten Hitze im sauerstofffreien Raum in schwarze Kohle über. Der Graphit ist eisenhaltiger Kohlenstoff, ziemlich weich, in sechsseitigen Säulen krystallisirt, undurchsichtig, von bleigrauer Farbe, 2,14 bis 2,97 spec. Gewicht und 0,207 spec. Wärme und ein guter Leiter der Elektrizität. Die anderen natürlichen und künstlich gewonnenen Kohlenstoffarten, wie Anthracit, Pflanzen- und Thierkohle und Russ sind mit Ausnahme des letzteren noch unreiner, ohne Spur von Krystallisation, undurchsichtig, schwarz, doch zuweilen metallglänzend, schlechte Leiter der Elektrizität, ohne Geruch und Geschmack und nur in der durch Zusammenwirken des Knallgasgebläse, des galvanischen Stromes und des Brennglases erzeugten Hitze oder auch zwischen den Polen einer aus wenigstens 500 Bunsen'schen Elementen bestehenden galvanischen Batterie schmelzbar und flüchtig.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit den meisten nicht metallischen Elementen und mit den Metallen unmittelbar, aber dann stets bei ziemlich hoher Temperatur, oder mittelbar. Mit Sauerstoff in hinreichender Menge erhitzt bildet er die Kohlensäure (CO_2), die glühend mit Kohle in Berührung kommend in das indifferente Kohlenoxydgas (CO) verwandelt wird; aber ausser der Kohlensäure hat der Kohlenstoff noch vier saure Oxyde, nemlich die sowohl künstlich zu erzeugende, als auch im pflanzlichen und thierischen Organismus entstehende; ja selbst im Mineralreich mit oxydirtem Eisen verbunden vorkommende Oxalsäure (C_2O_3), die nur im Mineralreich vorkommende Honigsteinsäure (C_4H_3) und endlich zwei nur als Kunstproducte bekannte, die Rhodizinsäure und Krokonsäure (C_5O_5 und C_5O_3). Der Zusammensetzung des Kohlenoxydes und der Kohlensäure analog bildet der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zwei Verbindungen, den Einfach-Kohlenwasserstoff und den Doppelt-Kohlenwasserstoff (CH und CH_2), von denen der erstere in vielen polymeren Zuständen als Zersetzungsproduct organischer Verbindungen vorkommt.

dungen auftritt, die in der Chemie der zusammengesetzten Radicale genannt werden. Mit den Kieszeufern, namentlich mit Schwefel, verbindet er sich bei hoher Temperatur unmittelbar zu Schwefelkohlenstoff (CS_2), der bei der analogen Zusammensetzung mit der Kohlensäure (gleich dieser gegen die basischen Oxyde) gegen basische Schwefelmetalle einen sauren Charakter äussert. Mit den Salzzeufern verbindet er sich in verschiedenen Verhältnissen; so mit Chlor dem Kohlenoxyd, der Oxalsäure und der Kohlensäure analog zu CCl , C_2Cl_3 und CCl_2 , von denen die mittlere Verbindung wegen ihres campherartigen Geruches künstlicher Campher genannt wird. Mit dem Stickstoff endlich bildet der Kohlenstoff ausser der Leimkohle (C_6N) die beiden Radicale Cyan (C_2N) und Mellan (C_6N_4), von denen das erstere sowohl mit Wasserstoff, als auch mit Schwefel zwei andere Radicale, das Uren (C_2NH) und das Rhodan (C_2NS_2) bildet.

Die Verbindungen des Kohlenstoffes mit den Metallen heissen Kohlenstoffmetalle oder Carbonide, sind jedoch nicht immer nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und dann als Lösungen oder Mischungen von wirklichen Kohlenstoffmetallen in oder mit den Metallen zu betrachten.

b) Oryktogene.

a. Erzeuger.

Phosphor. Arsen. Antimon.
 $P = 31,0$ oder $387,5$. $As = 75,0$ od. $937,5$. $Sb = 122,0$ od. $1525,0$.
 (vergl. zweite Abth.)

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich in Betreff ihres specifischen Gewichtes und ihres Sättigungsverhältnisses nicht so bestimmen wie die Kieszeugeter und Salzbilder zusammenstellen, denn, da

	das specifische Gewicht und das Mischungsgewicht	
für Phosphor gefunden	1,770	31,0
„ Antimon „	6,715	122,0
	<hr/> 8,485	<hr/> 153,0
dividirt durch 2, also		
für Arsen berechnet	4,292	76,5
in der Wirklichkeit aber	5,7	75,0

ist, so bildet das mittlere Glied, das Arsen, nicht das arithmetische Mittel. Aber in Betracht ihrer Verbindungen mit den anderen Elementen bieten sie so viele Analogien, dass man sie füglich zu einer Gruppe vereinigen kann und die Vermuthung hegen darf, dass bei der Ermittlung des spec. Gewichtes und des Mischungsgewichtes bei dem einen oder dem anderen Glied Beobachtungs-

fehler gemacht oder die sich entsprechenden allotropischen Zustände nicht berücksichtigt worden sind (die schwarze Form des Phosphors hat ein spec. Gewicht von 2,1; diese Zahl *plus* der des spec. Gewichts des Antimons = 6,7 (also 8,8) giebt ein arithmetisches Mittel, welches sich schon mehr dem gefundenen spec. Gewicht des Arsens nähert). Als auffallend analoge Verbindungen der Erzeuger mit den anderen Elementen sind anzuführen:

a) mit Sauerstoff:

Unterphosphorigsäure = PO, Arsenoxyd = AsO, Antimonsuboxyd = SbO
 Phosphorigsäure = PO₃, Arsensäure = AsO₃, Antimonoxyd = SbO₃ (wirklich Sb₃O₄),
 Phosphorsäure = PO₅, Arsensäure = AsO₅, Antimonsäure = SbO₅;

b) mit den Salzzeugern, namentlich mit Chlor:

Phosphorchlorür = PCl₃, Arsenchlorür = AsCl₃, Antimonchlorür = SbCl₃,
 Phosphorchlorid = PCl₅, Arsenchlorid = AsCl₅, Antimonchlorid = SbCl₅;

c) mit den Kieszeugern, namentlich mit Schwefel:

Phosphorsulphür = PS₃, Arsensulphür = AsS₃, Antimonsulphür = SbS₃,
 Phosphorsulphid = PS₅, Arsensulphid = AsS₅, Antimonsulphid = SbO₅;

d) mit Wasserstoff:

Phosphorwasserstoff = PH₃, Arsenwasserstoff = AsH₃, Antimonwasserst. = SbH₃.

Von den Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff sind sämtliche, mit Ausnahme von Phosphorsuboxyd (P₂O), das indifferenten Beschaffenheit ist, sauer, von denen des Arsens zwei sauer und eine indifferent und von denen des Antimons die erste indifferent, die zweite basisch und die dritte sauer. Die Verbindungen mit den Salzzeugern und den Erzeugern verhalten sich gegen die analogen basischen Verbindungen anderer Elemente sauer und werden deshalb Phosphorsäuren, Arsensäuren und Antimonosäuren genannt. Die Wasserstoffverbindungen sind sämtlich indifferenten und luftförmiger Beschaffenheit; die des Phosphors und die des Antimons bilden zwei Modificationen, ein von selbst entzündbares und ein nicht von selbst entzündbares Gas. Die Erzeuger lassen sich in vielen Fällen unmittelbar mit den Metallen verbinden, vernichten aber dabei nicht sehr auffallend deren physische Eigenschaften. Diese Verbindungen werden Phosphoride, Arsenide und Stibiide genannt.

β. Glaszeuger.

Bor und Kiesel

B = 11,0 oder 137,5. Si = 21,0 oder 262,50.

Bei dieser Gruppe scheint ein drittes Glied noch aufzufinden zu sein. In chemischer Beziehung sind Bor und Kiesel

dadurch analog, dass sie mit Sauerstoff und Fluor gleichartig zusammengesetzte Säuren, nemlich

Borsäure = BO_3 und Kieselsäure = SiO_3 und

Borfluorid = BF_3 „ Kieselfluorid = SiF_3

geben, dass ferner beide Sauerstoffsäuren mit verschiedenen basischen Oxyden eine grosse Reihe von einfachen und Doppelsalzen bilden, welche nach dem Schmelzen glasartig erstarren, und dass endlich die beiden Fluorverbindungen mit Fluorwasserstoffsäure selbst eine Doppelsäure darstellen, deren Wasserstoff bei der Einwirkung auf basische Oxyde den Sauerstoff unter Bildung von Kieselfluormetall oder Borfluormetall anzieht.

B. Die Metalle.

Diejenigen chemischen Grundstoffe, welche sich im Gegensatz zu den nichtmetallischen durch die Undurchsichtigkeit, durch den eigenthümlichen Glanz und durch die Eigenschaft, die Wärme und Elektrizität zu leiten, auszeichnen, werden Metalle genannt. Zu ihnen gehört die Mehrzahl der chemischen Grundstoffe, nemlich Aluminium, Aridium, Baryum, Beryllium, Blei, Calcium, Cerium, Chrom, Didymium, Erbium, Gold, Ilmenium, Iridium, Kadmium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Pelopium, Platin, Quecksilber, Rhodium, Ruthenium, Silber, Strontium, Tantal, Terbium, Thorium, Titan, Vanadium, Wismuth, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn und Zirkonium und ausser diesen die in ihrem chemischen Verhalten den Ametallen analogen und unter diesen erörterten Metalle, nemlich das Antimon, Arsen und Tellur.

Jene Eigenschaften finden sich aber nicht immer bei den Metallen vereinigt, wie z. B. das Gold in dünnen Lagen wenn auch nicht gerade durchsichtig, doch durchscheinend ist, und zeigen sich sogar an einigen wirklichen Ametallen; ferner haben einige Metalle in ihrem chemischen Verhalten sehr viel Analogie mit den nicht metallischen Stoffen, so dass demnach keine strenge Begrenzung zwischen beiden Arten der einfachen irdischen Materie aufgestellt werden kann, vielmehr Zwischenglieder vorkommen, die in gewisser Beziehung den nichtmetallischen Stoffen beigeordnet werden müssen, wie wir es mit dem Tellur, Arsen und Antimon gethan haben, da der chemische Hauptcharakter der Ametalle, mit dem Sauerstoff neben einigen indifferenten Verbindungen nur Säuren zu bilden, ihnen mit Ausnahme des Antimons, das auch ein basisches Oxyd bildet, zukommt.

Die nähere Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Metalle ergibt Folgendes. Sie sind mit Ausnahme des erst bei

— 40° erstarrenden Quecksilbers sämmtlich fest, lassen sich jedoch meist durch Einwirkung einer hohen Temperatur in den flüssigen, ja einige bei starker Erhitzung in den dampfförmigen Zustand überführen. Das Ueberführen in den flüssigen Zustand, d. h. das Schmelzen der Metalle findet bei sehr verschiedenen Temperaturgraden statt und man unterscheidet hiernach leicht schmelzbare Metalle, wie die Alkalimetalle, die schon unter dem Siedpunkt des Wassers flüssig werden, schmelzbare Metalle (im engeren Sinn), wie Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Zinn (und Antimon), die zwischen 200 und 400° schmelzen, schwierig schmelzbare Metalle, wie Kupfer, Silber und Gold, die erst bei und über 1000° schmelzen, strengflüssige Metalle, wie Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt u. a., die erst bei dem stärksten anhaltenden Ofenfeuer schmelzen, und äusserst strengflüssige Metalle, wie Platin, Palladium, Molybdän, Chrom u. s. w., welche nur vor dem Sauerstoffgebläse schmelzen; zu den unschmelzbaren Metallen gehört das Iridium, da es weder vor dem Deflagrator, noch im Focus eines Brennsiegels flüssig wird. Metalle, die bei sehr starker Hitze erweichen und sich in diesem Zustand zu einem Ganzen vereinigen (schweissen) lassen, wie das Eisen, Palladium und Platin, heissen schweisbare Metalle (dieses Schweissen der Metalle ist von dem Löthen zu unterscheiden, das darin besteht, dass Stücke eines und desselben oder verschiedener Metalle durch das Hinzukommen eines zweiten oder dritten Metalles zu einem Ganzen vereinigt werden; beim Schweissen kommt nur die Adhäsion, d. h. die Kraft der Flächenanziehung, beim Löthen theils die Adhäsion, theils die chemische Affinität, d. h. die chemische Durchdringung an den Berührungsf lächen ins Spiel).

Diejenigen Metalle, welche sich in höherer Temperatur verflüchtigen, heissen flüchtige Metalle und zwar leicht flüchtige Metalle, wenn sie sich schon bei gewöhnlichem Ofenfeuer in Dampf verwandeln lassen, wie Quecksilber (das übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, was durch die Thatsache hervorgeht, dass Gold einige Zolle hoch über Quecksilber in einem verschlossenen Gefäss aufgehängt nach einiger Zeit in Folge der chemischen Durchdringung mit Quecksilber, also durch Quecksilberdampf, weiss erscheint), Kalium, Natrium, Zink und Kadmium, schwer flüchtige Metalle aber, wenn bedeutendere und anhaltendere Hitzgrade zur Dampf bildung erforderlich sind. Feuerbeständige Metalle sind diejenigen, die bei keinem möglichen Hitzgrad verflüchtigt werden können.

Verschiedene Metalle finden sich natürlich krystallisirt, andere haben die Eigenschaft, entweder beim langsamen Uebergang aus

dem geschmolzenen in den festen Zustand oder bei der Verdichtung ihres Dampfes, einige auch bei der Zersetzung ihrer Verbindungen durch den galvanischen Strom bestimmte Formen anzunehmen und heissen dann krystallisirbare Metalle zum Unterschied von nicht krystallisirbaren Metallen, die bis jetzt in keinem Fall in einer krystallinischen Form erhalten werden konnten.

In Betreff der Dehnbarkeit und des Grades des Widerstandes, den die Metalle beim Druck mit anderen Körpern äussern, unterscheidet man dehnbare Metalle oder Ganzmetalle, wohin besonders Gold, Silber, Kupfer, Platin und Eisen, ferner als minder dehnbar Blei und Zinn gehören, und spröde Metalle, früher auch deshalb Halbmetalle benannt, wie z. B. Wismuth. Der Einfluss der Wärme verändert bei einigen Metallen die Dehnbarkeit und Sprödigkeit, wie z. B. Zink bei 100° sehr dehnbar, bei 150° aber so spröde ist, dass es sich pulverisiren lässt. Weiche Metalle nehmen beim Druck mit harten Körpern mehr oder minder leicht Eindrücke an, harte Metalle hingegen gar nicht oder nur schwierig.

Das specifische Gewicht dient jetzt noch zum Unterschied zweier Gruppen von Metallen, nemlich in schwere und leichte Metalle, während man früherhin den Begriff eines Metalles in Betreff der Eigenschwere dahin festsetzte, dass ein solches wenigstens sechsmal schwerer als Wasser sein müsse. Eben so wurde früherhin der Glanz als eine eigenthümliche Eigenschaft der Metalle betrachtet, aber abgesehen, dass auch nichtmetallische Stoffe, wie Selen, Iod und Kohlenstoff, einen solchen haben, finden wir ihn auch bei mehreren unorganischen Verbindungen, wie beim Schwefelkies, bei dem krystallinischen Zinnsulphid u. A., und selbst bei einigen organischen Körpern, wie z. B. beim Indig und Pittakall den herrlichsten Kupferglanz und wollen nur noch an den Farbenglanz des Gefieders bei vielen Vögeln erinnern.

Die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität ist auch kein ganz charakteristisches Zeichen für die Metalle, denn eines Theiles findet sich dieselbe bei einigen Ametallen ebenfalls, anderen Theiles fehlt sie oder ist nur im geringen Grade vorhanden, wie bei den Metallen, die bis jetzt noch nicht im cohärenten Zustand dargestellt worden sind. Da nun aber bei den Ametallen, wenn diese Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität zeigen, es solche sind, welche sich in einem sehr dichten Zustand befinden, so lässt sich wohl annehmen, dass diese Eigenschaften von dem Aggregatzustand der irdischen Materie abhängig sind. Auch die Vergrößerung der Raummasse der Metalle durch den Einfluss der Wärme ist gewöhnlich, wie bei den Ametallen und namentlich bei den Gasarten, für eine Reihe von Temperaturgraden constant. In Be-

treff der Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität wird dieselbe durch

100	und	93	beim Gold,
97	„	73	„ Silber,
93	„	16	„ Platin,
90	„	100	„ Kupfer,
37	„	16	„ Eisen,
36	„	28	„ Zink,
30	„	15	„ Zinn,
18	„	8	„ Blei,
?	„	3	„ Quecksilber und
?	„	1,3	„ Kalium

ausgedrückt. Für Magnetismus empfänglich und selbst magnetisch werdend sind nur Eisen, Nickel und Kobalt, die deshalb die magnetischen Metalle genannt werden.

Als etwas Unverändertes löst sich kein Metall in irgend einer Flüssigkeit; daher zeigen sich die Metalle in den sog. indifferenten Lösungsmitteln als vollkommen unauflöslich. Dieses Verhalten gegen Wasser, Weingeist, Aether und Oele als indifferenten Lösungsmitteln lässt sich wohl als ein Unterscheidungszeichen der Metalle von den Nichtmetallen hinstellen, weil letztere, nemlich die gasförmigen Elemente und die Salzzeuger vom Wasser absorbirt oder gelöst werden, Schwefel und Selen, so wie auch Phosphor in fetten Oelen löslich sind, aber auch hier finden wir in dem Kohlenstoff, Kiesel und Bor (so wie im Tellur, Arsen und Antimon), also unter den eigentlichen Metalloiden in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe. Jede Lösung oder sonstige Veränderung eines Metalles in irgend einer Flüssigkeit ist stets Folge einer chemischen Verbindung mit irgend einem Bestandtheil des Lösungsmittels. Aber in diesem Verhalten zeigen die Metalle eine grosse Verschiedenheit, denn einige erleiden schon durch Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Veränderungen, denen zu Folge sie entweder im Wasser gänzlich verschwinden oder als neue Körper ungelöst erscheinen; andere verschwinden im Wasser, wenn diesen irgend eine Säure zugesetzt ist; noch andere bedürfen aber zur Umänderung sehr mächtiger Agentien und einige wenige zeigen sich selbst in den kräftigsten Lösungsmitteln unverändert. Durch solche Veränderungen werden die wichtigsten Verbindungen der Metalle mit den nichtmetallischen Elementen erzeugt, deren Entstehungsweisen und allgemeinen Eigenschaften im Nachstehenden beschrieben werden. Die Eintheilung der Metalle und die Erörterung ihrer besonderen Verbindungen wird dadurch verständlicher und kürzer gefasst.

Verbindungen der Metalle.

Oxyde oder Sauerstoffmetalle.

Als Oxyde, sowohl für sich als auch mit anderen sauren oder basischen Oxyden verbunden, finden sich die meisten Metalle in der Natur vor; nur Gold, Silber, Quecksilber, Platin und die mit letzterem verwandten Metalle kommen niemals als Oxyde, sondern entweder gediegen, d. h. für sich (auch mit anderen Metallen) oder mit anderen nichtmetallischen Stoffen verbunden vor.

Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist so gross, dass sich die grössere Zahl derselben, mit Ausnahme von Gold, Silber und Platin (und einiger der mit letzterem verwandten Metalle), mit demselben unmittelbar, aber in der Regel nur bei erhöhter Temperatur verbinden lässt. Aus diesem Verhalten gegen Sauerstoff hat man den Unterschied von edlen Metallen, nemlich solchen, die sich nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff verbinden lassen und wohin Gold, Silber, Platin und einige der mit letzterem verwandten Metalle gehören, und von unedlen Metallen gemacht; die Uebergangsglieder zwischen beiden Gruppen bildet das Quecksilber und Nickel, weil diese sich bei einer gewissen Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff unmittelbar verbinden können, aber wie die auf anderweite gebildeten Oxyde der edlen Metalle den Sauerstoff bei erhöhter Temperatur oder, wie das Quecksilberoxyd, auch beim Einfluss von Licht wieder abgeben. Auf mittelbare Weise lassen sich alle Metalle mit Sauerstoff verbinden, die Mittel und Wege zur Bildung von Oxyden sind jedoch verschieden, wenn auch ein und dasselbe Metall auf sehr verschiedene Weise oxydirt werden kann. Die verschiedenen Oxydationswege der Metalle sind folgende:

Der Galvanismus: bei der Berührung zweier Metalle und der dadurch hervorgerufenen galvanischen Thätigkeit wird in der Regel die Affinität eines der beiden Metalle zum Sauerstoff wenigstens in so weit erhöht, dass es bei Gegenwart leicht desoxydirbarer Körper weit schneller oxydirt wird, als es ohne die Gegenwart des zweiten Metalles, das dabei selbst weniger empfänglich zur Verbindung mit Sauerstoff gemacht wird, geschehen würde.

Das Wasser und die Kohlensäure: diese beide vermitteln oft gemeinschaftlich die Verbindung der Metalle mit dem Sauerstoff. Sie finden sich beide stets in der freien atmosphärischen Luft und verursachen das Rosten des Eisens, das Anlaufen und Blindwerden des Kupfers, Bleis und mehrerer anderer Metalle, Erscheinungen, die durch nichts weiter als durch die Bildung von Oxyden an der Oberfläche der Metalle veranlasst und die oft

auch im Wasser wahrgenommen werden, weil dieses im ungereinigten Zustand, als Quell-, Fluss- oder Regenwasser, stets atmosphärische Luft (d. h. auch Sauerstoffgas) und Kohlensäure enthält. Selbst sehr leicht oxydirbare Metalle, die der Alkalien, verändern oder oxydiren sich nicht an der atmosphärischen Luft, wenn dieselbe absolut frei von Kohlensäure und Wasser (Feuchtigkeit) ist.

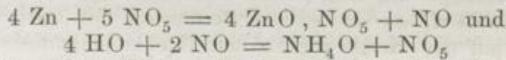
Das Wasser allein: dieses entlässt seinen Sauerstoff an verschiedene Metalle und zwar entweder bei gewöhnlicher und selbst bei noch bedeutend niedrigerer Temperatur an die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, beim Siedpunkt an die Metalle der Erden und an Cerium, Mangan, Uran und Titan und als Dampf beim Glühen der Metalle an Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Zinn (Antimon und Tellur), Tantal, Wolfram, Molybdän, Vanadin und Chrom, in keinem Fall aber an Blei, Wismuth, Kupfer, Osmium und die edlen Metalle.

Das Wasser in Vermischung mit mächtigen Säuren (Schwefelsäure und einigen anderen unorganischen Sauerstoffsäuren, auch Essigsäure, Weinsäure): hier kommt die sog. prädisponierende Verwandtschaft ins Spiel, d. h. die Säuren bestimmen in Folge ihrer grossen Affinität zu Basen die Metalle, aus dem Wasser Sauerstoff aufzunehmen, um mit den gebildeten Oxyden Sauerstoffsalze bilden zu können. Auf diese Weise werden die Metalle der Erden (ausser Zirkonium) und Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Kadmium oxydirt. Auch die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger wirken auf eine analoge Weise, wenn man die sich erzeugenden Haloidsalze in ihrer wässerigen Lösung als chlor-, brom- oder iodwasserstoffsäure Metalloxyde (vergl. S. 102) betrachten will, und sie lösen selbst einige elektronegative Metalle, wie Zinn u. a., die von den mit Wasser vermischten Sauerstoffsäuren nicht oxydirt werden. Aus diesen Lösungen in den Wasserstoffsäuren oder der Haloidsalze werden durch Alkalien die jenen entsprechenden Oxyde in Folge einer wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile niedergeschlagen.

Die Schwefelsäure: diese wirkt in einigen Fällen und dann bei erhöhter Temperatur auf Metalle, namentlich auf Kupfer, Quecksilber und Silber, in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft oxydierend, indem sie vermöge ihrer Affinität zu den Oxyden dieser Metalle sich zur Hälfte selbst zersetzt und aus dieser Hälfte $\frac{1}{3}$ des darin enthaltenen Sauerstoffes an das Metall abgibt, um für die andere Hälfte deren Bestreben zur Bildung eines Sauerstoffsalzes zu genügen; die Formel: $\text{Cu} + 2 \text{SO}_3 = \text{CuO} + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ versinnlicht den Vorgang am besten. Gegen Blei, Zinn und Wismuth verhält sich aber die Schwefelsäure nach Art der vorigen Oxydationsweise, indem sie die genannten Me-

talle auf Kosten ihres Hydratwassers ($\text{Pb} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{H}$) oxydirt.

Die Salpetersäure: diese Säure, welche die meisten Metalle in Oxyde verwandelt, kann in doppelter Weise wirken, nemlich entweder in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft, um ein salpetersaures Salz zu bilden, oder rein oxydirend; dabei wird (mit Ausnahme von Palladium, das mit ihr Salpetersäure entwickelt) stets Stickstoffoxydgas abgeschieden und im ersten Fall $\frac{1}{4}$ der vorhandenen Salpetersäure zersetzt, um mit $\frac{3}{5}$ ihres Sauerstoffes das Metall in Oxyd zu verwandeln, das sich mit dem unzersetzen $\frac{3}{4}$ der Salpetersäure verbindet ($3 \text{ Cu} + 4 \text{ NO}_5 = \text{NO}_2 + 3 \text{ Cu}, \text{NO}_5$), im letzteren aber, wie beim Zinn (und Antimon), die ganze Salpetersäure zersetzt und nur Oxyd gebildet. Bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Eisen, Zinn und Zink tritt ein ganz eigenthümlicher Process ein, indem nemlich (neben der Bildung des entsprechenden salpetersauren Salzes) $\frac{1}{5}$ der vorhandenen Salpetersäure so zersetzt wird, dass sie $\frac{4}{5}$ ihres Sauerstoffes an das Metall abgiebt (das sich nun als Oxyd mit dem unzersetzen $\frac{4}{5}$ der Salpetersäure zu einem Salz vereinigt), das aus der zersetzten Salpetersäure erzeugte Stickstoffoxydulgas aber im Moment seiner Bildung Wasser aufnimmt und sich in salpetersaures Ammoniak verwandelt, welche beide Vorgänge durch die Formeln



versinnlicht werden. Merkwürdig ist noch, dass eben dieses salpetersaure Ammoniak, für sich bis zum Schmelzen erhitzt, genau in 2 Anth. Stickstoffoxydulgas und 4 Anth. Wasser zerfällt. Auf Tantal, Gold, Platin, Rhodium und Iridium wirkt die Salpetersäure gar nicht. Das sog. Königswasser, durch Vermischen von Salzsäure und Salpetersäure erhalten, löst mit Ausnahme des Tantals, Iridiums und Rhodiums, alle übrigen Metalle, jedoch Zirkon und Chrom nur wenig; hierbei erzeugen sich aber Chlormetalle, deren Lösungen durch Vermischen mit Alkalien die entsprechenden Oxyde geben. Auch das Gemische von Salpetersäure und Flussspathsäure löst mit Ausnahme des Iridiums und Rhodiums alle Metalle zu Fluormetallen, die ebenfalls mit Alkalien Oxyde geben.

Die übrigen Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle, wie Untersalpetersäure, Unterchlorigsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Iodsäure und Selensäure wirken der Salpetersäure oder Schwefelsäure analog auf die Metalle, und das Wasserstoffsperoxyd verwandelt viele Oxyde der unedlen Metalle in Superoxyde, deren Bildung auch häufig durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Metallsalze veranlasst wird.

Die Alkalien und Sauerstoffsalze beim Schmelzen: die Alkalien oxydiren beim Schmelzen die damit in Berührung befindlichen Metalle entweder dadurch, dass ihr Hydratwasser zer- setzt wird oder dadurch, dass jene selbst beim Schmelzen an der atmo- sphärischen Luft unter Wasserverlust Sauerstoff aufnehmen und sich in ein Superoxyd verwandeln, das nun auf das Metall oxydierend wirkt und es selbst in ein Superoxyd überführen kann. Die Sauerstoffsalze, namentlich die salpetersauren und chloresäuren Salze wirken dadurch, dass der ganze Sauerstoff der Säure, bei letzteren auch der der Base sich auf das Metall wirft und das gebildete Oxyd bei den salpetersauren Salzen unter Freiwerden von Stickstoff mit der Base des Salzes, bei den chloresäuren Salzen aber mit gebildetem Chlormetall zurückbleibt. Die sauren schwefel- sauren Salze hingegen oxydiren die Metalle in Folge einer Zer- setzung des einen Antheils Schwefelsäure in Schwefeligsäure, welche entweicht, und in Sauerstoff, der sich auf das Metall wirft; das Oxyd bleibt mit neutralem schwefelsaurem Salz gemengt.

Die Verhältnisse der Metalloxyde in Betreff ihrer chemischen Differenz, so wie ihre Bezeichnungen sind bereits S. 91 u. 92 erörtert und angegeben worden. In Betreff ihrer Eigenschaften und ihrer wichtigsten Verbindungen, der Sauerstoffsalze, ist Folgendes im Allgemeinen anzuführen. Die Suboxyde lassen sich in der Regel nur als Gemenge von dem ersten basischen Oxyd mit dem Metall selbst betrachten, da sie bei der Berührung mit solchen Säuren, die nicht auf das Metall wirken, mit Rücklassung desselben Auf- lösungen von wirklichen Sauerstoffsalzen geben.

Die basischen Oxyde finden sich in Natur nicht selten krystallisirt und lassen sich einige auch künstlich in krystallinischer Form darstellen; sie sind mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkali- Metalloxyde vollkommen in Wasser unlöslich, aber diese Ausnahmen sowohl, nemlich die reinen und erdigen Alkalien, als auch die übrigen Metalloxyde (mit Ausnahme einiger Oxyde der edlen Metalle) können sich chemisch mit dem Wasser verbinden und stellen dann die Oxyhydrate dar. Diese entstehen bei den Alkalien durch Verdunsten ihrer Lösungen und halten das Wasser so fest gebunden, dass es selbst bei der stärksten Glühhitze nicht ausgetrieben und nur durch Säuren ersetzt werden kann; bei den erdigen Alkalien bilden sich die Hydrate durch Benetzen der reinen Oxyde mit Wasser und zwar unter bedeutender Erhitzung, d. h. durch Freiwerden der im Wasser gebundenen Wärme (wohl aber auch in Folge der elektrischen Ausgleichung) und das Wasser ist auch hier ziemlich fest gebunden, so dass eine bedeutende Er- hitzung zum Austreiben desselben erforderlich ist. Die Hydrate der übrigen basischen Metalloxyde werden durch Fällung ihrer

Sauerstoff- oder Haloidsalze mit Alkalien erhalten; sie sind meist heller von Farbe als die reinen Oxyde und enthalten zum Theil das Hydratwasser so lose gebunden, dass sie es entweder schon an trockner Luft oder bei der Siedhitze des Wassers abgeben; einige derartige Hydrate, wie z. B. das Chromoxydhydrat, haben die Eigenschaft, nach dem Entfernen des Hydratwassers beim stärkeren Erhitzen plötzlich zu erglühen und dann in Säuren unlöslich zu sein.

Die Superoxyde, d. h. diejenigen Sauerstoffmetalle, welche mehr Sauerstoff als die sauerstoffreichste Base, aber weniger als die sauerstoffärmste Säure desselben Metalles enthalten, sind in Wasser theils löslich (wie die Superoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle) und halten dann den mehr als den Sauerstoff der Base betragenden Antheil ziemlich locker gebunden, theils unlöslich (wie die der übrigen Metalle, so weit sie überhaupt bekannt sind) und geben den mehr als den Sauerstoff der Base betragenden Antheil selbst in der Glühhitze nur zum Theil ab. Alle Superoxyde geben den Ueberschuss an Sauerstoff vollständig bei der Erhitzung mit vollkommenen Sauerstoffsäuren, bei der Berührung mit den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger aber sämmtlichen Sauerstoff an den Wasserstoff derselben ab, während der Salzzeuger frei wird.

Die sauren Metalloxyde werden auch zur Unterscheidung von den Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle, die im Besonderen und selbst mit Zuziehung der Wasserstoffsäuren der Salzzeuger Mineralsäuren heißen, Metallsäuren benannt; sie sind theils in Wasser löslich, wie die Chromsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure u. s. w., theils darin unauflöslich, wie die Zinnsäure, Titansäure, Tantal säure u. s. w. Mehrere derselben verbinden sich ebenfalls mit Wasser zu Hydraten und zeigen nach der Entfernung des Hydratwassers beim weiteren Erhitzen ein plötzliches Erglühen, wodurch sie unlöslich in Alkalien werden.

Die Verbindungen der basischen Metalloxyde mit den Sauerstoffsäuren bilden die Sauerstoffsalze, über deren allgemeinen Charakter sowohl in Bezug der Säuren wie der Basen in der zweiten Abtheilung bei den betreffenden Elementen zu vergleichen ist. Hier ist nur noch zu bemerken, dass man sie nach dem Charakter der metallischen Grundlagen in Alkalisalze, Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze unterscheidet und jede dieser Abtheilungen gewisse allgemeine Eigenschaften hat. Alle wirklichen Sauerstoffsäuren, so wie auch die organischen Säuren, lassen sich theils unmittelbar, theils mittelbar auf dem Wege der gegenseitigen Verwandtschaft, mit den basischen Oxyden verbinden; nur die Kohlensäure zeigt keine Affinität zu der Thonerde

und Zirkonerde, dem Ceroyd und Eisenoyd und den meisten basischen Oxyden der edlen und elektronegativen Metalle.

Die Metalloxyde sind durch folgende Potenzen und Agentien zersetzbar, d. h. sie werden wieder in Metalle zurückgeführt, welcher Process die Reduction oder (jedoch im weiteren Sinn auch für denselben Vorgang der Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle und der Sauerstoffsalze selbst) die Desoxydation genannt wird:

Das Licht, insbesondere der blaue Farbenstrahl, zersetzt die Oxyde des Golds, Silbers und Quecksilbers.

Die Wärme zum Theil bis zur Glühhitze gesteigert bedingt das Zerfallen der Oxyde von Silber, Palladium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold, also von allen edlen Metallen, so wie auch der von Quecksilber und Nickel in Metall und Sauerstoffgas.

Der galvanische Strom einer sehr mächtigen Batterie zersetzt selbst die Oxyde derjenigen Metalle, welche den Sauerstoff am festesten gebunden enthalten; nur durch bis jetzt noch nicht beseitigte Nebenumstände ist die Zersetzung der Alannerde und der Cereroxyde durch den galvanischen Strom noch nicht gelungen.

Der Wasserstoff entzieht bei erhöhter bis zum Glühen gesteigerter Temperatur den Oxyden, mit Ausnahme der von Cerer, Titan, Tantal, Chrom und allen denjenigen Metallen, die eine grössere Affinität als das Eisen zum Sauerstoff haben, denselben unter Bildung von Wasser.

Die Kohle entzieht bei gehörig gesteigerter Hitze allen Oxyden den Sauerstoff, wobei sie selbst durch diesen in Kohlenoxyd verwandelt wird. Sie dient zur Reduction der Oxyde im Grossen wie im Kleinen und ihre Wirkung wird in beiden Fällen durch ein sog. Flussmittel oder einen Zuschlag erhöht, weil dieses (im Grossen aus Glas oder Sand mit Flusspath, im Kleinen aus Borax, Soda oder Pottasche [weisser Fluss] oder aus verkohltem Weinstein [schwarzer Fluss] bestehend) die bereits reducirten Metalltheile nicht allein gegen eine neue Oxydation schützt, sondern auch in seinem schmelzenden Fluss die Vereinigung derselben und ihr Zusammenschmelzen am Boden des Schmelzgefässes begünstigt, im Grossen aber auch das die Erze begleitende Muttergestein anzieht und mit demselben verbunden die Schlacke darstellt. Auch wird häufig die Reduction der Metalloxyde durch einen Zusatz von organischen Substanzen, wie Mehl, Fett, Harz, Oel, Theer u. dergl. unterstützt, weil diese bei der Erhitzung schmelzen, die Oxydtheile besser umhüllen und nicht allein in Folge der gleichmässig und höchst fein zertheilten, aus ihnen abgedehnten Kohle, sondern auch durch die bei ihrer Zersetzung

gebildet werdenden Kohlenwasserstoffe, die selbst eine ausgezeichnete reducirende Wirkung besitzen, die Desoxydation erleichtern und beschleunigen.

Elektropositivere Metalle können in verschiedenen Fällen die Metalloxyde reduciren; so sind die Alkalimetalle fähig, den meisten Oxyden den Sauerstoff zu entziehen (da jedoch die meisten Metalloxyde schwierig oder gar nicht schmelzbar für sich sind, so findet ihre Reduction nur unter einem grossen, also kostspieligen Aufwand der so theuren Alkalimetalle statt und man zieht es daher vor, wenn diese überhaupt angewendet werden, die Metalloxyde erst in schmelzbare Chlormetalle zu verwandeln). Eisen ist hingegen bei der Weissglühhitze im Stand, die Alkalien zu desoxydiren. Auf nassem Wege, aus den Lösungen der Metallsalze, kann man in vielen Fällen das gelöste Metall durch ein anderes elektropositiveres scheiden, wie z. B. aus Lösungen des Silbers durch Kupfer, aus denen des Kupfers durch Eisen, aus denen des Bleis durch Zink u. s. w. das gelöste Metall fällbar ist.

Die Oxalsäure wirkt auf trockenem und auf nassem Wege auf verschiedene Metalloxyde reducirend; so giebt das mit Oxalsäure verbundene Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd beim Glühen reines Metall und Kohlensäuregas, und aus den Auflösungen des Goldes und anderer edler Metalle (mit Ausnahme des Platins) wird durch dieselbe Säure beim Erhitzen das Metall niedergeschlagen. In letzterer Weise wirkt auch auf Platin reducirend die Ameisensäure und so wirken auch solche Metallsalzlösungen, die ein höheres basisches Oxyd, als sie enthalten, bilden können, wie z. B. schwefelsäures Eisenoxydul auf Goldlösungen, ferner Phosphorigsäure und selbst Wasserstoffsperoxyd auf die Lösungen der edlen Metalle reducirend.

Sulphide oder Schwefelmetalle.

Die meisten schweren unedlen Metalle und selbst auch Silber kommen sehr häufig und mitunter in grossen Massen in der Natur geschwefelt vor und sämtliche Metalle lassen sich unmittelbar und dann unter Feuererscheinung oder mittelbar mit Schwefel verbinden, wie überhaupt die Affinität desselben zu den Metallen eine sehr starke ist.

Diejenigen Metalle, die sich nicht unmittelbar mit Schwefel verbinden lassen, sind Mangan, Zink und Gold. Ausserdem erzeugen sich Schwefelmetalle:

1) aus den Metalloxyden, wenn diese *a*) mit Schwefel erhitzt werden, wobei aber zugleich durch den Sauerstoff des Oxydes das entsprechende unterschwefeligsäure, schwefeligsäure oder schwefelsäure Salz, nicht selten aber auch eine Verbindung

des Sulphides mit dem Oxyd, wie bei der Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde von Mangan, Kobalt und Nickel, entsteht (Chrom, Cerer und Uran werden auf diese Weise nicht geschwefelt, wenn nicht zugleich mit ihren Oxyden ein Alkali in Berührung ist), und *b*) im erhitzten Zustand mit dem Dampf von Schwefelkohlenstoff in Berührung kommen, wobei zugleich Kohlensäure gebildet wird, auf welche Weise einzig und allein die Oxyde des Titans, Tantals, Chroms, Urans, Cerers und Lanthans in Sulphide verwandelt werden können;

2) aus den Metalloxydsalzen und zwar auf trockenem Weg *a*) durch Glühen mit Kohle aus schwefelsauren Alkalien und Erdalkalien unter Bildung von Kohlenoxyd im reinen Zustand und *b*) durch Erhitzen in Wasserstoffgas aus vielen schwefelsauren Salzen unter Bildung von Wasser und Schwefeligsäure Verbindungen derselben mit Oxyden, und auf nassem Wege werden die meisten schwefelsauren Metallsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff oder, wo dieser nicht mehr wirkt, durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt (nur die Salze der Erden, von Chrom, Titan und Tantal, die durch reinen Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, geben mit Schwefelammonium Niederschläge von Oxydhydraten), und

3) aus den Metallechloriden durch Erhitzen derselben in Schwefelwasserstoffgas, auf welche Weise, wie auch durch Erhitzen ihrer Oxyde in Schwefelkohlenstoff, das Titan, Chrom, Tantal, Uran, Cerer und Lanthan als Schwefelmetalle dargestellt werden können.

Die Schwefelmetalle des Mineralreiches sind fast sämmtlich und nicht selten in ausgezeichneten Formen krystallisirt, während sie sich auf dem Wege der Kunst erzeugt nur selten und schwierig in Krystallen darstellen lassen. Sie sind meist von dunkler, von schwarzer oder schwarzbrauner Farbe, nur einige weiss und gelb (die niedrigsten und höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle) und mit Ausnahme dieser und der Erdalkalimetalle und selbst deren höheren Schwefelungsstufen, welche einen scharf alkalischen und schwefelartigen Geschmack haben, Curcumä braun färben und an der Luft den Geruch nach faulen Eiern verbreiten, in Wasser unauflöslich. Viele derselben auf nassem Wege dargestellt sind jedoch Verbindungen mit Wasser, sog. Sulphhydrate, welche aber gewöhnlich eine hellere Farbe haben und beim Erhitzen das Wasser leicht abgeben. Die meisten Schwefelmetalle sind bei Ausschluss der Luft ohne Zersetzung schmelzbar und feuerbeständig, einige verlieren jedoch etwas Schwefel. Die Veränderungen, welche die Schwefelmetalle durch verschiedene Agentien erleiden, sind folgende:

Der Sauerstoff unter Beihülfe von Wasser (und desshalb auch die feuchte Luft) wirkt auf einige Schwefelmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich je nach der Dauer der Einwirkung bei den Schwefelmetallen der Alkali- und Erdalkalimetalle nach und nach unterschwefeligsäure, schwefeligsäure und schwefelsäure Salze, bei den übrigen unter diesen Umständen veränderlichen Schwefelmetallen aber sogleich schwefelsäure Salze bilden. Beim Erhitzen an der Luft werden die übrigen Schwefelmetalle sämtlich verändert, indem sie Schwefeligsäure ausgeben und entweder reines Metall oder ein Oxyd oder ein basisches schwefelsaures Salz oder ein Gemenge von diesem mit Oxyd hinterlassen. Der Sauerstoff der Salpetersäure bedingt beim Erhitzen dieser mit den Schwefelmetallen ebenfalls und unter Entwicklung von Stickstoffoxyd die Oxydation, wobei anfangs Schwefel abgeschieden, aber bei hinreichender Säure und andauernder Erhitzung ebenfalls oxydirt und in Schwefelsäure verwandelt wird. Eben so wirkt der Sauerstoff des Wassers auf verschiedene Schwefelmetalle oxydirend, wenn sie in dessen Dampf erhitzt werden; die geschwefelte Alkali- und Erdalkalimetalle geben dabei unter Freiwerden von Wasserstoff schwefelsäure Salze, die Sulphide derjenigen Metalle, welche unter Mitwirkung von Säuren auf Kosten des Wassers zersetzt werden, unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas reine Oxyde. Die Schwefelmetalle von Blei, Wismuth und Kupfer verlieren einen Theil und die der edlen Metalle allen Schwefel, wenn sie in Wasserdampf erhitzt werden. Die salpetersauren und chloresäuren Salze verwandeln in der Hitze sämtliche Sulphide der unedlen Metalle in schwefelsäure Salze.

Der Kohlenstoff entzieht einigen Schwefelmetallen bei sehr starker Erhitzung den Schwefel theilweise oder gänzlich, damit Schwefelkohlenstoff bildend.

Der Wasserstoff entzieht in der Hitze nur wenigen Schwefelmetallen, nemlich denen des Wismuths und Silbers (auch des Antimons) den Schwefel.

Das Chlor verwandelt die darin erhitzten Schwefelmetalle in Chlormetalle und Chlorschwefel; Quecksilberchlorid damit erhitzt giebt meist ein Chlormetall und flüchtiges Schwefelquecksilber.

Die Metalle, insofern sie von elektropositiver Natur als das Metall im Sulphid sind, zersetzen die Schwefelmetalle.

Die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger, so namentlich die Salzsäure, zersetzen die meisten Schwefelmetalle, indem die entsprechenden Haloidsalze und Schwefelwasserstoff gebildet werden.

Die Schwefelmetalle verbinden sich als Sulphobasen und Sulphosäuren in bestimmten Verhältnissen, was aber auch unter Basen und unter Säuren allein der Fall ist. Die Sulphosalze mit Sulpho-

säuren der Metalloide sind zum Theil in Wasser löslich und einige in ausgezeichneten Formen krystallisirbar. Einige Schwefelmetalle können sich auch mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxy-sulphiden in bestimmten Verhältnissen verbinden.

Selenide oder Selenmetalle.

Die Selenmetalle finden sich im Mineralreich sehr selten und immer nur in spärlicher Menge vor und zwar mit Schwefel oder auch mit Schwefel- oder Tellurmetallen verbunden; künstlich werden sie analog den Schwefelmetallen erzeugt.

Die Eigenschaften der Selenmetalle sind denen der Schwefelmetalle sehr ähnlich; die niedrigen Selenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind roth, die höheren rothbraun, haben einen widerlich alkalischen Geschmack, und färben Curcumä braun und sind in Wasser löslich; die übrigen Selenmetalle sind meist von dunkler Farbe, metallglänzend und gewöhnlich leichter schmelzbar, als die mit ihnen verbundenen Metalle für sich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Selen langsam mit röthlicher Flamme und unter Entwicklung des Geruches nach verdautem Meerrettig; doch lässt sich das Selen schwieriger durch Rösten verjagen, als der Schwefel aus den Schwefelmetallen. Sonst verhalten sie sich den Sulphiden ganz analog, nur dass sie schwieriger (Selenquecksilber sogar durchaus nicht) von Salzsäure angegriffen werden und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass sie mit Salmiak erhitzt ein Sublimat von Selen geben.

Die Selenmetalle verhalten sich zum Theil unter einander different, als Selenbasen und Selenosäuren, und können sich dann unter einander zu Selenosalzen verbinden; einige Selenmetalle bilden auch Oxyselenide, d. h. Verbindungen mit dem Oxyd desselben Metalles in bestimmten Verhältnissen.

Telluride oder Tellurmetalle.

Die Tellurmetalle sind ebenfalls sehr selten im Mineralreich und werden künstlich den Schwefelmetallen analog erzeugt. Die künstlichen sind noch wenig bekannt: Tellurkalium ist röthlich weiss oder von dunkler Kupferfarbe, von krystallinischem Bruch, spröde, vor dem Rothglühen nicht schmelzbar und mit dunkel purpurrother Farbe in Wasser löslich; Telluraluminium, das bei der unmittelbaren Bildung Feuererscheinung veranlasst, und Tellurberyllium sind schwarze, zusammengesinterte Massen, die an der Luft nach Tellurwasserstoff riechen und dieses Gas bei ihrem Einwerfen in Wasser mit Heftigkeit entwickeln. Die natürlichen einfachen und zusammengesetzteren Verbindungen des Tellurs mit den Metallen bilden zum Theil schöne Krystallformen. Die Ver-

bindungen der Tellurobasen mit den Tellurosäuren sind noch weniger bekannt, als diese selbst.

Chloride oder Chlormetalle.

Die Chlormetalle finden sich im Mineralreich selten; nur das Chlornatrium kommt fest als sog. Steinsalz und gelöst in den sog. Soolen oder Salzquellen in ungeheuren Massen vor. Chlormagnesium und Chlorcalcium, selbst Spuren von Chlorsilber, sind neben dem Chlornatrium Bestandtheile des Meerwassers.

Die Affinität des Chlors zu den Metallen ist überhaupt eine sehr grosse und sie übertrifft nicht selten die des Sauerstoffes. Die mehresten Metalle verbinden sich unmittelbar bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit Chlor, wie z. B. Kalium, pulveriges Wismuth, Kupfer oder Nickel (auch Arsen und Antimon) und Zinnfolie schon bei gewöhnlicher, Natrium, Wolfram, Mangan, Zink, Eisen, Kobalt und Quecksilber (auch Tellur) bei erhöhter Temperatur und in beiden Fällen unter Feuererscheinung, Blei, Silber, Gold und Platin hingegen in keinem Fall mit Lichtentwicklung. Aus erhitztem Kali wird durch Ueberleiten von Chlor der Sauerstoff in Freiheit gesetzt und Chlorkalium gebildet. Chlormetalle bilden sich ferner 1) bei der Einwirkung von Salzsäure auf diejenigen Metalle, welche unter der Mithülfe von Säuren das Wasser zersetzen, d. h. sich selbst oxydiren, und auch auf einige Andere, wenn diese mit einem elektronegativeren Metall in Berührung stehen (wie z. B. Blei und Kupfer für sich nicht durch Salzsäure angegriffen, aber wohl in Chlormetalle verwandelt werden, wenn man sie mit Platin in Berührung setzt), 2) bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Metalloxyde in Folge eines Umtausches der Bestandtheile, 3) bei der Erhitzung einiger reinen oder der meisten geschwefelten Metalle mit Quecksilberchlorid (oder von Chlorgas mit den Schwefelmetallen); 4) bei der Einwirkung von Königswasser auf die Metalle, 5) beim Erhitzen der unterchlorigsauren, chlorigsauren, chlorsauren und überchlorsauren Salze für sich, und 6) beim Ueberleiten von Chlorgas über mit Kohle vermischte und stark erhitzte Oxyde.

Die Chlormetalle haben einen verschiedenen Aggregatzustand; das Zinnchlorid (auch Arsenchlorür und Antimonchlorür) sind ölartig flüssig (hiessen deshalb früher Metallöle), das Zink- und Wismuthchlorid (auch Antimonchlorid) butterartig (deshalb früher Metallbutter benannt), die übrigen fest, aber sämmtlich schmelzbar (Chlorsilber und Chlorblei stellen nach dem Schmelzen und Erkalten hornähnliche Massen dar und wurden deshalb ihre metallischen Grundlagen nebst dem Quecksilber, dessen Chlorür in der Natur von ähnlicher Beschaffenheit vorkommt, Hornmetalle be-

nannt) und, wenn sie nicht dabei zersetzt werden, bei hoher Temperatur flüchtig. Die meisten sind in Wasser löslich und haben dann entweder einen salzigen oder einen metallischen Geschmack; auch in Weingeist sind viele und in Aether einige Chlormetalle löslich. Die Zersetzungen der Chlormetalle sind folgende:

Die Wärme zersetzt die Chloride des Golds und Platins (und einiger diesem verwandten Metalle) vollständig; das Kupferchlorid giebt in der Hitze nur die Hälfte Chlor ab.

Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft verändert bei gewöhnlicher Temperatur die meisten derjenigen Chlormetalle, welche noch höhere Chlorverbindungen bilden können, in der Weise, dass eines Theiles ein Oxyd, anderen Theiles die höhere Chlorverbindung entsteht; einige Chloride geben beim Erhitzen an der Luft Chlor aus und werden in reine Oxyde verwandelt. Auch Salpetersäure bedingt bei einigen Chlormetallen die Abscheidung von Chlor und Bildung von Oxyd.

Der Kohlenstoff wirkt für sich auf kein Chlorid; ist hingegen zugleich Wasserstoff vorhanden, wie in der Pflanzenkohle, so tritt Anfangs Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Metall ein. Wird aber ein mit Kohle vermengtes Chlorid bei der Glühhitze mit Wasserdämpfen in Berührung gesetzt, so tritt neben gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd die vollständige Umänderung in Salzsäure und Abscheidung des Metalles ein.

Die Sauerstoffsäuren im wasserfreien Zustand wirken in der Regel nicht auf die Chlormetalle, nur die wasserfreie Schwefelsäure bedingt mit glühendem Chlornatrium die Oxydation des Metalles, indem jene zur Hälfte in Schwefeligsäure und Sauerstoff zersetzt und das gebildete Natron von der unzersetzten Schwefelsäure gebunden, das Chlor aber abgeschieden wird. Die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren hingegen, selbst auch die Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde unter Mithilfe von Wasserdämpfen, zersetzen die Chlormetalle bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in der Weise, dass die Elemente des Wassers sich eines Theiles mit dem Metall zu Oxyd und dieses mit der Sauerstoffsäure (oder Thonerde und Beryllerde), anderen Theiles mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff verbinden.

Die Lösungen der Chlormetalle in Wasser geben mit Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Bleioxyd weisse Niederschläge; der vom Bleisalz erzeugte löst sich in vielem Wasser, die von den beiden anderen Salzen aber nicht, von denen jedoch der vom Silbersalz am Licht dunkel wird und sich in Ammoniak vollständig auflöst, während der vom Queck-

silberoxydulsalz lichtbeständig ist und durch Ammoniak nicht gelöst, aber schwarz gefärbt wird.

Obgleich die Chlormetalle sich wie Chlorbasen und Chlorosäuren zu einander verhalten, so sind ihre Salze, die Chlorosalze, im Ganzen noch wenig studirt und bekannt. Einige Chloride verbinden sich mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxychloriden in bestimmten Verhältnissen und auch einige in gleicher Weise mit Ammoniak (und Amid).

Bromide oder Brommetalle.

Die Brommetalle finden sich in der Natur ungemein spärlich und meist als Begleiter der Chlormetalle, wenigstens des Chlornatriums in Salzquellen und dessen, des Chlormagnesiums und Chlorcalciums im Meerwasser.

Die Affinität des Broms zu den Metallen ist nur etwas schwächer als die des Chlors und die Verbindung findet in den meisten Fällen unter Feuererscheinung statt; im Uebrigen lassen sich die Brommetalle auf eine den Chlormetallen ganz analoge Weise erzeugen und haben mit diesen viel Aehnlichkeit, denn sie sind bei geringer Hitze schmelzbar, bei höherer meist unzersetzt flüchtig, lösen sich meist in Wasser und haben dann einen salzigen oder metallischen Geschmack; einige sind auch in Weingeist und Aether löslich und werden durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur, durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, so wie auch durch Chlor selbst unter Bildung von Bromwasserstoff oder Freiwerden von Brom zersetzt; einige verbinden sich auch in bestimmten Verhältnissen mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxybromiden und mit Ammoniak. Die wässerigen Lösungen geben mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen, nur schwierig in Wasser löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblichweissen, nicht in Ammoniak löslichen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen gleichartig gefärbten, nur in concentrirtem Ammoniak löslichen Niederschlag.

Iodide oder Iodmetalle.

Auch diese finden sich nur spärlich in Natur und sind, mit Ausnahme des für sich natürlich vorkommenden Iodquecksilbers, gewöhnlich Begleiter der Chlormetalle.

Das Iod hat zu den Metallen eine noch schwächere Affinität als das Brom, doch kann es sich ebenfalls mit vielen unmittelbar und unter Feuererscheinung verbinden. Die Iodmetalle lassen sich übrigens den Brom- und Iodmetallen analog erzeugen.

Die Iodmetalle sind meist sehr schön gefärbt und schmelzbar;

viele lösen sich unzersetzt in Wasser, einige auch in Weingeist und Aether. In der Hitze zerfallen nur die Iodide von Gold, Platin und Palladium in ihre Bestandtheile und beim Glühen an der Luft werden sie mit Ausnahme der Iodide der Alkalimetalle, des Wismuths und Bleis unter Abscheidung von Iod in Oxyde verwandelt; durch Wasser zerfallen einige, namentlich das Zinniodid, in unlösliches Oxyd und löslichen Iodwasserstoff; durch Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure geben sie Iod, durch Salzsäure Chlormetall und Iodwasserstoff. Einige verbinden sich auch mit den Oxyden derselben Metalle zu Oxyiodiden und andere mit Ammoniak in bestimmten Verhältnissen. Die wässerigen Lösungen der Iodmetalle geben mit Wismuthoxydsalzen einen braunen, mit Bleioxydsalzen einen pomeranzengelben, in kochender Essigsäure löslichen und daraus in goldglänzenden Blättchen krystallisirbaren, mit Kupferoxydul- und Kupferoxydsalzen und bei Zusatz von Schwefeligsäure einen schmutzig weissen, mit Quecksilberoxydulsalzen einen grüngelben, mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen, mit Silberoxydsalzen einen gelbweissen, in Ammoniak unlöslichen und dadurch leicht von den durch die Chlor- und Brommetalle erzeugten zu unterscheidenden, mit Palladiumoxydulsalzen einen schwarzen, mit Goldchlorid einen citronengelben und mit Platinchlorid einen braunen Niederschlag, der in allen Fällen ein Iodmetall ist und nicht selten von einem Ueberschuss des löslichen Iodmetalles wieder aufgelöst wird.

Fluoride oder Fluormetalle.

Die Fluormetalle finden sich, mit Ausnahme des Fluorcalciums, das an einzelnen Stellen in mächtigen Lagern und selbst vereinzelt als Gebirgsmasse vorkommt, nicht häufig und stets spärlich als Begleiter anderer Mineralkörper.

Die Affinität des Fluors zu den Metallen lässt sich zwar nicht durch den directen Versuch beweisen, da jenes noch nicht isolirt dargestellt worden, aber dass sie eine äusserst mächtige ist und in vielen Fällen die des Chlors und des Sauerstoffs übertrifft, geht eben daraus hervor, dass es sich noch nicht abscheiden liess, weil es eben im Moment seines Freiwerdens mit einem der Bestandtheile des Materials des Gefässes, dieses mag Metall, Glas oder Porzellan sein, in Verbindung tritt und diese Gefässe zerstört. Die mittelbare Bildung der Fluormetalle ist der der Chlorometalle auf mittelbare Weise analog.

Die Fluormetalle sind fest, glanzlos, leicht schmelzbar und nur wenige derselben in Wasser, manche in Fluorwasserstoffsäure, die meisten, wenn auch schwierig, in Salzsäure oder Salpetersäure löslich. Die wässerigen Lösungen geben mit Kalksalzen einen

kaum bemerkbaren, durchsichtigen und das Licht fast in gleichem Grad als die überstehende Flüssigkeit brechenden Niederschlag. Sie werden nicht durch Glühen an trockner atmosphärischer Luft oder mit Kohle zersetzt, einige geben aber durch die wasserdampfhaltige Flamme Metalloxyde und Fluorwasserstoffsäure (wie z. B. der Flusspath). Durch Chlor werden nur die Fluoride der Alkalimetalle, des Quecksilbers und Silbers, durch Schwefelsäurehydrat aber alle unter Bildung von Fluorwasserstoffsäuregas, das durch die ätzende Eigenschaft an Glas von den übrigen Wasserstoffsäuren und anderen Gasarten leicht unterscheidbar ist, und schwefelsaurem Salz zersetzt. Die Fluoride sind theils basischer, theils saurer Natur, also Fluorbasen und Fluorsäuren, die unter einander eine grosse Anzahl bekannter Fluorsalze bilden; Oxyfluoride sind unbekannt.

Hydroide oder Wasserstoffmetalle.

Wasserstoffmetalle sind, wenn die des Tellurs, Arsens und Antimons nicht in Betracht gezogen werden, noch hypothetisch.

Nitroide oder Stickstoffmetalle.

Die Stickstoffmetalle sind nur Kunsterzeugnisse und entstehen beim Leiten von Ammoniakgas über Metalloxyde bei einer nicht zu hoch gesteigerten Erhitzung, weil sie sonst wieder zersetzt werden.

Die Stickstoffmetalle sind pulverig und in den indifferenten Flüssigkeiten unauflöslich; der Zusammensetzung nach entsprechen sie meist der Formel M_3N , welche auch ihrer Entstehung entspricht, denn $3MO + NH_3 = M_3N + 3HO$. Sie zersetzen sich meist bei einer Temperatur, die etwas höher liegt, als zu ihrer Bildung erforderlich ist, unter Feuererscheinung und Explosion; einige vertragen aber auch eine starke Glühhitze und zersetzen sich nur dabei, wenn Chlor, ein Alkalihydrat oder ein leicht reducirtbares Metalloxyd vorhanden ist und zwar unter Explosion. Einige Nitroide verbinden sich mit dem Chlorid desselben Metalles, z. B. Stickstoffquecksilber, andere mit dem Cyanid desselben Metalles, z. B. Stickstofftitan, und noch andere mit Amid, z. B. Stickstoffwolfram. Durch Säuren werden sie in ein Oxydsalz und Ammoniaksalz verwandelt.

Carbonide oder Kohlenstoffmetalle.

Die Kohlenstoffmetalle sind ebenfalls nur Kunsterzeugnisse und entstehen theils unmittelbar, bei der Berührung gewisser Metalle mit Kohle in hoher Temperatur, theils mittelbar, z. B. bei der Reduction verschiedener Metalloxyde durch Kohle, und beim

Erhitzen pflanzensaurer Metallsalze, ferner und zwar nur dabei in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen beim Glühen einiger Cyanmetalle und zwar am besten von Schwefelcyanmetallen in verschlossenen Gefäßen. Sie haben meist noch Metallglanz, sind spröder als die reinen Metalle, auch leichter schmelzbar als diese, und entlassen den Kohlenstoff beim Erhitzen an der Luft als Kohlensäure, beim Lösen in Säuren aber als graphitartige Masse.

Phosphoride oder Phosphormetalle.

Auch die Phosphormetalle sind nur Kunsterzeugnisse und entstehen theils unmittelbar und dann unter Feuererscheinung bei vielen Metallen, theils mittelbar, z. B. beim Glühen phosphorsaurer Salze mit Kohle, oder der Metalloxyde in Phosphorwasserstoffgas, und beim Einleiten dieses Gases in die Lösungen einiger Metallsalze.

Die wenigen Phosphormetalle, die man ihrer Zusammensetzung nach kennt, entsprechen der Formel M_3P , womit ihre Bildung aus Oxyden durch Phosphorwasserstoff stimmt, denn $3MO + PH_3 = M_3P + 3HO$. Die Metalle mit unbestimmtem Phosphorgehalt sind zwar metallglänzend, aber härter, fester und spröder, als für sich. Die wirklichen Phosphormetalle oxydiren sich leicht an der Luft, besonders bei höherer Temperatur, und werden in basische phosphorsaure Salze verwandelt, und die Phosphoralkalimetalle und Erdalkalimetalle zersetzen sich in Wasser zu Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaurem Salz.

Arseniide oder Arsenmetalle.

Die Arsenmetalle finden sich nicht selten im Mineralreich und zwar meist unter einander oder mit Schwefel- und Antimonmetallen verbunden; künstlich werden sie den Phosphormetallen analog gebildet und zwar ist ihre unmittelbare Entstehung aus Metall und Arsen bei erhöhter Temperatur ebenfalls mit Feuererscheinung verbunden. Sie sind meist metallglänzend, aber spröder und leichter schmelzbar als die reinen Metalle, und entlassen beim Erhitzen an der Luft nicht alles Arsen. Die Arsenalkalimetalle geben bei der Berührung mit Wasser Arsenwasserstoff und arsenigsaures Kali, die übrigen werden aber nur durch verdünnte Säuren in deren Salz und Arsenwasserstoff umgesetzt.

Stibiide oder Antimonmetalle.

Die Antimonmetalle finden sich zum Theil rein, wie Antimonnickel oder Antimonsilber, zum Theil mit Schwefel- und Arsenmetallen verbunden im Mineralreich vor und lassen sich künstlich den Phosphor- und Arsenmetallen analog erzeugen; auch bei ihnen

wird durch unmittelbare Bildung aus Antimon und Metall in erhöhter Temperatur oft Feuererscheinung veranlasst. Sie sind den Arsenmetallen ähnlich, aber in der Regel noch weisser; die Antimonalkalimetalle zersetzen zwar das Wasser, aber geben dabei nur Wasserstoffgas; die übrigen sind gegen Wasser beständig und geben in Berührung mit Salzsäure Antimonwasserstoff.

Bor- und Kieselmetalle.

Verbindungen dieser Art kennt man bis jetzt nur wenige und auch diese sind nur unvollständig untersucht.

Metalllegirungen, Chalkide.

Die edlen Metalle sind die einzigen, welche in der Natur als Legirungen vorkommen, die übrigen sind nur als Kunsterzeugnisse bekannt, aber nicht selten von hoher praktischer Wichtigkeit. Die meisten Metalle können sich unter einander bei gehöriger Temperatur vereinigen. Früherhin betrachtete man diese Legirungen (das Erz der Alten [daher von *χαλκός* die obige Nebenbezeichnung] war eine Metalllegirung) als blosse Gemische; da sich aber nicht selten zwei Metalle unter Feuererscheinung verbinden, da die verbundenen Metalle specifisch schwerer oder leichter geworden sind, als durch das arithmetische Mittel ausgedrückt wird, da die Farbe der Legirung oft ganz unabhängig von den Bestandtheilen ist, da die Legirungen meist härter und leichter schmelzbar sind, da ferner Legirungen von bestimmter Form eine unveränderbare Zusammensetzung in stöchiometrischen Verhältnissen zeigen, und da endlich aus flüssigen Legirungen bei gewissen Temperaturgraden verschiedene stöchiometrisch zusammengesetzte Metallverbindungen sich ausscheiden, so ist auch hier die stöchiometrische Zusammensetzungsweise die maassgebende und wir können solche Metallgemische, die keine stöchiometrische Zusammensetzung haben, entweder als Gemenge oder als Lösungen von stöchiometrisch zusammengesetzten Legirungen mit oder in dem Ueberschuss des eines Metalls betrachten. Bei der Vermischung gewisser stöchiometrisch zusammengesetzter Legirungen entstehen mitunter solche, deren Schmelzbarkeit wiederum geringer ist; so schmilzt Bleiwismuth von der Zusammensetzung Pb_3Bi_2 ohngefähr bei 185° und Zinnwismuth von analoger Zusammensetzung (Sn_3Bi_2) ohngefähr bei 135° , das Gemische beider im stöchiometrischen Verhältniss (also Pb_3Bi_2, Sn_3Bi_2) aber schon bei etwas über 98° ; ferner giebt das feste Bleiamalgam ($PbHy$) mit dem festen Wismuthamalgam (Hy_3Bi_2) bei 20° mit einander vermischt unter einer Temperaturerniedrigung bis auf -1° herab eine flüssige

Verbindung. Es scheinen demnach auch die binären Legirungen sich in stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden.

Die Legirungen des Quecksilbers mit den übrigen Metallen werden im Besonderen Amalgame oder verquickte Metalle genannt, bei denen ebenfalls die Zusammensetzung in stöchiometrischen Verhältnissen stattfinden kann.

Die Metalle sind in Betreff ihres specifischen Gewichtes in zwei grosse Gruppen geschieden worden, nemlich in schwere Metalle, bei denen das specifische Gewicht über 5,0 liegt, und in leichte Metalle, bei denen dieses noch nicht 5,0 beträgt. Da mit dieser Gruppierung der chemische Charakter der Metalloxyde zusammenfällt, nemlich dass die Oxyde der leichten Metalle niemals wirkliche Säuren sind, während die Mehrzahl der schweren Metalle sowohl Basen wie Säuren bilden (man hat in der neuesten Zeit Metallsäuren von Eisen, Kupfer, Wismuth u. s. w. kennen lernen, von denen man früher gar keine Vermuthung hatte und es ist nicht unwahrscheinlich, dass alle schweren Metalle saure Oxydationsstufen bilden können), so müssen wir dieselbe beibehalten und die Glieder derselben nach anderen allgemeinen Eigenschaften in Unterabtheilungen zusammenstellen.

Wir bringen im Nachstehenden von den Verbindungen der Metalle nur die binären in Betracht und führen diese auch nur in ihrer chemischen Bezeichnungsweise, d. h. in den die Zusammensetzung nach Antheilen (Mischungsgewichten, Atomen) ausdrückenden Formeln an. Um nun aber die Art ihres chemischen Charakters, d. h. ihre basische, saure oder indifferente Natur zugleich mit ausdrücken zu können, erlauben wir uns, für die Metallbasen die chemische Formel umzusetzen, nemlich das Zeichen des aciden Bestandtheils, des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w., Chlors u. s. w., und Fluors voranzusetzen, für die Säuren aber die gewöhnliche Formel, bei der der acide Bestandtheil hinter dem Metallzeichen steht, beizubehalten. Diejenigen binären Verbindungen, an denen der basische oder der saure Charakter unbestimmt ist, werden durch Vorsetzung eines Fragezeichens hervorgehoben, aber ihr muthmaasslicher Charakter durch die Art der Formel ausgedrückt. Diejenigen Oxyde, welche in dem einen Fall saurer, im anderen Fall basischer Natur sein können, werden durch beide Formeln bezeichnet und endlich diejenigen Verbindungen, die bestimmt von indifferenter Beschaffenheit sind, durch Vorsetzung des Nullzeichens charakterisirt. Endlich ein Fragezeichen hinter der Formel soll ausdrücken, dass das Bestehen einer derartigen Verbindung zweifelhaft oder die Richtigkeit der Formel fraglich ist. Wir hätten uns

eben so gut zur Charakterisirung der basischen, sauren und indifferenten, d. h. ohne Zersetzung nicht zur weiteren chemischen Thätigkeit geeigneten Verbindungen durch die elektrochemische Theorie leiten lassen und für erstere die positive (+), für die zweiten die negative (—) Polarität, für die dritten aber als chemische Indifferenz eine Null als Bezeichnung benutzen können, standen aber hiervon desshalb ab, weil sie leicht zu Druckfehlern und desshalb zu Irrthümern Veranlassung giebt. Nach unserer Bezeichnungsweise, drückt z. B. OFe und O_3Fe_2 die beiden basischen Eisenoxyde, FeO_3 aber die Eisensäure, OFe_4 das indifferente Eisensuboxydul, $ClSn$ das basische Zinnchlorür, d. h. die Chlorobase, $SnCl_2$ das saure Zinnchlorid, d. h. die Chlorosäure des Zinns, SnO_2 das Zinnoxid als Säure, O_2Sn aber als Base aus.

I. Die schweren Metalle.

Das specifische Gewicht der hierher gehörenden Metalle (Aridium, Blei, Chrom, Eisen, Gold, Iridium, Kadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Pelopium, Platin, Quecksilber, Rhodium, Ruthenium, Silber, Tantal, Titan, Uran, Vanadin, Wismuth, Wolfram, Zink und Zinn) liegt über 5,0 für die ermittelten Fälle.

A. Elektronegative Metalle.

Die Metalle dieser Abtheilung bilden mit dem Sauerstoff insbesondere und zum Theil sehr mächtige Säuren, obgleich sie auch basische Oxyde, aber doch von nur unbedeutender chemischer Affinität bilden können. Hierher gehören von dem mächtigsten elektronegativen Metall abwärts das Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Tantal, Niobium, Pelopium, Titan und Zinn. Sie sind mit Ausnahme des letzten spröde und strengflüssig, zersetzen das Wasser nur bei der Rothglühhitze, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung von Säuren. Ihre niederen Oxyde sind nur schwache Basen oder von indifferenter Beschaffenheit, die höheren aber Säuren, die gewöhnlich in Wasser unlöslich und dann ohne Reaction auf Pflanzenfarben, alle aber feuerbeständig sind.

Chrom.

$Cr = 26,5$ oder $331,25$.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

O_2Cr , $? ClCr$, $o Cr_2P$.
 O_3Cr_2 und Cr_2O_3 , $? S_3Cr_2$, $? Cr_2Cl_3$, $? Cr_2Br_3 (I_3)$, Cr_2F_3 ,
 CrO_3 , CrS_3 , $CrCl_3$, CrF_3 ,
 $Cr_2O_7 ?$

Dübereiner, Chemische Schule der Pharmacie.

Vanadin.

V = 68,50 oder 856,25.

Verbindungen.

o OV, o VP?
 VO₂ und O₂V, VS₂, ? Cl₂V, ? Br₂V, ? I₂V, VF₂,
 VO₃ und O₃V, VS₃, VCl₃, VF₃,

Das Vanadin ist ein sehr seltenes Metall; es findet sich in einigen Eisenerzen und als Vanadsäure (VO₃) im Rothbleierz von Ximapan und im Vanadinit. Es ist spröde, pulverig, silberweiss, unsmelzbar und ein guter Leiter der Elektrizität, entzündet sich an der Luft beim gelinden Glühen und wird von Salpetersäure mit blauer Farbe gelöst, aber nicht von Schwefelsäure, Salzsäure und Flussspathsäure angegriffen, auch nicht von schmelzenden Alkalien oxydirt; die Vanadsäure kann durch desoxydirende Substanzen zu Vanadigsäure und dem indifferenten Oxyd reducirt werden, aber auch in eine Uebervanadsäure (VO₄?) verwandelt werden.

Molybdän.

Mo = 48,0 oder 600,0.

Verbindungen.

OMo, ? ClMo, ? IMo, ? FMo, PMo?
 O₂Mo, ? S₂Mo, ? Cl₂Mo, ? F₂Mo,
 MoO₃ und O₃Mo, MoS₃, MoCl₃?, MoF₃,
 MoS₄,

Das Molybdän findet sich geschwefelt als sog. Wasserblei oder Molybdänglanz und als Säure im Gelbbleierz, ist oxydirt silberweiss, stark metallglänzend, hart, spröde, doch in kleinere Stücke zerdrückbar, von 8,62 spec. Gewicht und strengflüssig; es oxydirt sich beim Glühen an der Luft und bei der Einwirkung starker Säuren, löst sich jedoch nicht in Salzsäure und Flusssäure. Die Molybdänsäure findet sich auch natürlich als Molybdänocker und giebt, mit Natron verbunden, durch Glühen mit Salmiak das Molybdänoxyd und, mit Ammoniak verbunden, in Berührung mit Zink und Salzsäure das Molybdänoxydul. Molybdänsäure giebt mit Molybdänoxyd ein wahres Sauerstoffsalz.

Wolfram.

W = 92,0 oder 1150,0

Verbindungen.

O₂W und WO₂, ? S₂W, ? Cl₂W, ? Br₂W, o PW₄
 WO₃, WS₃, WCl₃, WBr₃, WF₃,
 W₃N, { W₃N + W(H₃N).
 W H₂N, }

Das Wolfram findet sich nur als Säure und zwar mit Eisen- und Manganoxydul im Wolframerz, mit Kalk im Tungstein oder Scheelit und mit Bleioxyd im Scheelbleispath; es ist pulverig und stahlgrau, im geschmolzenen Zustand eisenglänzend und von 17,6 spec. Gewicht, äusserst hart und kaum feilbar, ritzt Quarz und Rubin, ist jedoch selbst spröde, äusserst strengflüssig und von krystallinischem Bruch und verglimmt beim Glühen an der Luft (spielt in der neuesten Zeit eine wichtige Rolle, nemlich zur Fabrikation des Wolframstahls). Die Molybdänsäure findet sich nur sehr selten rein im Mineralreich und giebt durch Glühen des Kalisalzes mit Salmiak das Wolframoxyd, das mit Wolframsäure ein wahres Sauerstoffsalz und dieses mit wolframsaurem Natron ein Doppelsalz bildet.

Ilmenium = Il.

In den Yttrilmenit will Hermann das saure Oxyd eines besonderen Metalles aufgefunden haben und benannte es Ilmen-säure, von der H. Rose aber erklärt, dass sie wolframhaltige Niobsäure sei, wogegen der Entdecker bemerkte, dass letzterer ein anderes Mineral in Arbeit gehabt habe.

Tantalmetalle.

In den im Allgemeinen seltenen Fossilien, welche Tantalite benannt werden, fand man fürerst das Tantal auf und betrachtete es als das gemeinschaftliche Metall dieser Fossilien, bis man beobachtete, dass das Metall in den finnländischen Tantaliten, jetzt das eigentliche Tantal, verschieden sei von der metallischen Grundlage der bairischen Tantalite, in denen man zwei besondere Metalle, das Niobium und Pelopium, nachwies. In ihrem chemischen Verhalten und dem Charakter der Verbindungen haben jedoch diese Metalle viel Analogie, wesshalb ihre bekannten Verbindungen sogleich neben einander angeführt werden.

Pelopium.	Niobium.	Tantal
Pe = ?	Nb = ?	Ta = ?
Verbindungen.		
PeO ₂ ?,	NbO ₂ ?;	
PeO ₃ und O ₃ Pe, PeCl ₃ ,	NbO ₃ und O ₃ Nb, NbCl ₃ ;	
? TaO ₂ ,		
TaO ₃ und O ₃ Ta, TaS ₃ , TaCl ₃ , TaF ₃ .		

Das Pelopium kennt man bis jetzt nur als schwarzes Pulver und von seinen Verbindungen auch nur eine Oxydationsstufe, die

Pelopsäure, welche weiss ist und durch Erhitzen in Wasserstoffgas etwas geschwärzt wird, und das gelbe flüchtige Chlorid.

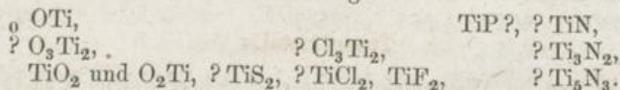
Das Niobium ist schwarz, pulverförmig, verbrennt an der Luft unter starker Erglühung und ist nur in einem Gemenge von Flusssäure mit Salpetersäure löslich; sein bekanntes Oxyd, die Niobsäure, ist weiss und wird beim Erhitzen in Wasserstoffgas mehr geschwärzt als die Pelopsäure; das Chlorid ist weiss, unschmelzbar und wenig flüchtig.

Das Tantal ist pulverig, schwarz, unter dem Polirstahl glänzend stahlgrau und unschmelzbar; an der Luft erhitzt verglimmt es und ist nur in einem Gemisch von Flusssäure mit Salpetersäure löslich. Die Tantalsäure ist weiss und bleibt es auch beim Erhitzen in Wasserstoffgas, die Tantaligsäure hingegen ist dunkelgrau und ritzt Stahl. Tantalchlorid ist gelb, leicht schmelzbar und flüchtig.

Titan.

Ti = 25,25 oder 315,625.

Verbindungen.

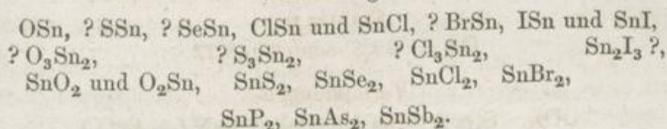


Das Titan findet sich als Säure im Rutil, Brookit und Anatas und die Säure mit Kalk und Eisenoxyd verbunden als Titanit, Polymignit, Pyrochlor, Ilmenit, Menakit, Isarin, Titaneisen, Perowskit, Greenovit, Mosandrit, Euxenit, Aeschinit und Oerstedtit und als Fluorid im Warwickit. Es ist dunkelgrau, pulverig, nicht krystallinisch, verbrennt an der Luft oder in Chlorgas erhitzt mit blendender Lichtentwicklung, mit Mennige erhitzt unter explosiver Feuererscheinung, zersetzt Wasser beim Kochen und ist in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich. Die Titansäure bildet zwei Modificationen. Die schönen, stark metallglänzenden, rothen Würfel, welche sich in Hohöfen bilden, wo Titan-haltige Eisenerze ausgeschmolzen werden, sind nicht, wie man früher glaubte, reines Titan, sondern eine höchst merkwürdige Verbindung von Titan-cyanür mit einem besonderen Titanitroid (nemlich $\text{TiCy} + 3 \text{Ti}_5\text{N}$) und lassen sich auch künstlich erzeugen.

Zinn.

Sn = 59,0 oder 737,50.
(vergl. zweite Abth.)

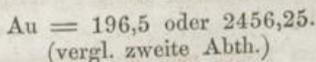
Verbindungen.



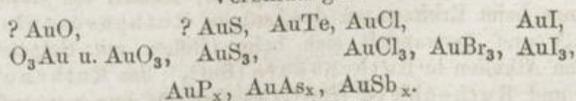
B. Edle Metalle.

Die Metalle dieser Abtheilung sind von ihrem am meisten elektronegativen Glied abwärts das Gold, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium, Silber und Quecksilber. Ihr spec. Gewicht liegt über 10,0; sie sind meist stark metallglänzend und von grosser Zähigkeit und alle, mit Ausnahme des schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und flüchtigen Quecksilbers, strengflüssig und feuerbeständig. Sie finden sich niemals oxydirt (wohl Iridium und Osmium mit Chrom- und Eisenoxyd verbunden), sondern stets für sich oder unter einander oder mit Schwefel, Selen und Tellur, Arsen und Antimon und deren Verbindungen mit anderen Elementen, einige (Silber und Quecksilber) auch mit Chlor (Brom und Iod) verbunden. Die edlen Metalle, mit Ausnahme von Osmium und Quecksilber, werden beim Erhitzen mit Sauerstoff nicht verändert und lassen sich mit demselben nur mittelbar verbinden. Die Oxyde werden meist durch die Hitze wieder zersetzt und sind von nur schwach basischer, mehr saurer Beschaffenheit und einige derselben wirkliche Metallsäuren. Sämmtliche edle Metalle werden aus ihren Lösungen durch die elektropositiven Metalle, Oxydulsalze, unvollkommene Säuren und einige organische Verbindungen abgeschieden. (Das Nickel, welches sich gegen Sauerstoff wie das Quecksilber verhält, d. h. bei einer gewissen Temperaturerhöhung an der Luft in Oxyd verwandelt, dieses aber bei stärkerer Erhitzung in seine Bestandtheile zersetzt wird, zeigt doch in anderer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit Kobalt und Kupfer, so dass es diesen anzureihen ist.)

Gold.



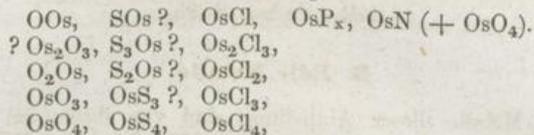
Verbindungen.



Osmium.

Os = 99,5 oder 1243,75.

Verbindungen.

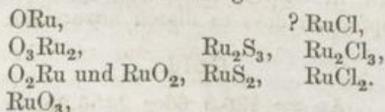


Das Osmium findet sich mit Iridium entweder legirt oder beide Metalle sind, wie im Irit, oxydirt und mit Eisen- und Chromoxyd verbunden. Das gediegene Iridosmium, so wie die oxydirte Verbindung finden sich stets mit den Platinerzen. Es ist entweder compact und dann bläulich weiss und weniger glänzend als Platin, oder porös und pulverig, von 10,0 spec. Gewicht, im Ofenfeuer unschmelzbar und feuerbeständig, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und ist nur, wenn es schwach geglüht wurde, in Salpetersäure löslich, bleibt aber ausserdem in allen Säuren unveränderlich. Beim Verbrennen oder durch Einwirkung der Salpetersäure unter dem angegebenen Umstand entsteht sogleich die höchste Oxydationsstufe, die Osmiumsäure, aus der durch partielle Desoxydation Osmigsäure (OsO_3) und das Osmiums sesquioxydul (Os_2O_3), das Osmiumoxydul und Osmiumoxyd (OsO und OsO_2) aber nur bei der Zersetzung der Verbindungen der entsprechenden Chloride mit Chlorkalium durch Aetzkali erzeugt werden.

Ruthenium.

Ru = 52,0 oder 650,0.

Verbindungen.



Das Ruthenium findet sich im Iridosmium des Platinerzes und ist schwarz- oder weissgrau, porös, leichter als Iridium; es verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Ruthens sesquioxydul (O_3Ru_2) und verwandelt sich beim Glühen mit Salpeter oder ätzenden Alkalien in Ruthensäure (RuO_3); das Ruthenoxydul (ORu) und Ruthenoxyd (RuO_2) werden aus dem entsprechenden Chlorür oder Sulphid durch Aetzkali dargestellt.

Rhodium.

Rh = 52,25 oder 653,125.

Verbindungen.

ORh, ? SRh, ? ClRh, o RhAs_x.
 O₃Rh₂ und Rh₂O₃, ? S₃Rh₂, † Rh₂Cl₃,

Das Rhodium ist ein Bestandtheil der Platinerze und vor dem Knallgasgebläse geschmolzen silberweiss, metallglänzend, spröde und von 11,0 spec. Gewicht; nur als feines Pulver wird es beim Erhitzen an der Luft oxydirt, wird für sich durch keine Säure angegriffen, in der Legirung mit Platin aber durch Königswasser gelöst und auch für sich durch Schmelzen mit reinen, salpetersauren und sauren schwefelsauren Alkalien oxydirt. Seine Oxyde, so wie die Chloride, bilden mehrere intermediäre Verbindungen.

Iridium.

Ir = 98,75 oder 1234,375.

Verbindungen.

OIr, IrS, IrCl, o IrC₂, o IrP_x.
 O₃Ir₂, Ir₂S₃, Ir₂Cl₃,
 O₂Ir, IrS₂, IrCl₂, IrI₂,
 IrO₃, IrS₃, IrCl₃,

Das Iridium findet sich mit Osmium (und Ruthenium) in den verschiedenen Arten des Iridosmiums, auch für sich fast rein, oxydirt im Irit und mit Platin, Rhodium, Palladium und einigen anderen Metallen im Platinerz. Das gediegen vorkommende Metall ist dimorph, bildet nemlich entweder reguläre Oktaëder oder Rhomboëder, und ist von 21,83 spec. Gewicht; das künstlich geschiedene hingegen ist grau, pulverig, von 15,86 spec. Gewicht und nicht im Knallgasgebläse, wohl aber vor dem Deflagrator schmelzbar, wo es dann weiss und glänzend erscheint und ein spec. Gewicht von 18,68 zeigt. Für sich ist es in allen Säuren nicht und mit Platin legirt nur etwas in Königswasser löslich; durch Glühen mit ätzenden und salpetersauren Alkalien wird es in Iridsesquioxydul (O₃Ir₂) und mit Kochsalz und Chlor in Iridsesquichlorür (Ir₂Cl₃) verwandelt; aus letzterem lassen sich die übrigen Chloride und aus diesen die entsprechenden Oxyde darstellen.

Platin.

Pt = 98,5 oder 1231,25.
 (vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OPt und PtO, ?PtS, ?PtSe, ?PtCl, ?PtBr, ?PtI, PtF₂
 O₂Pt und PtO₂, PtS₂, PtSe₂, PtCl₂, PtBr₂, PtI₂,
 o Pt₃N, o PtC₂, PtB_x, und PtSi_x,
 ?PtAs und PtSb_x.

Palladium.

Pd = 53,25 oder 665,675.

Verbindungen.

o OPd₂ o PdC, o PdP_x,
 ?PdAs_x u. ?PdSb_x.
 OPd PdCl, PdBr, PdI,
 O₂Pd u. PdO₂, ?PdS₂, ?PdSe, PdCl₂,

Das Palladium findet sich für sich und ziemlich rein in Platin-
 erzen, von denen es auch ein integrierender Bestandtheil ist; ferner
 mit Gold und mit Gold und Silber, ist rücksichtlich der Farbe
 und der Geschmeidigkeit dem Silber sehr ähnlich (das natürliche
 ist dimorph), geschmolzen von 11,3, gewalzt aber von 11,8 spec.
 Gewicht und äusserst strengflüssig, aber schweisbar. Beim Er-
 hitzen an der Luft läuft es an, wird aber in der Weissglühhitze
 wieder blank, und verbrennt im Knallgasgebläse unter lebhaftem
 rothem Funkensprühen zu Palladiumoxydul (OPd); das Metall
 löst sich in kalter Salpetersäure und Salpetersalzsäure, auch langsam
 in erhitzter Schwefelsäure, und wird beim Schmelzen mit Kali
 oder Salpeter oxydirt. Das Palladiumoxyd (O₂Pd) wird
 durch Zersetzung des Chlorides und dieses durch Zersetzung des
 Sulphides, letzteres aber durch Glühen des Metalles mit Schwefel
 gewonnen.

Silber.

Ag = 108,0 oder 1350,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

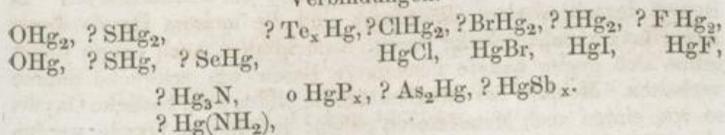
OAg₂, ?ClAg₂,
 OAg, SAg, SeAg, TeAg, AgCl, AgBr, AgI, ?AgC, ?AgP?,
 o O₂Ag, AgSe₂, ?AgC₂, ?AgP₂?,
 ?Ag₂As?, ?Ag_(4 u. 6)Sb, ?AgSi?

Quecksilber.

Hg = 100,0 oder 1250,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.



C. Uedle Schwermetalle.

Als unedle Metalle werden das Aridium, Blei, Eisen, Kadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Uran und Wismuth betrachtet, deren spec. Gewicht zwischen 6,0 und 12,0 liegt. Sie sind (Aridium?) ausgezeichnet metallglänzend, lassen sich in Betracht ihrer Schmelzbarkeit in leicht schmelzbare Schwermetalle, wohin Zink, Kadmium, Blei und Wismuth gehören, die auch sämmtlich bei stärkerer Erhitzung flüchtig sind, und in schwer schmelzbare Schwermetalle, wohin Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Uran gehören, eintheilen; unter den letzteren finden sich die einzigen Metalle, denen Magnetismus ertheilt werden kann und die man als magnetische Metalle zu einer Gruppe vereinigen könnte (nemlich das Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan), wenn sie sonst in chemischer Beziehung Analogien zeigen würden; diese finden aber nur zwischen Kobalt und Nickel statt, obgleich diese nebst den von Eisen und Mangan in ihren basischen Oxydulen Isomorphie zeigen, aber dieselbe auch mit dem Zinkoxyd und Kupferoxyd und selbst der Magnesia theilen. Es ist überhaupt schwierig, die unedlen Metalle zu Folge eines gleichen chemischen Verhaltens zu gruppieren, da sie, wenn auch ihre Verbindungen in einer Weise Aehnlichkeiten haben, doch in anderer bedeutende Abweichungen zeigen und dieser zu Folge anders gruppirt werden müssten.

Die unedlen Metalle werden sämmtlich beim Erhitzen an der Luft oxydirt und mehrere verbrennen dabei, andere beim Erhitzen in Sauerstoffgas mit starker Lichtentwicklung; das Wasser zersetzen sie aber nur bei hoher Temperatur oder unter Mitwirkung von Säuren. Durch Salpetersäure werden sie sämmtlich oxydirt und aufgelöst. Die Oxyde der unedlen Metalle sind meist farbig, doch ihre Hydrate dagegen heller oder selbst weiss; durch Glühen verlieren nur einige der höheren Oxydationsstufen einen Theil des Sauerstoffs (nur Nickel entlässt denselben gänzlich und kann desshalb als Uebergangsglied von den edlen zu den unedlen Metallen betrachtet werden); alle Oxyde werden durch Erhitzen mit Wasserstoff oder Kohle vollständig desoxydirt. Die Oxyde sind sämmtlich in Wasser unlöslich und desshalb (mit

Ausnahme des Bleioxydes) ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In Betreff des chemischen Charakters sind die meisten Oxyde dieser Abtheilung ziemlich starke Basen, doch können auch einige dieser selbst sich gegen andere mächtigere Basen wie schwache Säuren verhalten. Mehrere der unedlen Metalle bilden zwei basische Oxyde, so wie einige auch Metallsäuren geben; indifferente Oxyde werden ebenfalls von mehreren unedlen Metallen gebildet.

Nickel.

Ni = 29,5 oder 368,75.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o ONi₂, SNi₂, NiN?, o NiC_x,
 ONi u. NiO, NiS, ? ClNi, ? BrNi, ? INi, ? FNi,
 o O₃Ni₂, o NiS₂,

o NiP_x, NiAs, (Ni (4, 3 u. 2) As), ? Ni₂Sb und NiSb.

Kobalt.

Co = 29,5 oder 368,75.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen:

OCo u. CoO, ? SCo, ? SeCo?, ? ClCo, ? BrCo, ? ICo, o Co₃P,
 o O₃Co₂, ? S₃Co₂, ? Cl₃Co₂,
 CoO₃?, o CoS₂,
 ? AsCo, CoSb_x,
 ? As₃Co₂.

Kupfer.

Cu = 31,75 oder 396,875.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OCu₂, ? SCu₂, ? SeCu₂, ? CuTe, Cu₂Cl, Cu₂Br, Cu₂I,
 OCu u. CuO, ? SCu, ? SeCu, CuCl_x, CuBr, CuI?,
 o CuO₂, ? CuS₂,
 CuO₃, ? CuS₃ (4),

? Cu₂F, ? Cu₆N, CuC_x, ? PCu₂ (3 u. 6),
 ? CuF,

o AsCu₄ (5 u. 8), CuSb_x.

Zink und Kadmium.

Zn = 32,75 oder 409,375 und Cd = 56,0 oder 700,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OZn_2 u. o O_2Zn ; OZn u. ZnO , ? SZn , ? $SeZn$, ? $TeZn$, $ZnCl$,
o OCd_2 , OCd ? SCd , ? $ClCd$,
 $ZnBr$, ZnI , ZnF , ZnN ?, o ZnC_x , o Zn_3P , ? $ZnAs_x$ u. ? $ZnSb_x$.
? $BrCd$, ? ICd , ? FCd , CdN_x ?, Cd_xP ?

Blei.

Pb = 103,5 oder 1293,75.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OPb_2 , o O_4Pb_3 , o SPb_2 (u. 4),
 OPb u. PbO , ? SPb , ? $SePb$, ? $TePb$, ? $ClPb$, $PbBr$,
 PbO_2 , ? PbS_5 ,
 PbI , ? FPb , o PPb_2 (u. 3), ? $PbAs$, ? $SbPb_2$ (u. 4), o Pb_xSi .

Wismuth.

Bi = 107,0 oder 1337,50.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OBi_2 , o O_2Bi , ? SBi ,
 O_3Bi_2 , ? S_3Bi_2 , ? Se_3Bi_2 , ? Te_3Bi_2 , ? Cl_3Bi_2 , ? Br_3Bi_2 ,
 Bi_2O_5 ,
? I_3Bi_2 , ? F_3Bi_2 ,
 Bi_xP , Bi_xAs , Bi_xSb .

Uran.

U = 60,0 oder 750,0.

Verbindungen.

o O_3U_4 , ? Cl_3U_4 ,
 OU u. UO , ? SU , ? ClU , ? BrU , ? IU ,
 O_3U_2 u. U_2O_3 , ? Cl_3U_2 , ? U_2F_3 .

Das Uran findet sich selten und nur oxydirt im Uranocker (U_2O_3) und in der Pechblende oder dem Uranpecherz (U_3O_4 oder $UO + U_2O_3$), auch mit einigen Säuren verbunden. Es stellt ein schwarzes Pulver oder zusammen geschweisste, silberglänzende,

feilbare und anscheinend etwas ductile Fäden und Blätter dar, verbrennt an der Luft erhitzt unter lebhaftem Glanz zu Uranoxyd-oxydul und wird vom Wasser nur unter Mitwirkung von Säuren in Uranoxydul (UO) verwandelt, das als dauernd schwarze Farbe bei der Porzellanmalerei verwendet wird.

Eisen.

Fe = 28,0 oder 350,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OFe_4 , o SFe_2 (u. 8),
 OFe , $? SFe$, $? SeFe$, $? TeFe$, $? ClFe$,
 O_3Fe_2 u. Fe_2O_3 , $? Fe_2S_3$, $? Se_3Fe_2$, $? Fe_2Cl_3$,
 FeO_3 , $? FeS_2$, FeS_3 ,
 $? BrFe$, $? IFe$, FeF , $? Fe_4C$, $? Fe_4(u. 2)P$, $? Fe_4$ (oder 5) N ,
 $? Fe_2Br_3$, $? Fe_2I_3$, Fe_2F_3 , $? FeC$, $? FeAs$, $FeSb_x$,
 $? FeC_2$, $FeSi_x$.

Aridium.

Ad ?

Die Existenz dieses von Ullgren in einem schwedischen Chromeisenstein aufgefundenen zwischen dem Eisen und Cerer eingereihten Metalles ist nach Bahr problematisch.

Mangan.

Mn = 27,5 oder 343,75.

(vergl. zweite Abth.)

OMn , $? SMn$, $? SeMn$, $? ClMn$, $? BrMn$, $? IMn$,
 O_3Mn_2 u. Mn_2O_3 , $? Cl_3Mn_2$, $? I_3Mn_2$,
 o MnO_2 ,
 MnO_3 u. Mn_2O_7 , $? Mn_2Cl_7$,
 MnF , MnP ?, Mn_3As .
 $? Mn_2F_3$,
 Mn_2F_7 ,

II. Die leichten Metalle.

Das spec. Gewicht der hierher gehörenden Metalle (Aluminium, Baryum, Beryllium, Calcium, Cerer, Didym, Erbium, Kalium, Lanthan, Lithium, Magnesium, Natrium, Norium, Strontium, Ter-

bium, Thorium, Yttrium und Zirkonium, nebst dem zusammengesetzten Ammonium) liegt unter 5,0. Nach dem Verhalten der Oxyde der Leichtmetalle gegen Wasser lassen sich dieselben in zwei Reihen gruppieren, nemlich in Leichtmetalle mit unlöslichen Oxyden und in solche mit löslichen Oxyden. In den Oxyden ist (mit Ausnahme der Superoxyde) der basische Charakter streng ausgedrückt, wenn auch einige der basischen Oxyde mitunter die Rolle einer Säure spielen können.

A) Leichtmetalle mit in Wasser unlöslichen Oxyden.

Erdmetalle.

Die Metalle dieser Reihe sind theils geschmolzen und metallglänzend, theils pulverförmig und nehmen auch dann unter dem Polirstahl nur wenig Glanz an, zum Theil leicht, zum Theil schwer brennbar und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oder unter Mitwirkung von Säuren. Die hierher gehörenden Metalle sind das Aluminium, Beryllium, Cerer, Didym, Erbium, Lanthan, Norium, Terbium, Thorium und Zirkonium. Die Oxyde derselben sind erdarter Beschaffenheit, wesshalb sie auch im Allgemeinen Erden und ihre metallischen Grundlagen Erdmetalle genannt werden, und mit Ausnahme des Didym und Cereroxydes und der Erbinerde weiss. Nach dem gemeinschaftlichen Charakter dieser Oxyde zerfallen die Erdmetalle in drei Unterabtheilungen, nemlich in Metalle mit den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden, in solche mit thonartigen Erden und in solche mit Erden im engeren Sinn.

1) Leichtmetalle mit den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden.

Als solche sind das Cerer, Didym und Lanthan zu betrachten, die sich besonders noch dadurch charakterisiren, dass sie im oxydirten Zustand stets mit einander vorkommen (im Cerit). Das Cerer bildet noch zwei bestimmte basische Oxyde, von denen das niedrigere analog dem Mangan und Eisenoxydul schon durch den Zutritt der Luft in das höhere übergeht, und macht demnach das Uebergangsglied von den schweren zu den leichten Metallen. Das Didym und Lanthan bilden nur ein, ersteres aber ein farbiges basisches Oxyd.

Cerer.

Ce = 47,25 oder 590,625.

Verbindungen.

OCe, ? SCe, ? SeCe, ? ClCe, ? BrCe, ? ICe, ? FCe, Ce_xP,
O₃Ce₂ u. Ce₂O₃, S₃Ce₂, ? Cl₃Ce₂, Ce₂F₃.

Das Cerer findet sich mit Lanthan und Didym im Cerit oxydirt, ferner im Gadolinit und Orthit und als ein Oxyfluorid (Ce_2F_3 , Ce_2O_3 , 3 HO) im Fluorcerium, und mit Fluorcalcium und Fluoryttrium im Ytrococerit; es ist chocoladenbraun und pulverig, unter dem Polirstahl nur wenig glänzend und stahlgrau, luftbeständig, verbrennt beim gelinden Erhitzen an der Luft und wird nicht von kaltem, wohl aber von kochendem Wasser und von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung oxydirt.

Didym und Lanthan.

Di = 49,5 oder 618,75 und La = 47,0 oder 587,5.

Verbindungen.

ODi,

OLa, ? CILa, ? SLa.

Das Didym ist jetzt nur als Oxyd bekannt. Das Lanthan ist dunkel bleifarben, metallglänzend und weich, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und durch Wasser oxydirt und verglimmt beim Erhitzen an der Luft zunderartig.

2) Leichtmetalle mit thonähnlichen Erden.

Als solche sind neben dem Repräsentanten dieser Gruppe, dem Aluminium, das Beryllium und Zirkonium nebst dem mit letzterem vorkommenden noch ziemlich unbekanntem Norium zu betrachten. Die Oxyde dieser Metalle (Norium?) sind der Formel Me_2O_3 entsprechend zusammengesetzt und können als schwache Säuren auftreten; sie lassen sich auch recht passend von den übrigen Erden als edle Erden unterscheiden und ihre metallischen Grundlagen als edle Erdmetalle betrachten, denn aus jenen bestehen sehr geschätzte Edelsteine, wie aus der Thonerde der Rubin und Saphir, aus Beryllerde die Berylle und Smaragde, aus Zirkonerde die Hyacinthe und Zirkone.

Aluminium.

Al = 13,75 oder 163,875.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

O_3Al_2 u. Al_2O_3 , ? Al_2S_3 ?, ? Al_2Se_3 ?, Al_2Cl_3 , ? Al_2Br_3 , Al_2F_3 , Al_xP .

Beryllium und Zirkonium.

Be = 7,0 oder 87,5 und Zr = 33,5 oder 418,75.

Verbindungen.

O_3Be_2 u. Be_2O_3 , Br_2S_3 ?, Be_2Se_3 ?, ? Cl_3Be_2 ?, ? Br_3Be_2 ?, ? I_3Be_2 ?, Be_2F_3 , Be_xP .
 O_3Zr_2 u. Zr_2O_3 , Zr_2S_3 ?, ? Cl_3Zr_2 ?, ? Br_3Zr_2 , Zr_2F_3 .

Das Beryllium, auch Glycium benannt, weil die Salze einen süßlichen Geschmack haben, findet sich oxydirt im Beryll, Smaragd, Chrysoberyll, Helvin und Phenakit mit kieselsaurer Thonerde oder Manganoxydul und Eisenoxyd; es ist dunkelgrau, beim starken Druck metallglänzend, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, verbrennt beim Glühen mit glänzender Lichtentwicklung zu Beryllerde und wird durch Säuren und Alkalien unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Das Zirkonium findet sich oxydirt in dem Zirkon oder Hyacinth, im Eudialyt und Oerstedtit; es ist schwarz, kohleähnlich, unter dem Polirstahl eisengrau und von dunklem Metallglanz; es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft oder in Wasser, verbrennt aber noch vor dem Glühen ruhig mit starkem Glanz zu Zirkonerde, und wird von Säuren und Alkalien gelöst.

In den norwegischen Zirkonen findet sich neben der Zirkonerde auch das Oxyd des Noriums, die Norerde.

3) Leichtmetalle der eigentlichen Erden.

Die Metalle dieser Art sind das Thorium und Yttrium, neben welchem noch zwei analoge, das Erbium und Terbium, aufgefunden worden sind. Die Oxyde dieser Metalle haben als Hydrate die Eigenschaft, ohne in Wasser auflöslich zu sein, stark alkalisch zu reagiren.

Thorium und Yttrium.

Th = 59,5 oder 743,75 und Y = 32,25 oder 403,125.

Verbindungen.

OTh, ?STh, ?CTh, ?BrTh, ?FTh, Th_xP.
OY, ?SY, ?SeY, YCl, ?YBr, ?YI, YF, Y_xP.

Das Thorium findet sich oxydirt und mit Kieselsäure verbunden im Thorit, Pyrochlor und Monazit; es ist dunkelbleigrau, pulverig, unter dem Polirstahl nur wenig metallglänzend, wird nicht von Wasser verändert, verbrennt noch vor beginnendem Glühen an der Luft mit lebhaftem Licht zu Thorerde und wird wohl von Säuren, aber nicht von Alkalien oxydirt.

Das Yttrium findet sich oxydirt im Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, Polymignit, Yttrotantalit, Euxenit und Fergusonit, mit Fluor verbunden im Yttrocerit. Seine frühere Beschreibung ist wohl nicht mehr maassgebend, da es mit Terbium und Erbium verbunden war; dieses Gemenge wird als schuppig, eisengrau, von dunklerem Metallglanz als Aluminium, unveränderlich an der Luft und im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Licht brennbar

und in verdünnten Säuren und feuerbeständigen Alkalien unter Wasserstoffentwicklung oxydirbar beschrieben; die Yttererde ist weiss und die Oxyde des Terbioms und Erbiums, die einzigen bis jetzt bekannten Verbindungen, entweder weiss, wie die Terbinerde (OTb) oder dunkelgelb, wie die Erbinerde (OE).

B. Leichtmetalle mit in Wasser löslichen Oxyden.

Hierher gehören ausser dem Uebergangsglied von den Erdmetallen, dem Magnesium, noch Baryum, Calcium, Kalium, Lithium, Natrium und Strontium, so wie das zusammengesetzte Ammonium. Sie sind sämmtlich metallglänzend, silberweiss bis grauweiss, mit Ausnahme des zinnharten Magnesiums weich und nur in der Kälte spröde und hart, zersetzen sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochpunkt das Wasser und verbrennen leicht an der Luft zu Oxyden, die sich in Superoxyde verwandeln lassen. Sie lassen sich mit Ausnahme des Magnesiums in zwei Gruppen scheiden, nemlich in Alkalimetalle und Erdalkalimetalle.

Magnesium.

Mg = 12,0 oder 150,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OMg, ? SMg, ? SeMg, ? ClMg, ? MgBr, ? IMg, ? FMg.

1) Erdalkalimetalle.

Baryum,

Strontium

Ba = 68,5 oder 856,25; Sr = 43,75 oder 546,875

und Calcium

und Ca = 20,0 oder 250,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OBa u. o O₂Ba, ClBa, BrBa, IBa, FBa, ? PBa;

OSr u. o O₂Sr, ClSr, BrSr, ISr, FSR, ? PSr;

OCa u. o O₂Ca, ClCa, BrCa, ICa, FCa, ? PCa.

Schwefel- und Selenverbindungen:

SBa, ? S₃Ba, ? S₅Ba; SeBa;

SSr, ? S₃Sr; SeSr;

SCa, ? S₂Ca, ? S₅Ca; SeCa, ? Se₂Ca, Se₃Ca.

Die Oxyde dieser drei Metalle heissen wegen ihrer stark basischen Natur und erdigen Beschaffenheit die alkalischen Erden oder Erdalkalien und desshalb die Metalle selbst auch

die Erdalkalimetalle. Bei denselben zeigt sich in Bezug auf das Sättigungsverhältniss und die Affinitätsintensität wieder dieselbe Erscheinung, wie bei den dreigliedrigen Gruppen der Nichtmetalle, dass nemlich das Mischungsgewicht der beiden äussersten Factoren zusammen addirt und durch 2 dividirt das Mischungsgewicht des mittelsten Gliedes ergibt und dass dieses auch in der Intensität seiner Affinität zu anderen Elementen zwischen den beiden äussersten Factoren liegt, dass aber die Intensität der Affinität zur Sättigungscapacität nicht wie bei den Salz- und Kieszeugern im umgekehrten, sondern im geraden Verhältniss steht, dass sie nemlich hier um so stärker ist, je höher das Mischungsgewicht liegt. Mit Weglassung der Zahlen des spec. Gewichtes, für welche die Anhaltspunkte fehlen, d. h. die noch nicht ermittelt sind, lassen sich die Sättigungsverhältnisse und die Affinitätsintensität nachstehend veranschaulichen.

	Mischungsgewicht.	Affinitätsintensität.
für Calcium gefunden	20,0	1
„ Baryum „	68,5	3
	88,5	4

dividirt durch 2, also
für Strontium berechnet 44,2, gef. 43,75; 2

Ueber den Unterschied der erdigen von reinen Alkalien s. folgende Gruppe.

2) Alkalimetalle.

Lithium, Natrium, Kalium,
Li = 7,0 od. 87,50. Na = 23,0 od. 287,50. K = 39,25 od. 490,625.
(vergl. über Natrium und Kalium in der zweiten Abth.)

Verbindungen:

OLi u. o O₂Li, CLi, FLi;
o ONa₂, ONa u. o O₂Na, ClNa, BrNa, INa, FNa, NaP?, NaAs?,
o OK₂, OK u. o O₂K, ClK, BrK, IK, FK, KP?, KAs?,
NaSb?, Na_xSi?;
KSb?, K_xB, K_xSi;

Verbindungen mit Kieszeugern:

SLi. ? LiS₅;
SNa, ? NaS₂, ? NaS₃, ? NaS₄, ? NaS₅, TeNa;
SK, ? KS₂, ? KS₃, ? K₂S₇, ? KS₄, ? K₂S₉, KS₅, SeK, TeK.

Die Oxyde dieser drei Metalle heissen reine Alkalien oder auch Alkalien im engsten Sinn, und werden in Gemeinschaft mit den erdigen Alkalien als feuerbeständige Körper (zum

Unterschied von dem Ammoniumoxyd oder flüchtigen Alkali und von den ebenfalls flüchtigen oder doch verbrennenden Pflanzenalkalien oder organischen Basen) die feuerbeständigen Alkalien genannt. Die Alkalimetalle bilden ebenfalls in Betreff ihres Sättigungsverhältnisses und der Mächtigkeit ihrer Affinität eine streng abgeschlossene Gruppe, in der auch wiederum dasjenige Glied, das die höchste chemische Verhältnisszahl hat, die stärkste Verwandtschaft zu anderen Stoffen zeigt, denn

	Mischungsgewicht.	Affinitätsintensität.
für Lithium gefunden	7,0	1
„ Kalium „	39,00	3
	<hr/>	<hr/>
	46	4
dividirt durch 2, also		
für Natrium berechnet	23, (gef. 23,0);	2

Die Alkalien zeichnen sich durch ihre sehr starke Löslichkeit in Wasser und Weingeist und durch ihre ungemein ätzende Beschaffenheit schon vor den Erdalkalien aus, die im Allgemeinen weit schwieriger in Wasser und gar nicht in Weingeist löslich sind, auch im Verhältniss ihrer Löslichkeit in Wasser weniger ätzend wirken. Am auffallendsten unterscheiden sich aber die Alkalien und die Erdalkalien in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kohlensäure, denn während erstere mit genannten Säuren in Wasser leicht (Lithion mit Kohlensäure nur etwas schwer) lösliche Salze bilden, sind die Salze der Erdalkalien mit Kohlensäure und Schwefelsäure gänzlich oder beinahe gänzlich unlöslich in Wasser. Eben so, wie sich die reinen und erdigen Alkalien gegen Wasser verhalten, zeigen sich die niedrigsten Schwefelungsstufen ihrer metallischen Radicale verschieden, denn die Schwefelalkalimetalle lösen sich sehr leicht, die Schwefelerdalkalimetalle aber weit schwieriger in Wasser.

Das Lithium findet sich nur selten im Mineralreich und zwar oxydirt im Petalit, Lithonspodumen, Lithonglimmer, Amblygonit, Triphyllin, Lepidolith, Apyrit und in einer Art Turmalin, auch als Bestandtheil mancher Mineralwässer.

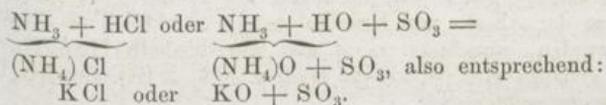
Ammonium.

NH_3 oder Am = 18,0 oder 225,0
(vergl. zweite Abth.)

Wir beschliessen die Darlegung der verschiedenen Arten und Eigenschaften der Elemente oder einfachen Radicale und ihrer binären Verbindungen mit der Betrachtung eines zusammengesetzten Körpers, des Ammoniums, das zwar für sich noch unbekannt, aber in seinen Verbindungen so genau studirt ist, dass

man es als ein zusammengesetztes Radical und zwar als ein metallisches Radical betrachten muss. Das Ammonium gehört demnach eigentlich in die Chemie der zusammengesetzten Radicale; da es aber in seinen Verbindungen durchaus den Charakter eines Metalles und zwar eines Alkalimetalles zeigt, so ist seine Zusammenstellung mit den Alkalimetallen, wie es fast allgemein geschieht, gewiss gerechtfertigt und wird mit ihm der Uebergang zu der Chemie der zusammengesetzten Radicale gebildet.

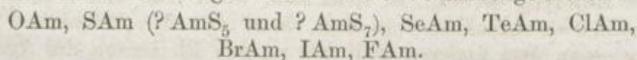
Das Ammoniak (NH_3) verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren der Kies- und Salzzeuger, unter Gegenwart von Wasser auch mit Sauerstoffsäuren; in beiden Fällen entstehen Verbindungen, die den allgemeinen Charakter der Haloidsalze und der Sauerstoffsalze, im Besonderen den der Haloidsalze und Sauerstoffsalze der Alkalimetalles besitzen. Betrachtet man nun die empirische Zusammensetzung der durch eine Wasserstoffsäure und der durch eine Sauerstoffsäure und Wasser mit Ammoniak erzeugten Verbindungen mit der rationellen Zusammensetzung der Verbindungen eines Alkalimetalles mit einem Salz- oder Kieszeuger und desselben Metalles als Oxyd mit einer Sauerstoffsäure, z. B. für die Ammoniakverbindungen die mit Chlorwasserstoff ($\text{N}_3\text{H} + \text{ClH}$) und die mit Wasser und Schwefelsäure ($\text{NH}_3 + \text{HO} + \text{SO}_3$) und für die Alkalimetallverbindungen das Chlorkalium (KCl) und das schwefelsaure Kali ($\text{KO} + \text{SO}_3$), so stellt sich, wenn man den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure in dem einen oder den Wasserstoff des Wassers in dem anderen Fall mit zu den Elementen des Ammoniaks rechnet, die vollkommenste Analogie in der Zusammensetzung der Ammoniakverbindungen und der Kaliumverbindungen heraus; denn



Die Analogie zwischen dem Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorkalium erscheint sofort unzweifelhaft, weniger die zwischen dem Schwefelsäure-Ammoniak und dem schwefelsauren Kali. Sie wird es aber ebenfalls, wenn in Erwägung gezogen wird, dass der Schwefelsäure-Ammoniak-Wasser-Verbindung durchaus nicht das Wasser entzogen werden kann, ohne sie gänzlich zu zersetzen und dass eben diese Verbindung genau den Charakter eines Sauerstoffsalzes hat und sich wesentlich von derjenigen unterscheidet, die bei der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf wasserfreie Schwefelsäure entsteht, welche durchaus nicht den Charakter eines Sauerstoffsalzes hat. Ferner spricht für die Ansicht der Existenz

von NH_4 in den gewöhnlichen Ammoniakverbindungen, dass dieser elementare Complexus bei der Zersetzung mit anderen Haloidsalzen oder Sauerstoffsalzen durch doppelte Wahlverwandtschaft als Ganzes ausgetauscht wird, z. B. $(\text{NH}_4) \text{Cl} + \text{KS} = (\text{NH}_4) \text{S} + \text{KCl}$ oder $(\text{NH}_4) \text{O}, \text{SO}_3 + \text{CaO}, \text{NO}_5 = (\text{NH}_4) \text{O}, \text{NO}_5 + \text{CaO}, \text{SO}_3$ oder, zwischen einem Haloidsalz und einem Sauerstoffsalz, $(\text{NH}_4) \text{Cl} + \text{AgO}, \text{NO}_5 = \text{AgCl} + (\text{NH}_4) \text{O}, \text{NO}_5$. Endlich aber lässt sich auf galvanischem Wege oder durch Zersetzung in Folge gegenseitiger Anziehung der Complexus NH_4 mit Quecksilber zu einem wirklichen Amalgam verbinden. Wird nemlich Quecksilber und ein Ammoniaksalz mit dem galvanischen Strom in Verbindung oder Kaliumamalgam ($\text{Hg}^x \text{K}$) mit einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak (Salmiak) in Berührung gebracht, so schwillt es in beiden Fällen ungemein auf und stellt, ohne das metallische Ansehen zu verlieren, eine butterweiche Masse dar, die aber bald wieder mit Hinterlassung von reinem Quecksilber in ein Gemenge von Ammoniakgas und Wasserstoffgas zerfällt, das als Ganzes zusammengerechnet NH_4 giebt.

Dieser Complexus NH_4 lässt sich also auch nach seinem Verhalten gegen Quecksilber als ein metallisches, aber zusammengesetztes Radical betrachten und wird seine Benennung durch Ammonium und seine Zusammensetzung durch NH_4 oder als Radical durch Am ausgedrückt. Seine Verbindungen sind:



Das Oxyd ist für sich ebenfalls unbekannt, denn die möglichst gesättigte wässrige Ammoniakflüssigkeit, in der man es aber wegen ihres Verhaltens gegen die Lösungen der Metalle, welche mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle sämmtlich als Oxyde gefällt werden, annehmen muss und die deshalb flüchtiges Alkali genannt wird, ist als ein Hydrat ($\text{NH}_3, 3 \text{HO}$ oder $\text{NH}_4 \text{O}, 2 \text{HO}$) zu betrachten.

Chemie der zusammengesetzten Radicale.

Organische Chemie.

In dem letzten Artikel der Betrachtung der Metalle haben wir in dem Ammonium einen Körper kennen lernen, welcher als ein zusammengesetzter für sich noch unbekannter Stoff gegen die Elemente sich selbst als solches verhält und mit diesen, analog den Metallen, eine Reihe von Verbindungen bildet, die ihrer Zusammensetzung und Natur nach den Haloid- und Amphidsalzen der Metalle genau entsprechen. Man war mit der Erkenntniß

dieser Thatsachen, besonders aber mit der Entdeckung des Cyans gezwungen, den lange gültigen Lehrsatz der Chemie „dass sich einfache nur mit einfachen und zusammengesetzte nur mit zusammengesetzten Körpern verbinden können“ zu modificiren oder dafür Ausnahmen zu gestatten. Diese Ausnahmen mehrten sich jedoch mit der Zeit so, dass in Folge der Untersuchungen über diese Gegenstände eine neue chemische Lehre, nemlich die von den zusammengesetzten Radicalen, begründet werden konnte, welche ihre Fundamente besonders in den Theilen der Chemie fand, die man schon während der Kindheit der Wissenschaft als besondere Zweige der chemischen Kenntnisse unter dem Namen vegetabilische und animalische Chemie (Phytochemie und Zoochemie), in ihrer Gesammtheit aber als organische Chemie von der mineralischen Chemie oder sog. unorganischen Chemie geschieden hatte.

Um die Grundzüge dieser Theorie der zusammengesetzten Radicale und einiger anderer Lehren darlegen zu können, müssen wir einen Begriff der organischen Materie und ein Bild ihrer allgemeinen Eigenschaften voraus schicken, wenn jene verständlich werden und sein sollen.

Die eben angedeutete Eintheilung der Chemie in Mineral-, Pflanzen- und Thierchemie war desshalb gemacht worden, um die Abstammung der Körper zu bezeichnen; sie wurde aber mit der Mehrung der chemischen Thatsachen und Lehren eine Nothwendigkeit, d. h. sie zeigte sich als die Eingreifendste und Zweckmässigste, wenn man die Specialeintheilung fallen lässt und dagegen die Generaleintheilung in unorganische und organische Chemie annimmt. Man hat demzufolge die Körper in unorganische und organische Körper geschieden und die Betrachtung derselben, obgleich beide Arten unter denselben allgemeinen chemischen Gesetzen stehen und zwischen einzelnen Gliedern derselben sehr auffallende Aehnlichkeiten und Beziehungen stattfinden, in die beiden grossen Abtheilungen zusammengefasst.

Die unorganische Chemie betrachtet demnach nur diejenigen Stoffe, welche allein oder vorzugsweise in der unbelebten Natur auftreten oder aus deren Materialien ohne alle Mithülfe des Lebensprocesses und ohne Betheiligung dessen besonderer Erzeugnisse aus allen Grundstoffen darstellbar sind. Die organische Chemie hingegen befasst sich nur mit denjenigen Verbindungen des Kohlenstoffes, die im Lebensprocess der Pflanzen und Thiere allein oder vorzugsweise erzeugt werden, und deren Umänderungsproducten, insoweit diese aus rein mineralischen Substanzen entweder gar nicht oder nur ausnahmsweise dargestellt werden können. Von den unorganischen Verbindungen des Kohlenstoffes unterscheiden

sich aber die organischen Körper noch besonders dadurch, dass dieselben als isolirte Körper in einem Aequivalent oder Atom mindestens 2 Antheile Kohlenstoff enthalten, wesshalb man ihre Lehre auch als die Chemie der mehrantheiligen oder mehratomigen Kohlenstoffverbindungen bezeichnen könnte.

Während die unorganischen Körper zu ihrer Bildung sämtliche Elemente beanspruchen können, ist die Existenz der organischen Körper von einer geringen Zahl der chemischen Grundstoffe abhängig, denn ausser dem Kohlenstoff ist nur der Wasserstoff — wenigstens bei den Erzeugnissen der Lebensthätigkeit der Thiere und Pflanzen und bei der Mehrzahl ihrer den organischen Körpern zugehörenden Zersetzungsproducten — ein Erforderniss zur Bildung einer organischen Verbindung. Die meisten derselben enthalten aber auch Sauerstoff, aber nie in der Quantität, dass durch dieselbe der Kohlenstoff und Wasserstoff gleichzeitig als gesättigt, d. h. als Kohlensäure und Wasser betrachtet werden könnte. Noch andere, eine nicht kleine Zahl bildende organische Körper enthalten neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff; andere, jedoch nicht viele, bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Bei wenigen organischen Körpern findet sich neben den vier genannten Elementen auch Schwefel oder Phosphor oder beide zugleich und bei einer noch kleineren Zahl Iod oder Eisen. In den noch als organische Verbindungen zu betrachtenden Zersetzungen und Ableitungen der organischen Körper können aber verschiedene andere Elemente und selbst Metalle oder auch zusammengesetzte unorganische Körper, wie Untersalpetersäure, Schwefeligsäure, Unterschwefelsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w., aber ohne die Rolle einer Säure im gewöhnlichen Sinn zu spielen, als Bestandtheile eintreten (vergl. Lehre der Substitution).

Im Allgemeinen unterscheiden sich die organischen von den unorganischen Körpern noch dadurch, dass die ersteren sämmtlich und selbst auch die flüchtigsten unter gewissen Umständen beim Erhitzen für sich Kohlenstoff geben, aber nie die ganze in ihnen enthaltene Quantität, weil ein Theil entweder in dem Körper als Ganzes oder in kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducten verflüchtigt wird. Eine andere ganz allgemeine Eigenschaft der organischen Körper ist ihre Brennbarkeit, d. h. ihr Vermögen, beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoffgas in Flamme auszubrechen und (mit Abscheidung von Stickstoffgas) zu Kohlensäure und Wasser (Schwefelsäure, Phosphorsäure) zu verbrennen.

Man hat noch verschiedene andere Unterschiede zwischen unorganischen und organischen Körpern aufgestellt, die aber eben so wenig, wie die angegebenen, für alle Fälle ausreichend sind,

und nur in der Gesammtheit eine hinreichende Gewähr zur Unterordnung eines Stoffes in die organische Chemie geben.

Die Lehren von der Constitution der organischen Körper.

Bei allen Verbindungen zweier Elemente, in welchen das eine der Elemente ein Multiplum des anderen Elementes ist, tritt für die theoretische Betrachtung der Zusammensetzung ein grosser Spielraum ein. Die Verbindung von gleichen Antheilen Kohlenstoff und Sauerstoff ist eben nur einfach als Kohlenoxyd, CO , zu betrachten; die mit 2 Antheilen Sauerstoff lässt sich aber entweder als CO_2 oder als $\text{CO}\cdot\text{O}$ und die von 2 Antheilen Kohlenstoff und 3 Antheilen Sauerstoff (die Oxalsäure) als C_2O_3 oder $\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{O}$ oder $2\text{CO}\cdot\text{O}$ ansehen. Die Schwefelsäure lässt sich, da sie aus 1 Antheil Schwefel und 3 Antheilen Sauerstoff besteht, entweder wie gewöhnlich als SO_3 oder als $\text{SO}_2\cdot\text{O}$ oder als $\text{SO}\cdot 2\text{O}$, ihr Kalisalz aber wie gewöhnlich als $\text{K}\text{O}\cdot\text{SO}_3$ oder als $\text{KS}\cdot 4\text{O}$ oder als $\text{K}\cdot\text{SO}_4$ oder als $\text{KO}_2\cdot\text{SO}_2$ oder als $\text{KO}_3\cdot\text{SO}$ oder als $\text{KO}_4\cdot\text{S}$ u. s. w. betrachten. Bei den organischen Verbindungen ist für eine solche verschiedene Anschauungsweise noch ein weit grösserer Spielraum vorhanden. Aber nicht Phantasie und Willkür sind für solche Betrachtungsweisen maassgebend, sondern nur eine Anschauung, die den Thatsachen entspricht und gestattet, eine grössere oder geringere Zahl von chemischen Verbindungen und Erscheinungen unter einem allgemeineren Gesichtspunkt zusammen zu fassen, wodurch diese selbst dem Geiste zugänglicher werden.

Nach Lavoisier, der zuerst den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff als Bestandtheile vieler organischer Körper nachgewiesen und letztere als einfache Elementarverbindungen betrachtet hatte, kam bald die von mehreren Seiten aufgestellte Ansicht in Aufnahme, dass die organischen Körper aus den zuerst stattfindenden Verbindungen jener vier Elemente, aus der Kohlensäure, dem Kohlenoxyd, dem Wasser, den Kohlenwasserstoffen und dem Ammoniak, entstehen, also secundäre Erzeugnisse seien, und dass eben jene Verbindungen die näheren Bestandtheile der organischen Körper bilden. Eben so wurde zu jener Zeit von französischen Chemikern die Ansicht geltend zu machen gesucht, dass das Verhältniss des Wasserstoffes zum Sauerstoff in den organischen Körpern deren chemische Natur bedinge, dass nemlich die Säuren durch ein *plus* von Sauerstoff als zur Wasserbildung erforderlich, Fette, Harze, ätherische Oele u. s. w. durch ein *plus* von Wasserstoff als zur Bildung von Wasser nöthig, und die sog. indifferenten Körper wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. dadurch gebildet werden, wenn der Wasserstoff

und der Sauerstoff genau in dem Verhältniss zur Wasserbildung mit dem Kohlenstoff sich vereinigen. Jene erstere Betrachtungsweise über die Zusammensetzung der organischen Körper aus unorganischen Verbindungen hat sich aber als werthlos gezeigt und diese Auffassung der inneren Natur nach dem Vorwalten des Wasserstoffes oder Sauerstoffes ist durch neuere, ihr widersprechende Entdeckungen als nicht streng durchführbar aufgegeben worden.

a) Die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen.

Es ist nahe ein halbes Jahrhundert, dass Gay-Lussac in dem zusammengesetzten Cyan einen Körper erkannte, der sich wie das Chlor oder der Schwefel mit Wasserstoff, Sauerstoff und Metallen verbindet und in diesen Verbindungen die Rolle eines Elementes spielt, das sich durch das Aequivalent eines anderen Elementes ersetzen lässt. Hiermit musste, wie bereits S. 149 erwähnt, ein alter chemischer Lehrsatz in so weit modificirt werden, dass zwar auch zusammengesetzte Körper vorhanden seien, welche sich mit einfachen verbinden können, dass aber sich jene dann gegen alle übrigen einfachen Stoffe, mit denen sie Verbindungen eingehen, selbst wie einfache Stoffe oder Radicale verhalten. Das Verhalten des Cyans stand lange Zeit als eine vereinzelt Thatsache dar, bis endlich Liebig und Wöhler durch die Feststellung eines neuen, sogar aus drei Elementen bestehenden Körpers, der ein dem nur aus zwei Elementen bestehenden Cyan gleiches Verhalten zeigt, die Bahn zur Aufstellung der zusammengesetzten Radicale brachen und sie, wie viele anderen Chemiker, eifrig verfolgten. Es ist jedoch der Ausdruck „Chemie der zusammengesetzten Radicale“ nicht streng bezeichnend für organische Chemie, da man bereits zusammengesetzte Radicale, wie z. B. das Ammonium, kennt, welche ihrer Zusammensetzung, Bildung und Eigenschaften nach der unorganischen Chemie untergeordnet werden müssen; es bliebe demnach der Ausdruck „organische Chemie“ wenigstens für jetzt mit mehr Recht beizubehalten.

Ogleich bis jetzt im Ganzen nur wenige der zusammengesetzten Radicale für sich, d. h. ungebunden bekannt sind, auch die Zahl derjenigen, die aus ihren Verbindungen erfolgert werden konnten, noch eine sehr kleine ist, so lässt sich doch aus den gemachten Beobachtungen schliessen, dass die Zahl derselben gross sein muss. Bis jetzt kennt man für sich oder in ihren Verbindungen nicht allein binäre, ternäre und quaternäre Radicale aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sondern auch solche, in welchen Metalle, Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Selen oder Phosphor als wesentliche Bestandtheile enthalten sind.

Bei der Bezeichnung der Radicale hat man vier Methoden

und zwar in der Endsilbung befolgt, um auf die Bestandtheile schliessen zu können. Die Endsilbe „yl“ bezeichnet Radicale aus Kohlenstoff und Wasserstoff, „oyl“ aber aus diesen beiden und Sauerstoff, wie z. B. Aethyl für C_4H_5 oder Benzoyl für $C_{14}H_5O_2$; die Endsilbe „an“ drückt Radicale aus Kohlenstoff und Stickstoff oder aus diesen beiden und Schwefel aus, wie z. B. Cyan oder Rhodan (C_2N oder C_2NS_2); durch die Endsilbe „en“ sollen die aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale, z. B. Uren (für C_2NH) bezeichnet werden. Um den allgemeinen Charakter der zusammengesetzten Radicale hervorzuheben, werden diejenigen, welche mit Sauerstoff Säuren bilden und sich mit Metallen oder Wasserstoff nach Art der Halogene verbinden können, Halyle genannt, während diejenigen, welche mit Sauerstoff Basen darstellen, Basyle heissen; diese sind als die Repräsentanten der Metalle, jene als die der Salzzeuger zu betrachten. Mit der vermehrten Kenntniss über die zusammengesetzten Radicale werden wir in Stand gesetzt werden, dieselben in zwei Hauptgruppen zu sondern, von denen die eine der Gruppe der nichtmetallischen Elemente oder vielmehr den Salzzeugern, die andere den Metallen vollständig entsprechen wird.

Wenn auch die sog. Radicaltheorie noch mancherlei sehr gewichtige Einwürfe zulässt, wie z. B. den, dass sehr wenige derselben bis jetzt für sich bekannt sind, und dass eben deshalb eine Menge hypothetischer Körper in die Chemie aufzunehmen seien, wodurch Willkürlichkeiten und Streitigkeiten veranlasst werden und worden sind, so giebt sie doch eine sehr naturgemässe Erklärung der grossen Zahl und Mannichfaltigkeit der organischen Körper, bringt in die am meisten erforschten Kapitel der organischen Chemie Klarheit und Ordnung und erleichtert nicht selten das Studium und die Auffassung ausgedehnter Gruppen organischer Körper, womit sie noch den Vortheil verbindet, unter allen Auffassungsweisen der organischen Verbindungen diejenige zu sein, nach und unter welcher die neuen Beobachtungen am leichtesten erklärt und eingereiht werden können.

b) Die Lehre von der Substitution.

Bei den Versuchen über die Einwirkung der Salzzeuger auf organische Körper fand man bei vielen derselben, dass 1 oder mehrere Antheile, ja selbst der ganze Wasserstoff, aus diesen verdrängt und durch Aequivalente des Salzzeugers ersetzt werden könne, dass der neu entstandene Körper trotz des Austausches des Wasserstoffes durch ein elektrisch ganz entgegengesetztes Element nicht allein in seinem allgemeinen chemischen Charakter, sondern auch in seinem physikalischen, ja selbst in seinem physiolo-

gischen Verhalten wenig oder gar nicht von dem ursprünglichen Körper verschieden sei, und dass der eingetretene Salzzeuger durch die gewöhnlichen Reagentien sich nicht eher nachweisen lasse, als bis die Verbindung wirklich vernichtet ist. Später fand man, dass auch andere Elemente und selbst gewisse Verbindungen in organischen Körpern deren Wasserstoff theilweise oder gänzlich verdrängen und statt dessen mit entsprechenden Aequivalenten in den Elementarcomplexus eintreten können. Dass aber derartige veränderte Körper unter gewissen Umständen wieder in die ursprünglichen Körper zurückführbar oder, mit anderen Worten, dass die Ersetzungselemente oder Verbindungen selbst wieder durch Wasserstoff in Aequivalenten substituierbar sind, ist eine Beobachtung der neuesten Zeit, vor welcher bereits Dumas seine Substitutionstheorie in folgender Weise formulirte. „Die organischen Verbindungen bestehen aus einer Reihe von ursprünglichen Gruppen von Grundstoffen, aus denen jedes Element nach und nach heraustreten und durch ein anderes oder durch gewisse Verbindungen ersetzt werden kann, ohne dass die Gesamtgruppe dadurch in ihren wichtigsten Eigenschaften ungeändert würde (diese vorausgesetzten Gruppen nennt er Typen, wesshalb auch die Substitutionstheorie die Lehre der Typen genannt wird). Die chemische Natur der ersetzenden Elemente und ihr elektrisches Verhalten kommen bei dieser Vertretung keineswegs in Betracht, im Gegentheil es können sich die entgegengesetztesten Elemente vertreten, ohne den Hauptcharakter der ursprünglichen Verbindung umzuändern, wenn nur das austretende Element durch seinen Stellvertreter in Aequivalenten ersetzt wird und das eingetretene Element (oder die substituierende Verbindung) genau dieselbe Stellung einnimmt, wie sie das ausgetretene Element besessen hatte.“

In dieser Formulirung der Substitutionstheorie liegt aber ein Unsinn, denn man müsste dann alle Elemente eines organischen Körpers durch ein anderes oder durch eine Verbindung ersetzen können und würde dann einen Körper erhalten, welcher, trotzdem er nun nur noch aus dem substituierenden Element oder der ersetzenden Verbindung bestehen könnte, doch den Grundcharakter des ursprünglichen organischen Körpers haben müsste. Will man die Substitutionslehre richtig und nach den bekannten Thatsachen auffassen, so hat man sie in der Weise zu formuliren, dass in den organischen Verbindungen die Nebenelemente des Kohlenstoffes durch andere Elemente in Aequivalenten ersetzt werden können, dass aber die Substitution der ternären Verbindungen in den meisten Fällen nicht auf zwei der Nebenelemente gleichzeitig ausgedehnt werden kann, wenn der Grundcharakter der ursprünglichen Verbindung in der neuen beibehalten werden soll, und dass

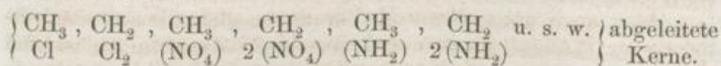
der Kohlenstoff nie substituierbar sei, da eine organische Verbindung ohne Kohlenstoff ein Urding ist.

Aber auch unter diesen Modificationen giebt die Substitutionstheorie zu Willkürlichkeiten und mancherlei Zweifeln Anlass und sie kann, so wenig wie die Kerntheorie (s. unten), die Radicalentheorie widerlegen oder gar gänzlich aufheben. Sie hat jedoch zweierlei wichtige Momente der theoretischen Chemie zur Folge gehabt, nemlich eines Theiles gezeigt, dass die strenge Durchführung der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie in der organischen Chemie nicht möglich ist, da die Thatsachen darthun, dass in dem größten elektrischen Gegensatz sich befindende Elemente in einem organischen Körper substituierbar sein können, ohne den Grundcharakter desselben zu ändern, anderen Theiles aber die Berzelius'sche Ansicht, dass die organischen Radicale Atomengruppen seien, welche ohne wesentlichen Einfluss auf ihre Natur nicht verändert werden könnten, widerlegt. Dieser letztere Moment hat selbst auf die weitere Entwicklung der Radicalentheorie einen wichtigen Einfluss ausgeübt, denn die Substitutionsfähigkeit hat gezeigt, dass die zusammengesetzten Radicale bis auf einen gewissen Grad veränderliche Elementarcomplexe sind und in ihnen Substitutionen stattfinden können, ohne die Gruppierung der Elemente zu ändern. Die Substitute selbst sind dann secundäre oder abgeleitete Radicale und diese häufig mit den analogen Eigenschaften der ursprünglichen Radicale versehen. Zu Folge dieser Erfahrungen von den abgeleiteten Radicalen ist die Annahme sehr wahrscheinlich, dass alle zusammengesetzten Radicale, welche als Bestandtheil Sauerstoff, Schwefel oder einen Salzzeuger haben, bereits secundäre Radicale sind und dass das ursprüngliche Radical noch zu suchen oder durch Ersatz des Sauerstoffes, Schwefels u. s. w. mittels Wasserstoff zu restituiren ist.

c) Die Lehre von den Kernen

Nach dieser zuerst von Laurent aufgestellten und von Leop. Gmelin weiter entwickelten Theorie sind alle organischen Körper entweder Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus solchen Verbindungen entstanden. Die Mannichfaltigkeit dieser Kohlenwasserstoffverbindungen bietet die Möglichkeit zur Ableitung sehr vieler anderer Verbindungen, da der ursprüngliche Wasserstoff in Aequivalenten durch verschiedene Elemente und selbst durch Verbindungen vertreten werden kann. Die ursprünglich gedachten Kohlenwasserstoffe heissen die Stammkerne, diejenigen Verbindungen aber, in welchen der Wasserstoff des Stammkernes theilweise oder gänzlich, aber genau in Aequivalenten, durch andere Körper ersetzt ist, die abgeleiteten

Kerne. Wenn man z. B. einen Stammkern von der Formel CH_4 annimmt, so sind



Nach dieser Theorie haben sowohl die Stamm-, wie auch die abgeleiteten Kerne bestimmte mathematische Figuren, durch deren Form die Grundeigenschaften bedingt und unabhängig von der Art der Elemente sind, insofern die Aequivalenzzahl und die Anordnung der Bestandtheile in der Ableitung dieselbe bleibt. Die Elemente oder Verbindungen, die in die Stammkerne eintreten, lassen sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen. Es können jedoch sowohl die Stammkerne, als auch die abgeleiteten Kerne Verbindungen eingehen, durch welche jene weder in der Form noch in der Zusammensetzung verändert werden, d. h. die zukommenden Körper nicht in der Kernfigur eintreten, und in diesen Fällen bleiben die zutretenden Körper durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar.

Dieser letztere Satz ist nun auch für die Radicalentheorie und für die Substitutionstheorie maassgebend, denn auch nach diesen Betrachtungsweisen ist der in das Radical aufgenommene oder durch Substitution des Wasserstoffes zutretene Körper nicht, wohl aber, wenn er sich ausserhalb des Radicales oder der Type befindet, durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar (Ueber die Substitutionen des Wasserstoffes in den organischen Körpern durch Amid und Imid und des Wasserstoffes im Ammoniak durch Kohlenwasserstoff u. s. w. wird bei der Eintheilung der organischen Körper gehandelt).

d) Die Lehre von den Paarlingen.

Unter dieser Lehre, welche für die Anschauung der Constitution organischer Körper sehr wichtige Momente giebt und recht wohl mit der Radicalentheorie vereinbar ist, verstand man anfänglich die Thatsache, dass sich gewisse Körper, besonders Säuren, mit anderen zusammengesetzten Körpern verbinden können, ohne dass die Säure gesättigt wird, sie vielmehr ihren Hauptcharakter, d. h. die saure Reaction und die Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, ohne dass der hinzugetretene Körper ausgeschieden wird, beibehält. Dieser hinzugetretene Körper verändert zwar in vielen Fällen gewisse Eigenschaften der Säure, wie z. B. bei der Schwefelsäure deren Fällbarkeit durch Baryt, hebt aber die eigenthümliche chemische Natur nicht auf, ist gleichsam nur ein Anhängsel und wird der Paarling (*Copula*) genannt; die Verbindungen dieser

Art heissen gepaarte oder copulirte Körper, *in spec.* gepaarte oder copulirte Säuren. Diese Auffassungsweise wurde allmählig weiter ausgedehnt und unter derselben fasste man die immer zahlreicher werdenden Fälle von Verbindungen solcher Körper, die in ihren Functionen sich ähnlich verhalten, wie z. B. die Verbindungen von Säuren mit Säuren, von indifferenten Körpern mit anderen indifferenten, zusammen.

Diese Copulationen sind über die ganze Chemie verbreitet, haben aber in dem organischen Theil derselben eine bedeutendere Ausdehnung und Wichtigkeit und legen der strengen Durchführung der Radicaltheorie verschiedene Hindernisse in den Weg, während sie zugleich für die Lehre der Substitution eine andere Deutung (s. unten) zulassen. Sie sind die Hauptmittel, deren sich sowohl die Natur wie die Kunst zur Vermehrung der wirklichen und möglichen Combinationen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bedient.

Die Eigenschaft, Paarungen zu bilden, ist bis jetzt insbesondere an der Schwefelsäure und mehreren anderen unorganischen Säuren, aber auch bereits an verschiedenen organischen Säuren, namentlich an den einfacheren der letzteren beobachtet worden und es ist in Betreff der organischen Säuren recht wohl möglich, dass die complicirteren natürlichen oder künstlichen sämmtlich gepaarte Verbindungen seien, dass sie auf eine weit kleinere Zahl von einfacheren Säuren zurückgeführt werden und dass ihre Verschiedenheiten unter einander nur durch die Natur ihres Paarlings bedingt sein mögen. In den gepaarten Säuren kann dieser Paarling sehr verschiedener Natur sein, jedoch darf er keine wirklichen basischen Eigenschaften haben; er kann ein zusammengesetztes Radical, ein Oxyd, eine Chlorverbindung oder ein ähnlicher Körper sein. Die Thatsache, dass beim Ersatz des Wasserstoffes in organischen Körpern durch Chlor ein Theil des ersteren oft weniger gebunden erscheint, als der übrige Theil, wird durch die Paarlingslehre dahin erklärt, dass jene Körper bereits Paarungen sind und der Wasserstoff des Paarlings zuerst durch Chlor substituirt wird, ohne dass dieser seine Stellung in der Verbindung ändert; da aber häufig auch der Wasserstoff des Hauptfactors substituirbar ist, so muss sich das Radical verändern, wasserstoffärmer werden und sich mit Chlor oder dergl. verbinden.

In den gepaarten Verbindungen, deren beide Factoren neutral sind, ist es willkürlich, welcher derselben als der Paarling betrachtet wird, doch dürfte vorstehende Erklärung dabei maassgebend sein. Ist die gepaarte Verbindung nach der theilweisen Substitution des Wasserstoffes spaltbar, so muss derjenige Factor, in welchem die Wasserstoffsubstitution am weitesten oder voll-

ständig stattgefunden hat, als der Paarling, der andere aber, welcher noch allen oder den meisten Wasserstoff enthält, als der Hauptfactor betrachtet werden. Uebrigens hat man bei allen Zerlegungen organischer Körper in zwei oder mehrere neue Verbindungen wohl zu berücksichtigen, ob diese Zerlegungen Spaltungs- oder Zersetzungserscheinungen sind. Im Allgemeinen ist auch der Paarling in der gepaarten Verbindung nicht als solcher enthalten, sondern entsteht erst durch Aufnahme der Wasserelemente. Die Mittel zur Spaltung sind Fermente, Säuren und starke Basen unter Mitwirkung von Wasser und Wärme, zuweilen aber auch Wärme allein.

e) Die Lehre von den Homologen.

Man hat unter dem Namen *homologe Körper* diejenigen organischen Verbindungen zusammengefasst, welche nicht allein eine analoge Zusammensetzung und correspondirende Eigenschaften besitzen, sondern auch bei den chemischen Veränderungen analoge Producte geben; die Kenntniss eines einzigen organischen Körpers aus einer homologen Gruppe nach seinen chemischen Functionen und Metamorphosen lässt die Voraussetzung der entsprechenden Verhältnisse der übrigen Glieder derselben Gruppe zu.

Die homologen Körper haben zwar bei einem Bestand aus denselben Elementen eine verschiedene empirische Zusammensetzung und einen verschiedenen chemischen Massenwerth, aber die Zahlenwerthe des Kohlenstoffes und Wasserstoffes treten in einer arithmetischen Reihe auf- oder abwärts auf, so dass die Glieder nur durch ein *plus* oder *minus* von C_2H_2 differiren, während die Massenwerthe der übrigen mit dem Kohlenwasserstoff verbundenen Elemente in allen Gliedern der Gruppe sich gleich bleiben.

Die Ermittlung dieser Thatsachen ist für die Entwicklung der theoretischen Chemie von grosser Wichtigkeit und ein Schritt zu ihrem Fortschritt gewesen und in der Aufstellung der Lehre von den Homologen hat man erst den eigentlichen Grundstein für die systematische Gruppierung einer grossen Anzahl organischer Körper gelegt, die man früherhin nach gewissen, aber scheinbar zufälligen Eigenschaften zusammengestellt hatte.

In der neuesten Zeit ist durch Laurent und Gerhardt, die inzwischen und leider zu früh gestorben sind, eine neue Lehre über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt worden, in Bezug deren wir auf die neuesten Lehrbücher der reinen Chemie verweisen müssen und hier nur bemerken können,

dass diese neue Betrachtungsweise die Lehren von den zusammengesetzten Radicalen, von der Substitution, von den Kernen und von den Homologen in einen innigen Zusammenhang zu bringen sucht, und jeder derselben den ihr zukommenden Werth zugesteht, dagegen ihre einseitige Auffassung verwirft. Auch von Kekulé ist vor Kurzem eine neue Anschauungsweise der gepaarten Verbindungen und eine Theorie der mehratomigen Radicale veröffentlicht worden, welche sich auf gewisse Gruppen organischer Körper in Anwendung bringen lassen.

Die Entstehung der organischen Körper.

Die lebenden Pflanzen sind als die Hauptstellen der Bildung organischer Körper vorweg zu nennen. In ihren bläschenartigen, abgeschlossenen, aber für verschiedene Flüssigkeiten in verschiedenen Graden durchdringbaren, mit Säften von mannichfaltiger Beschaffenheit angefüllten Elementarorganen oder Zellen findet in Folge der Lebensthätigkeit und chemischer Kräfte die Zerlegung der aufgesaugten Verbindungen (Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, so wie auch gewisser Mineralstoffe) und die Bildung der allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreiches statt. Neben den allgemeinen Pflanzenstoffen, wohin die sog. Proteinkörper, der Zellstoff nebst Stärkmehl, Gummi und Zucker, gewisse Pflanzensäuren und wegen der allgemeinen Verbreitung das Grün der Blätter und junger Pflanzentheile gehören, bilden sich in den Pflanzen noch eine ausserordentliche Menge der verschiedenartigsten, der einzelnen Art, Gattung oder Familie der Gewächse eigenthümlichen organischen Körper, deren Bildung an mehr oder minder beschränkte Mischungs- und Organisationsverhältnisse der Pflanzen gebunden scheint. Wie aber die Zersetzung jener wenigen aufgesaugten Verbindungen und die Bildung der allgemeinen und besonderen Pflanzenstoffe stattfindet, ist uns ein Räthsel und wird es wohl bleiben, und wir können nur in Betreff der Bildung der Pflanzenstoffe die Vermuthung hegen, dass dabei Substitutions- und Paarungserscheinungen eine wichtige Rolle spielen mögen.

Die Thierwelt scheint nur durch die Pflanzenwelt bedingt zu sein, d. h. jedes Individuum bedarf zu seiner Existenz und Entwicklung nur solcher Stoffe, die in dem Organismus der Pflanzen als organische Körper gebildet worden sind, und vermag nicht gleich diesen seine organischen und organisirenden Bestandtheile aus rein unorganischen Verbindungen zu erzeugen. Die Umänderungen derjenigen Pflanzenstoffe im Thierorganismus, die als Nahrungs- oder Heilmittel oder auf sonst eine Weise in denselben gelangen, sind sehr eigenthümlich und mannichfaltig, aber wir

kennen weder das Wesen derselben, noch die Vermittlungsstufen zwischen der aufgenommenen Pflanzensubstanz und dem fertigen thierischen Stoff, eben so wenig auch die Zwischenstufen vom ausgebildeten thierischen Material zu den Auswurfstoffen. Die allgemeineren Bestandtheile des thierischen Organismus, nemlich die Proteinkörper, die leimgebenden Körper, das Blutroth, die Gallenbestandtheile, die Fette des Nervenmarkes, entstehen aus gewissen, aber wenigen Pflanzenstoffen, die im thierischen Körper den besonderen Ausdruck erhalten.

Die Kunst gewährt, insofern sie nur organische Körper besonderen Einflüssen aussetzt, die sich nicht bis zur Auflösung in unorganische Verbindungen oder in die Elemente erstrecken, ein weites fruchtbares Feld zur Erzeugung organischer Verbindungen der mannichfaltigsten Art, zeigt sich dagegen noch in der ersten Kindheit, sobald sie die Bildung organischer Körper aus unorganischen Verbindungen oder gar aus Elementen bezweckt. Hat die Erzeugung neuer organischer Körper aus solchen, die im Pflanzen- oder Thierorganismus gebildet worden oder aus denen, die bereits Zersetzungsproducte derselben sind, einen sehr wichtigen Einfluss auf die Entwicklung des theoretischen Theiles der organischen Chemie ausgeübt, so ist dagegen von den vereinzelt Fällen, bei denen die Bildung organischer Körper aus unorganischen Verbindungen stattfindet, bis jetzt noch keine neue Lehre ableitbar, und jene müssen den auf erstere Weise ermittelten Grundsätzen untergeordnet werden. Doch darf auch hier von der Zukunft erwartet werden, dass sie reiche Thatsachen gewährt und die Mittel zur Aufstellung neuer oder Bestätigung alter Lehren bietet.

Die Zersetzungen organischer Körper.

Die Lehren von den zusammengesetzten Radicalen, von der Substitution, von den Kernen u. s. w. sind aus dem Studium der Zersetzungen und Umänderungen der organischen Körper oder der chemischen Bewegungslehre hervorgegangen, wesshalb eine Darlegung der verschiedenen Zersetzungsarten nothwendig erscheint, um jene Lehren richtig auffassen zu können, wenn sie nicht schon desshalb erforderlich wäre, um die Mannichfaltigkeit der Zersetzungsproducte und damit die Fortschritte zu zeigen, welche die Kunst in der Erzeugung organischer Körper aus anderen organischen Stoffen gemacht hat. Die wichtigsten Zersetzungsarten sind in folgenden Ueberabtheilungen kurz dargelegt.

1) Zersetzungen durch Wärme.

Die Wärme kann ganz ohne Zuziehung eines materiellen Agens die auffallendsten Umänderungen der meisten organischen Körper bewerkstelligen, die dadurch bedingt sind, dass in den Elementen derselben, sobald eben diese nicht flüchtiger Beschaffenheit sind, durch den Einfluss der Wärme eine andere Art der Affinität, das Bestreben zum Zusammentreten in einfachere Verbindungen thätig wird. Diese Umänderung der Affinität wird gesteigert, d. h. die entstehenden Verbindungen werden um so einfacher und nähern sich um so mehr den rein unorganischen Verbindungen, ja selbst mit Ausscheidung des einen oder anderen Elementes, je höher die auf die organischen Körper wirkende Temperatur ist, und es ist bei der Weissglühhitze sogar möglich, die flüchtigsten organischen Körper in rein unorganische Verbindungen und in Kohlenstoff (so wie auch in Wasserstoff und bei stickstoffhaltigen in Stickstoff) zu zersetzen.

Bei den nicht flüchtigen organischen Körpern liegt in den meisten Fällen der Beginn einer Zersetzung zwischen 100 und 200° und nur wenige werden schon bei einer niedrigeren oder erst in einer höheren Temperatur in den Act der Umsetzung übergeführt. Dieser giebt sich durch die Bildung von Wasserdämpfen, welche nicht von Krystall- oder Hydratwasser, sondern von dem Zusammentritt eines Theiles des Wasserstoffes und Sauerstoffes des organischen Körpers zu Wasser abzuleiten sind, und durch eine Färbung des in Zersetzung begriffenen Körpers ins Gelbe oder Braune kund. Mit dieser Färbung, im gemeinen Leben als Röstung bezeichnet, ist ziemlich allgemein die Bildung eines besonderen Stoffes, des Assamars, verbunden. Mit der weiter steigenden Erhitzung machen sich die veränderten Affinitäten der Elemente in den organischen Körpern immer mehr geltend; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff hauptsächlich in diesem Stadium und desshalb sind die Producte, wie Essigsäure, Holzgeist u. s. w. sehr sauerstoffreich und von vielem Wasser begleitet. In dem folgenden Stadium tritt die Bildung sauerstoffhaltiger Körper immer mehr und mehr zurück, wenn sie auch nicht gänzlich aufhört, und die Producte sind vorwiegend Kohlenwasserstoffe von ölartiger oder luftförmiger Beschaffenheit, die jedoch schon als secundäre Zersetzungsproducte aus Essigsäure u. s. w. betrachtet werden müssen. Zuletzt endlich treten nur unorganische Verbindungen, nemlich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas neben reinem Wasserstoff auf, während ein unreiner Kohlenstoff in Form von Kohle als nicht flüchtiger Theil zurückbleibt.

Von diesem Bild der Zersetzung stickstofffreier organischer Körper durch die Wärme ist das der stickstoffhaltigen nicht flüchtigen Verbindungen in den Producten verschieden. Treten bei jenen Körpern meist (durch die Bildung von Essigsäure) sauer reagirende Flüssigkeiten auf, so sind diese bei den stickstoffhaltigen Körpern meist alkalischer Beschaffenheit oder doch wenigstens neutral. Es ist nemlich die Quantität des Stickstoffes in den organischen Körpern ausreichend, um bei der trocknen Erhitzung derselben durch das dabei erfolgende Zusammentreten mit Wasserstoff so viel Ammoniak zu erzeugen, dass die gleichzeitig gebildeten Säuren nicht allein vollständig davon gesättigt werden, sondern auch und dieses in den meisten Fällen ein Ueberschuss von Ammoniak erzeugt wird. Neben dem Ammoniak treten aber bei der Erhitzung stickstoffhaltiger organischer Körper noch andere allgemeiner vorkommende alkalische Stoffe auf, die in der zweiten Abtheilung als Bestandtheile des brenzlichen Knochenöles und Steinkohlenöles aufgeführt werden. Als ein sehr häufiges Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Körper durch die Wärme ist auch das Cyan anzuführen, das besonders dann entsteht, wenn zugleich feuerbeständige Alkalien vorhanden sind.

2) Zersetzungen durch Sauerstoff.

Bei denjenigen Veränderungen, welche viele organische Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur an der atmosphärischen Luft, d. h. durch deren Sauerstoff erleiden, hat man zu unterscheiden, ob dieselben Folge reiner Oxydationsvorgänge oder der Verwesung sind; letztere sind in der folgenden Unterabtheilung der Zersetzungsarten zu betrachten. Reine Oxydationsvorgänge bei gewöhnlicher Temperatur kennen wir besonders an den ätherischen und vielen fetten Oelen, indem jene durch Berührung mit atmosphärischer Luft nach und nach verharzen, diese aber zuweilen ganz dickflüssig werden. Es ist leicht möglich und wenigstens für gewisse Fälle wahrscheinlich, dass die Veränderungen, welche gewisse organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft erleiden, als Substitutionserscheinungen des Wasserstoffes durch Sauerstoff (vielleicht auch durch das dabei gebildet werdende Wasser) zu betrachten sind.

Die Mitwirkung von Wärme begünstigt die Oxydationsfähigkeit der organischen Körper und diese sind sämmtlich, wenn auch bei verschiedenen Temperaturgraden, brennbar, d. h. ihre brennbaren Bestandtheile, der Kohlenstoff und Wasserstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff unter Wärme- und Lichtentwicklung zu Kohlensäure und Wasser, während der Stickstoff, wenn er vorhanden, in Freiheit gesetzt wird. Diese Verbrennung oder viel-

mehr die Bildung von Kohlensäure und Wasser bei den Verbrennungsprocessen ist aber nur dann als eine unmittelbare an dem organischen Körper zu betrachten, wenn dieser als solcher flüchtiger Beschaffenheit ist. In allen den Fällen aber, wo nicht flüchtige organische Körper verbrennen, ist die Bildung der Kohlensäure und des Wassers eine mittelbare und zwar aus denjenigen neuen brennbaren Verbindungen, die durch den Einfluss der Wärme aus nicht flüchtigen organischen Körpern entstehen und in der ersten Unterabtheilung der Zersetzungsarten angedeutet sind.

Aus der Gewichtsmasse der Endproducte der Verbrennung gewisser Quantitäten organischer Körper, d. h. aus dem hierbei auftretenden Kohlensäuregas und Wasser (und Stickstoff) kann man die Zusammensetzung der organischen Körper ermitteln, indem aus der bekannten Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt berechnet (das Stickstoffgas als solches auf sein Gewicht reducirt oder auch durch eine besondere Arbeit die vollständige Umwandlung desselben in Ammoniak ausgeführt und dieses in das leicht auf seinen Stickstoffgehalt berechnbaren Platinsalmiak verwandelt) und der etwaige Verlust von der Gewichtsmasse des verbrannten organischen Körpers als Sauerstoff in Rechnung gebracht wird. Dieser Act der quantitativen Ermittlung der Bestandtheile organischer Körper heisst die organische Elementaranalyse und ist in Verbindung mit dem, in welchem das Sättigungsverhältniss eines organischen Körpers ermittelt wird, von der grössten Wichtigkeit für die Feststellung eines solchen und seine Einreihung in das System.

3) Zersetzungen durch Gährung.

Der Begriff Gährung umfasst jetzt eine weit grössere Zahl Zersetzungsarten organischer Körper, als vor etwa einem viertel Jahrhundert, wo man nur einige Erscheinungen, nemlich die Weingeist- und Essigbildung und die Fäulniss darunter verstand und wohl auch die Entwicklung von Luftblasen aus dem gährenden Medium als das Hauptforderniss einer Gährung hinstellte. In der neuesten Zeit werden alle diejenigen Veränderungen organischer Körper als Gährungserscheinungen betrachtet, welche durch die Gegenwart anderer Körper eingeleitet und ausgeführt werden, ohne dass diese als solche oder in ihren Bestandtheilen eine chemische Verwandtschaft zu dem in Zersetzung übergeführten Körper oder zu den Zersetzungsproducten äussern, d. h. sich nicht als Ganzes oder in eigenen Zersetzungsproducten oder Elementarbestandtheilen mit dem organischen Körper oder seinen Zersetzungsproducten verbinden, überhaupt kein Austausch der Bestandtheile stattfindet.

Bei den Gährungserscheinungen hat man demnach zwischen dem Gährungsmaterial oder demjenigen Körper, welcher umgesetzt wird, dem Gährungserreger oder demjenigen Stoff, der die Gährung einleitet, und den Gährungsproducten oder denjenigen Körpern, die aus dem Gährungsmaterial erzeugt werden, zu unterscheiden und darf letztere nicht mit den Zersetzungsproducten des Gährungsregers oder sog. Fermentes oder den neu erzeugten Quantitäten desselben verwechseln.

Der Einfluss des Fermentes bei den Gährungserscheinungen ist nicht nach den gewöhnlichen chemischen Lehrsätzen erklärbar. Das Ferment ruft unter gewissen, sonst für jede Art der Gährung besonderen Nebenbedingungen in den Elementen des Gährungs-materials eine andere Art der Affinität hervor, der zu Folge sie sich entweder nur anders zu einem neuen Ganzen gruppieren oder zu neuen Verbindungen spalten. Die Gährungsmaterialien sind meist sehr zusammengesetzte Körper, in denen eben deshalb das chemische Gleichgewicht ihrer Elemente leicht eine Störung erleidet, d. h. diese aus dem Zustand der Ruhe in den der chemischen Thätigkeit übergeführt werden. Wir kennen zwar noch eine grosse Zahl ebenfalls sehr zusammengesetzter Körper, die keiner Gährung fähig sind, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass entweder derartige Körper nur anscheinend sehr complicirter Beschaffenheit, sie vielleicht nur durch Substitution oder Paarung entstandene sind, oder dass für sie noch nicht das geeignete Ferment gefunden ist (da nemlich die meisten gährungsfähigen Körper nur durch gewisse Fermente, ja oft nur durch eins, aber nicht durch andere in den Act der Gährung übergeführt werden können).

Die Gährungserreger sind so verschiedener Natur, dass man aus ihrem Ansehen, ihrer Form und ihren allgemeinen Eigenschaften nichts Charakteristisches bilden und sie eben nur darum zusammenstellen kann, weil sie die Affinität der Elemente in organischen Körpern abändern, in jenen eine neue chemische Thätigkeit hervorrufen, so dass sie sich entweder zu einem neuen Körper umsetzen oder zu mehreren neuen Verbindungen zusammentreten. Doch lassen sich die Fermente in zwei Reihen zusammenstellen, nemlich

1) in solche, die selbst in einer chemischen Umänderung begriffen sind oder leicht darin übergehen, wie z. B. die sog. Proteinkörper, Leim, Wasserstoffsperoxyd, Hefenzellen u. s. w., die jedoch zur Einleitung der Gährung in anderen Körpern der Gegenwart des Wassers und einer gewissen Temperatur bedürfen, und

2) in solche, die nachweisbar keine Veränderung erleiden. Für die Glieder dieser letzteren Reihe ist uns bis jetzt keine be-

friedigende Erklärung ihrer gährungserregenden Eigenschaft möglich. Unter die Gährungserscheinungen, die diese Art von Fermenten verursachen, müssen alle diejenigen durch Säuren oder Alkalien veranlassten Spaltungen gepaarter Körper, insofern sich die Spaltungsproducte mit der Säure oder dem Alkali nicht verbinden, gereiht werden.

Es ist bereits angedeutet, dass für gewisse Gährungserscheinungen nur gewisse Fermente dienen, doch giebt es auch Gährungsmaterialien, die durch die verschiedenartigsten Fermente in dieselben Gährungserscheinungen übergeführt werden. Aber als eine fast durchaus gemeinschaftliche und sehr wichtige Eigenthümlichkeit der Fermente ist die zu betrachten, dass sie in einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge grosse Quantitäten des Gährungsmaterials umzusetzen oder zu spalten vermögen ($\frac{1}{2}$ bis 1 Procent Schwefelsäure ist hinreichend, Stärkmehl in Traubenzucker zu verwandeln und eine kleine Quantität Hefen bringt grosse Massen von in Wasser gelöstem Zucker zur Umsetzung in Weingeist und Kohlensäure).

In verschiedenen Fällen folgen einander mehrere Gährungserscheinungen, indem das Product der Gährung in eine neue Umsetzung oder Spaltung übergeht, und nicht selten lassen sich die verschiedenen Phasen streng von einander sondern. In anderen Fällen erleidet das Ferment Veränderungen, wodurch die Gährungsproducte modificirt werden, und in noch anderen Fällen übt die Zeit einen beträchtlichen Einfluss auf die Art der Gährungsproducte aus. Die wichtigsten für gewisse Gruppen organischer Körper charakteristischen Gährungserscheinungen sind in folgender Reihe zusammengestellt.

Aus dem Gährungsmaterial:		mit dem Ferment:	entstehen:
1. Traubenzucker		Hefenprotein	Weingeist u. Kohlensäure;
2. Milchsücker		Käse oder thierische Haut	Milchsäure;
3. „ od. Milchs.		desgleichen	Buttersäure, Kohlensäure, Wasserst.
4. Rohrzucker		Proteinkörper bei 35°	Schleim u. Mannit u. etwas Milchsäure;
5. Stärkmehl, Holzfaser u. s. w.		Diastase, Schwefelsäure.	Dextrin, Traubenzucker;
6. Amygdalin		Emulsin	Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker;
7. Myronsäure		Myron	Senföl;
8. Fette Oele		Proteinkörper	Fetts. u. Glycerin;

Aus dem Gährungsmaterial:	mit dem Ferment:	entstehen:
9. Eichengerbsäure	Proteïnkörper oder Säure	Galluss. u. Zucker;
10. Harnstoff	Blasenschleim etc.	Kohlens. Ammon.;
11. Salicin	Emulsin	Saligenin, Zucker;
12. Pectin	Pectase	Pectosinsäure;
13. Asparagin (äpfelsaures Ammoniak)	Proteïnkörper	Bernsteinsaures Ammoniak;
14. Gallensäure, schwefelhaltige	Säure	Cholals. u. Taurin;
15. Gallensäure, schwefelfreie	desgl.	„ Glykokoll;
16. Weizenkleie	Lederabfälle	Metacetonsäure;
17. Arbutin	Emulsin	Arctavin u. Traubenzucker;
18. Athamantin	Mineralsäure oder Alkali	Oreoselon u. Baldriansäure;
19. Populin	Säure	Saligenin, Benzoës. u. Traubenzuck.;
20. Hippursäure	„ oder Alkali	Benzoësäure und Glykokoll;
21. Ruberythrinsäure	desgl.	Alizarin u. Zucker.

Zu den genannten Fällen lassen sich noch andere bekannte Gährungsarten anführen. Ferner müssen wir annehmen, dass diejenigen organischen Körper, welche Erzeugnisse der Pflanzen- und Thierwelt sind, in Folge von Gährungsvorgängen entstehen, von denen wir aber nur erst in wenigen Fällen die Fermente kennen, und es steht von den weiteren Forschungen zu erwarten, dass die Mehrzahl der organischen Körper als Gährungsproducte betrachtet werden können. Erst dann wird es möglich sein, eine richtige Auffassungsweise der Gährungserscheinungen geben zu können, während eine solche, wenigstens eine umfassende, für jetzt noch nicht möglich ist. Die heutigen Erklärungsweisen sind, dass die Gährung bedingt sei entweder durch die Katalyse oder durch Ansteckung aus anderen in Zersetzung begriffenen Körpern oder durch Einwirkung lebender Wesen. Die katalytische Auffassungsweise stützt sich auf die Thatsachen, dass Platin die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Schwefelsäure die von Stärkmehl und Wasserelementen zu Traubenzucker veranlasst, ohne in die Verbindung einzugehen oder sich zu verändern. Die Erklärung durch Ansteckung (oder Propaganda) passt zwar für viele, aber nicht für alle Gährungserscheinungen und lässt sich nicht mit der Thatsache vereinigen, dass die Gährung eines organischen Körpers gewöhnlich nur durch ein oder wenige, aber

nicht alle in Zersetzung begriffene Fermente veranlasst wird. Die Ansicht, dass die Gährung durch organisirte lebende Wesen, deren Keime überall verbreitet seien und da zur Entwicklung kämen, wo sie günstige Verhältnisse vorfinden, und mit dieser Entwicklung die Zersetzung organischer Körper veranlassen sollen, passt nur auf sehr wenige Fälle und bei diesen ist es eine noch nicht gelöste Frage, ob die organisirten Bildungen die Gährung veranlassen, oder ob sie begleitende oder selbst nur zufällige Erscheinungen sind.

Die Verwesung, die oft nur als eine einfache Oxydation betrachtet wird, ist zwar eine solche, aber unter Vermittlung eines Fermentes. Sie findet statt, wenn ein organischer Körper mit einem Ferment, das durch den Einfluss der Luft leicht zersetzbar ist (aber auch Platin oder ein Alkali sein kann), der Einwirkung des atmosphärischen (insbesonders des ozonisirten) Sauerstoffs unter Gegenwart von Wasser bei einer gewissen Temperatur ausgesetzt wird. Die Verwesung beginnt mit Abgabe von Wasserstoff und endigt mit der Aufnahme von Sauerstoff; sie kann eine theilweise oder eine gänzliche sein. Im ersten Fall entstehen neben Wasser neue organische Verbindungen, in welchen ein Theil des Wasserstoffes durch Sauerstoff ersetzt wird, im letzten hingegen Wasser und Kohlensäure. Enthalten die verwesenden Körper Stickstoff, so entweicht dieser entweder als solcher oder er verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak oder, wenn alkalische Substanzen sind, mit Sauerstoff zu Salpetersäure; mitunter entstehen Ammoniak und Salpetersäure zugleich und hiermit also salpetersaures Ammoniak. Die Verwesung ist stets mit der Entwicklung von Wärme begleitet; da jene aber in der Regel sehr langsam vor sich geht, so entzieht sich letztere gewöhnlich der Beobachtung. In der Verwesung haben wir einen der wichtigsten Naturvorgänge, in Folge dessen todte Pflanzen- und Thierkörper in Verbindungen (Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Salpetersäure) übergeführt werden, die von den in der Entwicklung begriffenen Pflanzen aufgesaugt und hier zu neuen organischen und organisirenden Stoffen verarbeitet werden.

4) Zersetzungen durch Wasser und Wärme.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher im Allgemeinen die Elemente der organischen Körper zur Aeussereung neuer chemischer Thätigkeit veranlasst werden; ist es auch nicht auffallend, dass Wasser die Umänderungen der organischen Körper durch die Wärme nicht verhindert und dass also durch siedendes Wasser mancherlei Erscheinungen in denselben hervorgerufen werden können. Diese Erscheinungen bestehen in den wenigsten Fällen aus reinen

Spaltungen (wie z. B. bei der Mekonsäure in Komensäure, Kohlensäure und Wasser), vielmehr aus solchen Umsetzungen, welche mit der Aufnahme von Wasser oder dessen Elementen in die Zerlegungsproducte verbunden sind. Uebrigens finden dieselben Erscheinungen, welche durch Wasser und Wärme in organischen Körpern veranlasst werden, in der Regel auch durch die Einwirkung von Säuren oder Alkalien statt.

5) Zersetzungen durch die Salzzeuger.

Die organischen Körper erleiden unter der Einwirkung der Salzzeuger, besonders des Chlors, im minderen Grad durch Brom und am schwächsten durch Iod, mancherlei Veränderungen. Die gewöhnlichste Erscheinung ist die, welche durch Affinität der Salzzeuger zum Wasserstoff veranlasst wird, indem dieser theilweise oder gänzlich dem organischen Körper entzogen und zur Bildung der betreffenden Wasserstoffsäure verwendet wird. Bei der Entziehung des sämtlichen Wasserstoffes durch einen Salzzeuger findet, besonders bei Gegenwart von Wasser, eine totale Zersetzung des organischen Körpers statt, indem entweder der Kohlenstoff durch den Sauerstoff der organischen Verbindung (und des Wassers) in Kohlensäure verwandelt wird oder er mit dem Salzzeuger zu einer binären unorganischen Verbindung zusammentritt.

In sehr vielen Fällen findet bei der Einwirkung der Salzzeuger auf organische Körper die Substitution ihres Wasserstoffes durch Aequivalente jener statt, eine Erscheinung, die zur Begründung der Substitutionstheorie geführt hat; in anderen Fällen verbinden sich die Salzzeuger entweder mit dem unveränderten oder mit dem schon Substitutionen enthaltenden organischen Körper und nur in wenigen Fällen wird der verdrängte Wasserstoff nicht vollständig ersetzt. Um so weniger nun die Substitution eingreifend gewesen ist, um so näher stehen sich die Eigenschaften des ursprünglichen und des neuen Körpers. Uebrigens ist die Ausdehnung der Substitution abhängig von der Art, in welcher der Salzzeuger auf die organischen Körper wirkt, ob jener in grosser oder geringer Menge vorhanden ist, ob die Einwirkung im Sonnenlicht oder im Dunkeln, in der Wärme oder in der Kälte, langsam oder schnell stattfindet. Eigenthümliche Chlorsubstitutionen kommen bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid vor. Dass auch das Chlor in bereits Substitutionen enthaltenden Körpern durch Wasserstoff ersetzt, d. h. aus jenem der ursprüngliche organische Körper wieder erzeugt werden kann, ist bereits bei der Substitutionslehre angeführt worden.

6) Die Einwirkungen der Mineralsäuren auf organische Körper.

Die Mineralsäuren können in verschiedener Weise auf die organischen Körper einwirken, nemlich 1) sich mit denselben entweder in der Art eines Salzes oder in der einer Paarung verbinden, 2) als Contactsubstanz oder Gährungserreger eine Spaltung oder Umsetzung veranlassen, 3) eine Oxydation zu einer neuen organischen Verbindung zu Folge haben, oder 4) den organischen Körper gänzlich zerstören und in seine Elemente und in unorganische Verbindungen derselben zerlegen. Die wichtigsten Mineralsäuren zeigen jedoch hierbei nicht ein gleiches Verhalten und werden daher im Nachfolgenden näher besprochen.

Die Schwefelsäure wirkt im concentrirtesten Zustand auf verschiedene organische Körper vollständig zersetzend, indem sie in Folge ihrer Affinität zu Wasser die Elemente desselben in jenen bestimmt, zu Wasser zusammenzutreten, wobei eine schwarze, kohlige, in der Zusammensetzung den Humuskörpern ähnliche Masse gebildet wird. Mitunter wird aber auch die Schwefelsäure zersetzt und Schwefeligsäure gebildet, während der Sauerstoff auf die organische Substanz oxydirend wirkt. — Mit den organischen Basen bildet die Schwefelsäure eine Reihe von Verbindungen, die in Betreff des sauren Bestandtheiles die Eigenschaften der schwefelsauren Salze haben. — Gegen einige organische Körper verhält sich die Schwefelsäure wie ein Ferment, indem sie, z. B. die Holzfaser, das Stärkmehl und Gummi, durch Wasseraufnahme in Traubenzucker verwandelt, Terpentinöl und Citronenöl in isomere Körper umsetzt und Salicin, Hippursäure u. s. w. in mehrere Verbindungen spaltet. — Am wichtigsten ist das Verhalten der Schwefelsäure gegen organische Körper in den Fällen, wo sie damit gepaarte Verbindungen eingeht; derartige Verbindungen bildet sie unter gewissen Umständen mit den meisten organischen Körpern, die jedoch mitunter etwas verändert, z. B. ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff werden, ehe sie als Paarlinge in die Verbindung eintreten. In einigen Fällen solcher Paarungen scheint die Schwefelsäure als Unterschwefelsäure in Verbindung getreten zu sein und für andere Fälle ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass solche Verbindungen nicht Paarungen, sondern Substitutionen von Wasserstoff durch Schwefeligsäure sein könnten.

Die Phosphorsäure und Arsensäure sind im Ganzen noch wenig nach ihrem Verhalten gegen organische Körper studirt worden, doch kennt man bereits mehrere Paarungen der Phosphorsäure und benutzt sie im wasserfreien Zustand, aus organischen

Körpern Wasser abzuscheiden und dadurch kohlenstoffreichere Verbindungen darzustellen. Die Arsensäure ist dadurch merkwürdig, dass sie Zuckerlösungen eine rosen- bis fleischrothe Farbe ertheilt.

Die Salpetersäure wirkt auf die meisten organischen Körper verändernd und liefert im concentrirten Zustand und bei der Erwärmung als Endproducte in der Regel Kohlensäure, Wasser und Stickstoffoxyd, wobei die complicirten organischen Substanzen oft zuvor eine ganze Reihe organischer Zersetzungsproducte, unter denen Oxalsäure eine Hauptrolle und Bernsteinsäure, Benzoesäure, Benzoylwasserstoff, Zuckersäure u. s. w. eine Nebenrolle spielen und in den meisten Fällen scheint Blausäure, wenn auch nur als Nebenproduct, gebildet zu werden. — Mit den organischen Basen bildet die Salpetersäure neutrale Verbindungen, die in Betreff der Säure den Charakter der salpetersauren Salze haben. — In einigen Fällen wirkt die Salpetersäure auf organische Körper ohne Veränderung der organischen Beschaffenheit nur oxydierend und in einigen anderen Fällen bewirkt sie eine theilweise Entziehung des Wasserstoffes, ohne denselben zu substituiren.

Die merkwürdigste und eine sehr häufig studirte Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper ist die, wo sie selbst theilweise desoxydirt wird und als Untersalpetersäure in Aequivalenten (von NO_4) den verdrängten Wasserstoff substituirt. In diesen Substituten, welche Nitrokörper genannt werden, ist der chemische Charakter der ursprünglichen Körper nicht verändert, d. h. sie bleiben saurer, basischer oder neutraler Beschaffenheit, wenn der ursprüngliche Körper sauer, basisch oder indifferent ist. Der in ihnen enthaltene Stickstoff ist auch auf eine ganz andere Weise elementarisch gebunden, als in den übrigen stickstoffhaltigen Körpern. Die Nitrokörper verhalten sich gegen Eisenoxydul auf zweierlei Weise; die gewöhnlichen, wie z. B. die Schiessbaumwolle, werden durch Eisenoxydulsalze restituirt, wobei sich das Oxydul in Oxyd verwandelt und aller Stickstoff der Verbindung als Stickstoffoxydgas entweicht; die Nitrokörper der Kohlenwasserstoffe hingegen behalten bei der Berührung mit Eisenoxydulsalzen allen Stickstoff und es entstehen organische Basen.

Die Salpetersäure tritt nur sehr selten als Contactsubstanz oder als ein Paarling auf, was wohl dadurch bedingt ist, dass sie so ungemein leicht Sauerstoff abgibt, der im Moment seiner Abscheidung eine chemische Veränderung der vorhandenen organischen Substanz veranlasst.

Die Salzsäure wirkt im Allgemeinen der Schwefelsäure sehr ähnlich, jedoch weit schwächer, und bewirkt in keinem Fall eine Oxydation; nur in sehr concentrirtem Zustand wirkt sie zer-

störend auf die organischen Körper. Bei den stickstofffreien Körpern leitet man diese Zersetzung wie durch Schwefelsäure von dem Zusammentreten des Wasserstoffes und Sauerstoffes ab, um der Affinität der Salzsäure zum Wasser zu genügen; bei den stickstoffhaltigen Körpern hingegen ist diese Zerstörung dadurch bedingt, dass der Stickstoff mit dem Wasserstoff zu Ammoniak zusammentritt und ihn, wenn in dem organischen Körper nicht genug Wasserstoff enthalten ist, aus dem Wasser anzieht, während der Sauerstoff des organischen Körpers (und des Wassers) mit allem Kohlenstoff zu dem Oxyd eines einfacheren Radicals zusammentritt. — Mit den organischen Basen verbindet sich, so viel jetzt darüber bekannt ist, die Salzsäure als Ganzes zu einem chlorwasserstoffsäuren Salz. — Als Contactsubstanz zeigt die Salzsäure ebenfalls viel Aehnlichkeit mit der Schwefelsäure und in den sog. künstlichen Campherarten kann man Paarungen der Salzsäure mit Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_8$ oder $C_{20}H_{16}$) annehmen.

7) Einwirkung der Alkalien auf organische Körper.

Die feuerbeständigen Alkalien (und das Ammoniak) verbinden sich mit den organischen Säuren zu Salzen, die in Betreff der Base die eigenthümlichen Eigenschaften der betreffenden Salze zeigen. Ausserdem haben aber die Alkalien, besonders in der Hitze, die Eigenschaft, organische Säuren aus neutralen organischen Körpern zu erzeugen, wobei der hierzu nöthige Sauerstoff entweder aus der Luft oder, wie gewöhnlich, aus dem Hydratwasser des Alkali's aufgenommen und in letzterem Falle der Wasserstoff entweder als solcher in Freiheit gesetzt oder von der organischen Substanz angezogen wird. In mehreren Fällen wirken die Alkalien als Contactsubstanz dadurch, dass sie eine Umsetzung der Elemente oder eine Spaltung der Verbindungen veranlassen. In anderen Fällen und namentlich bei erhöhter Temperatur kommt auch die Affinität der Alkalien zur Kohlensäure ins Spiel und bewirkt, dass organische Körper in neue organische Verbindungen und Kohlensäure zerfallen. Die stickstoffhaltigen Körper geben beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalien Ammoniak, bei geringeren Mengen derselben aber Cyanmetalle, welche letztere vorzugsweise beim Glühen mit kohlen-säuren Alkalien gebildet werden.

8) Einwirkung oxydirender Stoffe auf organische Körper.

Gewisse Zersetzungsarten der organischen Körper durch Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkalien sind durch den Einfluss von freierwirdendem Sauerstoff bedingt und im Vorhergehenden angedeutet worden. Auch in anderen Fällen, wo Sauerstoff im

Moment seines Freiwerdens, wie aus Superoxyden mit Schwefelsäure, aus Chromsäure und Uebermangansäure u. s. w., auf organische Körper wirkt, entstehen verschiedene Veränderungen derselben, indem sich dieselben entweder höher oxydiren oder in Oxyde einfacherer Radicale verwandeln und dadurch namentlich Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. gebildet werden. Anderen organischen Körpern wird durch derartige oxydirende Einflüsse Wasserstoff entzogen und Sauerstoff zugeheilt, so dass die genannten Säuren entstehen; bei anderen organischen Complexen wird nur der eine Bestandtheil derselben höher oxydirt, der andere aber unverändert abgeschieden.

9) Reductionserscheinungen organischer Körper.

Man hat bis jetzt noch wenige Fälle, dass der Sauerstoff, das Chlor u. s. w. aus organischen Körpern vollständig entzogen werden könne und hierin ist der Grund der grossen Unsicherheit in der Lehre von den organischen Radicalen zu suchen, von denen wir bis jetzt nur wenige im isolirten Zustand kennen. Gewöhnlich ist der Versuch der Wegnahme des Sauerstoffes aus den organischen Körpern mit einer Zersetzung des Radicales verbunden. Andererseits ist es aber schon in mehreren Fällen gelungen, durch leicht oxydirbare Substanzen höhere organische Oxyde in niedrigere zu verwandeln; auch Substitutionen des Sauerstoffes durch Wasserstoff sind für einige Fälle bekannt und könnten als Desoxydationsvorgänge betrachtet werden.

Die Mittel, die zur Desoxydation organischer Körper dienen, sind leicht oxydirbare Metalle, wie Kalium oder dessen Amalgam, ferner gewisse Wasserstoffverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, auch Mischungen von Alkalien mit Eisenoxydulsalzen, manche Gährungsarten und in einigen Fällen auch die Electricität. Die grossartigsten, ihrem Wesen nach aber uns unbekanntes Desoxydationserscheinungen finden in dem pflanzlichen Lebensprocess statt, der es vermag, eine der beiden so festen unorganischen Verbindungen, die von den Pflanzen aufgesaugt werden, nemlich die Kohlensäure oder das Wasser, oder zum Theil wohl auch beide theilweise oder gänzlich zu entsauerstoffen und auf diese Weise die mannichfaltigsten Pflanzensubstanzen zu bilden. Auch im Thierorganismus scheinen Desoxydationsvorgänge, wenn auch gegen die hier vorwaltende Zersetzung durch Oxydation sehr zurücktretend, vorzukommen und besonders die Bildung von Fett und die Erzeugung des Wachses davon abhängig zu sein.

Die Eintheilung der organischen Körper.

Bei der Gruppierung der organischen Körper zu Haupt- und Nebenfamilien legt man entweder ein künstliches oder ein natürliches System zu Grund, stösst aber in beiden Fällen auf solche Schwierigkeiten, dass nie das eine ohne das andere System streng durchgeführt werden kann. Im Nachstehenden soll, ganz abgesehen von den Radicalen, die Eintheilung nach drei grossen Familien dargelegt und bei diesen und ihren Unterfamilien der allgemeine Charakter der dahin gehörenden organischen Körper erörtert werden, während in Betreff der Specialitäten, insofern sie nur in irgend einem Zusammenhang mit der pharmaceutischen Chemie stehen, auf die zweite Abtheilung des Werkes zu verweisen ist. Die drei Hauptfamilien der organischen Körper sind die organischen Säuren, die organischen Basen und die sog. indifferenten, d. h. diejenigen Körper, die man aus gewissen Gründen nicht als Säuren oder Basen betrachten darf, wenn gleich sie sich häufig mit Basen und Säuren verbinden können.

I. Die organischen Säuren.

Die meisten organischen Körper gehen mit den stärksten Basen Verbindungen ein, ohne dass diese alle denen der Mineralsäuren mit den betreffenden Basen analog sind; deshalb werden auch nur diejenigen organischen Körper, sie mögen Natur- oder Kunsterzeugnisse sein, als organische Säuren betrachtet, die mit allen oder den meisten stärkeren und schwächeren Basen Reihen von Verbindungen bilden, die den Salzen der Mineralsäuren analog sind.

Die organischen Säuren haben zwar meist die ganz allgemeinen Eigenschaften der unorganischen Säuren, nemlich die Reaction, das Sättigungsvermögen für Basen, das elektronegative Verhalten, zum Theil auch den sauren Geschmack, aber sonst wenig Charakteristisches. Viele derselben sind fest und zum grossen Theil krystallisirbar, andere aber und zwar nicht wenige tropfbarflüssig. In der Hitze zeigen sie sich auf dreierlei Weise verschieden; die meisten werden dadurch verkohlt und geben dann die gewöhnlicheren Zersetzungsproducte; andere bilden dabei neue eigenthümliche Säuren, die sog. Brenzsäuren; endlich giebt es auch solche organische Säuren, die sich als Ganzes, d. h. unzersezt verflüchtigen lassen. In dem Verhalten gegen Wasser und Weingeist, d. h. in der Löslichkeit zeigen sich die meisten Säuren gleich, wenn auch in den Verhältnissen sehr verschieden; in beiden Flüssigkeiten sind fast nur die Harnsäure und die

Schleimsäure, in Wasser die nicht flüchtigen Fettsäuren und einige Harzsäuren unlöslich. Die Salze sämtlicher organischer Säuren werden selbst bei Abschluss der Luft in erhöhter Temperatur zersetzt. Die Alkalisalze sind meist in Wasser löslich und geben beim Erhitzen kohlen saure Salze oder, wenn die Säure stickstoffhaltig ist, Cyanalkalimetalle. Die Erd- und Metallsalze zeigen je nach ihrer Säure ein sehr verschiedenes Verhalten gegen Wasser und Weingeist; die flüchtigen Fettsäuren, die Glieder der Milchsäuregruppe und die gepaarten Schwefelsäuren geben Salze, die fast sämtlich in Wasser löslich sind.

In Betreff der Constitution der organischsauren Salze hat man das aus der unorganischen Chemie bekannte Gesetz in Anwendung gebracht, dem zu Folge diejenigen als neutral betrachtet werden, in denen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 zu der Atomenzahl des in der Säure enthaltenen Sauerstoffes verhält. Die strenge Durchführung dieses Gesetzes für die Anschauungsweise der Neutralität der organischsauren Salze hat aber sehr viele Formwidrigkeiten und lässt manche Beobachtungen und Erscheinungen ganz unerklärlich. Hierdurch hat sich Liebig veranlasst gesehen, die schon früher von Davy aufgestellte Ansicht über die Constitution der wasserhaltigen Säuren (nach welcher diese bei ihrer Verbindung mit den Basen nicht das Wasser verlieren, sondern den Wasserstoff denselben zur Reduction des Oxydes hergeben und das reducirte Metall sich unmittelbar mit der Säure, die jenen Sauerstoff des Wassers als integrierenden Bestandtheil enthalte, verbinde und wonach die wasserhaltigen Säuren nicht Hydrate, sondern Wasserstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale [z. B. die concentrirte Schwefelsäure nicht SO_3HO sondern SO_4H] und die Salze nicht Amphidsalze, sondern Haloidsalze [z. B. das schwefelsaure Kali nicht KO, SO_3 sondern SO_4K] seien) auch auf die organischen Säuren auszudehnen und diese, insofern sie nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch 1, 2 oder 3 Antheile Hydratwasser enthalten, als Verbindungen sauerstoffhaltiger Radicale mit 1, 2 oder 3 Aequivalenten Wasserstoff zu betrachten. Nach dieser Ansicht also verbindet sich beim Zusammentreffen von Säuren und Basen der nicht zum Radical gehörende Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser und wird durch das reducirte Metall substituiert und ist die Sättigungscapacität einer Säure weder von ihrem Sauerstoffgehalt noch von dem Radical selbst, sondern nur von dem durch ein anderes Element und namentlich durch ein Metall ersetzbaren Wasserstoff abhängig; es nimmt die Sättigungscapacität einer Säure zu oder ab, je nachdem der ausserhalb des Radicales befindliche Wasserstoff vermehrt oder vermindert wird,

sie bleibt aber dieselbe, wenn die Bestandtheile des Radicales sich vermehren, also das Atomengewicht desselben erhöht wird, aber jener ersetzbare Wasserstoff unverändert erhalten ist. Die Säuren sind ein-, zwei- oder dreibasische Säuren, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Atome ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

Diese Anschauungsweise findet auch in späteren Beobachtungen über die Existenz der sogenannten wasserfreien Säuren eine weitere Stütze. Es ist nemlich gelungen, aus verschiedenen Säurehydraten die Körper zu gewinnen, welche die Constitution der wasserfrei gedachten Säuren haben und deshalb Anhydride genannt werden; sie haben aber die wesentlichen Eigenschaften einer Säure verloren, sind in Wasser schwer oder gar nicht löslich und nehmen bei längerer Berührung mit Wasser, leichter mit wässrigen Alkalien Wasser auf, wodurch sie die Eigenschaften der Säuren wieder erlangen. Es ist daher sehr fraglich, ob das Wasser, durch dessen Entziehung die Anhydride gebildet und sie auch wieder in die ursprünglichen Säuren zurückgeführt werden, als solches oder als Wasserstoff und Sauerstoff vorhanden ist. Durch Lösen der Anhydride in Weingeist entstehen die entsprechenden Aetherarten unter Abscheidung von Wasser; in wasserfreiem Aether sind sie aber ohne Veränderung löslich. Die Anhydride treten zuweilen als Paarlinge derselben Säure, aus der sie entstanden, auf, ohne dass sie selbst eine Basis zu sättigen vermögen. — Die Anhydride der mehrbasischen Säuren sind zum Theil durch einfache Entwässerung darstellbar und meist fest, sogar krystallisirbar und geben bei der Berührung mit Ammoniak Amidsäuren; die Anhydride der einbasischen Säuren, die zuweilen als Doppelanhydride, d. h. als Verbindungen zweier wasserfreien Säuren auftreten, sind hingegen meist neutrale, farblose, im Wasser untersinkende Flüssigkeiten und geben mit Ammoniak neutrale Amide.

Ausser den Anhydriden giebt es noch theilweise des Sauerstoffes, beraubte Säuren, die aber nicht für sich, sondern nur in Verbindung mit Ammoniak, dem aber proportional jenem Sauerstoffverlust Wasserstoff entzogen ist, bestehen können. Diese desoxydirten Säuren stellen die sogenannten Amid-, Imid- und Nitrilverbindungen dar, die unten in einer besonderen Gruppe näher charakterisirt werden.

Ganz neuerdings hat man auch die Beobachtung gemacht, dass gewisse und vielleicht alle Säureradiale Superoxyde bilden können, wenn man deren Anhydride oder Chlorverbindungen mit Baryumsuperoxyd und Wasser oder Aether zusammenbringt; die bis jetzt so dargestellten sog. organischen Säuresuperoxyde, das Benzoylsuperoxyd und Acetylsuperoxyd, verpuffen beim Erhitzen, er-

steres schwach, letzteres aber so heftig, dass das Gefäß in die kleinsten Trümmer zerschmettert wird.

Die organischen Säuren sind theils Producte organischer Prozesse in den lebenden Pflanzen und Thieren, theils Erzeugnisse atmosphärischer Einflüsse nach dem Absterben der Organismen, theils der Kunst des Chemikers aus anderen organischen Körpern verschiedener Natur. Einige der natürlichen organischen Säuren finden sich allgemeiner verbreitet in den Organismen und kommen dann, wie die übrigen natürlichen Säuren, theils nur mit Wasser, d. h. frei, theils mit unorganischen und organischen Basen verbunden vor. Die theilweise entsauerstofften Säuren finden sich nur in wenigen natürlichen Amiden und die Anhydride sind bis jetzt nur als Kunstproducte bekannt. Einige Pflanzen- und Thiersäuren, wie Oxalsäure, Benzoesäure, Weinsäure u. s. w. lassen sich künstlich erzeugen.

Stickstofffreie organische Säuren.

Nach dem Fehlen oder Vorhandensein von Stickstoff werden die organischen Säuren in zwei Reihen geschieden, von denen jede wieder nach gewissen allgemeinen Eigenschaften und nach den Verhältnissen der Constitution der einzelnen Glieder in verschiedene Gruppen zerfällt.

A. Stickstofffreie organische Säuren.

Die Säuren dieser Constitution sind vorzugsweise Erzeugnisse der Natur, besonders des Pflanzenreiches; doch lassen sich auch viele stickstofffreie Säuren aus anderen organischen Körpern bilden. Die sehr sauerstoffreichen Säuren dieser Reihe sind nicht selten ätzend sauer und von starker Affinität zu den Basen, dagegen die mit sehr hohem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von sehr schwach elektronegativer Beschaffenheit, so dass ihre Salze selbst durch Kohlensäure zersetzt werden.

Erste oder Fettsäuregruppe. Formel der Hydrate = $C_n H_n O_4$.

Die Säuren dieser Gruppe sind im mit Wasser verbundenen Zustand als Verbindungen von Multiplis eines dem ölbildenden Gas isomeren Kohlenwasserstoffes mit 4 Antheilen Sauerstoff zu betrachten. Die Verbindungen mit Basen, wobei 1 Antheil Wasser austritt, sind demnach nach der gewöhnlichen Ansicht über die Salzbildung aus Säure ($C_n H_{n-1} O_3$) und Base (MeO) oder nach der Liebig'schen Ansicht aus dem Metall (Me) und dem Radical ($C_n H_{n-1} O_4$) zusammengesetzt, so dass der Wasserstoff, der der allgemeinen Formel $C_n H_n O_4$ fehlt, durch Metall substituirt wird.

Die
wiss
eine
unte

Amei
Essig
Metz
Butte
Baldu
Capro
Oena
Capry
Pelar
Capri
Ricin
Laure
Cocin
Myris
Stillis
Aetha

F

Marg
Stear
Bassi
Arach
Behen
Cerot
Melis

den
stei
in
Dei
pri
che
des
tig
Rei

tun
the
En

Die hierher gehörenden Säuren bilden eine lange Reihe, die gewiss noch vergrössert wird, da in derselben, wenn man sie als eine arithmetisch steigende betrachtet, noch einzelne Glieder noch untenhin fehlen. Es gehören nemlich hierher:

	Siedpunkt =
Ameisensäure	$C_2 H_4 O_3, HO=C_2 H_2 O_4$ od. $2CH_4O$, 99^0
Essigsäure	$C_4 H_6 O_3, HO=C_4 H_4 O_4$,, $4CH_4O$, $117,3^0$
Metacetonsäure	$C_6 H_8 O_3, HO=C_6 H_6 O_4$,, $6CH_4O$, 142^0
Buttersäure	$C_8 H_{10} O_3, HO=C_8 H_8 O_4$,, $8CH_4O$, 164^0
Baldriansäure	$C_{10} H_{12} O_3, HO=C_{10} H_{10} O_4$,, $10CH_4O$, 175^0
Capronsäure	$C_{12} H_{14} O_3, HO=C_{12} H_{12} O_4$,, $12CH_4O$, 198^0
Oenanthsäure	$C_{14} H_{16} O_3, HO=C_{14} H_{14} O_4$,, $14CH_4O$, 212^0
Caprylsäure	$C_{16} H_{18} O_3, HO=C_{16} H_{16} O_4$,, $16CH_4O$, 236^0
Pelargonsäure	$C_{18} H_{20} O_3, HO=C_{18} H_{18} O_4$,, $18CH_4O$, 260^0
Caprinsäure	$C_{20} H_{22} O_3, HO=C_{20} H_{20} O_4$,, $20CH_4O$, unter
Ricinstearinsäure	$C_{22} H_{24} O_3, HO=C_{22} H_{22} O_4$,, $22CH_4O$, 300^0 ;
Laurostearinsäure	$C_{24} H_{26} O_3, HO=C_{24} H_{24} O_4$,, $24CH_4O$,
Cocinsäure	$C_{26} H_{28} O_3, HO=C_{26} H_{26} O_4$,, $26CH_4O$,
Myristinsäure	$C_{28} H_{30} O_3, HO=C_{28} H_{28} O_4$,, $28CH_4O$,
Stillistearinsäure	$C_{30} H_{32} O_3, HO=C_{30} H_{30} O_4$,, $30CH_4O$,
Aethyl- oder Cetylsäure)	} $C_{32} H_{34} O_3, HO=C_{32} H_{32} O_4$,, $32CH_4O$,
und	
Palmitinsäure	} $C_{34} H_{36} O_3, HO=C_{34} H_{34} O_4$,, $34CH_4O$,
Margarinsäure	
Stearinsäure	} $C_{36} H_{38} O_3, HO=C_{36} H_{36} O_4$,, $36CH_4O$,
Bassiasäure	
Arachinsäure	$C_{40} H_{42} O_3, HO=C_{40} H_{40} O_4$,, $40CH_4O$,
Behensäure	$C_{42} H_{44} O_3, HO=C_{42} H_{42} O_4$,, $42CH_4O$,
Cerotinsäure	$C_{54} H_{56} O_3, HO=C_{54} H_{54} O_4$,, $54CH_4O$,
Melissinsäure	$C_{60} H_{62} O_3, HO=C_{60} H_{60} O_4$,, $60CH_4O$.

Die Glieder dieser Gruppe sind durchaus homologe Körper, denn neben dieser Analogie in der Constitution haben sie, wenigstens immer die sich zunächst stehenden Glieder, viel Gleichartiges in anderen Eigenschaften und in ihren Zersetzungsercheinungen. Der Siedpunkt derselben steigt von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und von da an sind die Glieder unter den gewöhnlichen Umständen nicht mehr ohne Zersetzung flüchtig. Man trennt deshalb auch diese Gruppe in flüchtige und in nicht flüchtige Fettsäuren, zu welchen letzteren die Glieder der obigen Reihe gehören, bei denen der Siedpunkt nicht angegeben ist.

Die flüchtigen Fettsäuren geben zu mancherlei Beobachtungen Anlass, die einen grossen Einfluss auf die Entwicklung des theoretischen Theiles der organischen Chemie ausgeübt haben und die Entdeckungen und Beobachtungen, welche durch die Arbeiten der tüch-

tigsten Chemiker gerade über diesen Zweig der organischen Chemie gemacht worden sind, haben auf die Entwicklung anderer Theile der Chemie gewirkt. Hier sind zunächst die Alkohole, Aldehyde, Amide, Imide und Nitrile von grosser Bedeutung, die in der dritten Hauptfamilie (S. 185 ff.) im Allgemeinen angedeutet werden.

Zweite oder Bernsteinsäuregruppe.

Formel der Hydrate: $C_n H_{n-1} O_4$.

Bernsteinsäure	$C_4 H_2 O_3, HO$	oder	$C_4 H_3 O_4,$
Lipinsäure	$C_5 H_3 O_3, HO$	„	$C_5 H_4 O_4,$
Adipinsäure	$C_6 H_4 O_3, HO$	„	$C_6 H_5 O_4,$
Pimelinsäure	$C_7 H_5 O_3, HO$	„	$C_7 H_6 O_4,$
Korksäure	$C_8 H_6 O_3, HO$	„	$C_8 H_7 O_4,$
Brenzölsäure	$C_{10} H_8 O_3, HO$	„	$C_{10} H_9 O_4;$

oder Formel der Hydrate: $C_n H_{n-2} O_8$.

Oxalsäure	$C_4 O_6,$	2HO	oder	$C_4 H_2 O_8,$
Bernsteinsäure	$C_8 H_4 O_6,$	2HO	„	$C_8 H_6 O_8,$
Korksäure	$C_{16} H_{12} O_6,$	2HO	„	$C_{16} H_{14} O_8.$

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Säuren sind folgende; sie sind leicht krystallisirbar, über 100^0 schmelzbar und bei höherer Temperatur in stickenden Dämpfen unzersetzt flüchtig, haben aber kalt keinen Geruch, schmecken stark sauer, röthen Lackmus und sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Mehrzahl der Glieder dieser Reihen, welche beide homologe sind, entstehen aus Fetten und einigen anderen Stoffen durch Salpetersäure.

Dritte oder Oelsäuregruppe.

Formel der Hydrate: $C_n H_{n-2} O_4$.

Akrylsäure	$C_6 H_3 O_3, HO$	oder	$C_6 H_4 O_4$
Angelicasäure	} $C_{10} H_7 O_3, HO$	„	$C_{10} H_8 O_4$
Camphersäure			
Damalursäure	$C_{14} H_{11} O_3, HO$	„	$C_{14} H_{12} O_4$
Campholsäure	$C_{20} H_{17} O_3, HO$	„	$C_{20} H_{18} O_4$
Damolsäure	$C_{26} H_{23} O_3, HO$	„	$C_{26} H_{24} O_4$
Physetölsäure	$C_{32} H_{29} O_3, HO$	„	$C_{32} H_{30} O_4$
Oelsäure	$C_{36} H_{33} O_3, HO$	„	$C_{36} H_{34} O_4$
Döglingsäure	$C_{38} H_{35} O_3, HO$	„	$C_{38} H_{36} O_4$
Erucasäure	$C_{44} H_{41} O_3, HO$	„	$C_{44} H_{42} O_4$

Insofern diese homologen Säuren eine arithmetische Reihe bilden sollten, so fehlen noch verschiedene Glieder. Jedoch zeigen dieselben nur in Betreff der Constitution das Gemeinsame, während sie sonst sehr verschieden sind. Die fünf letzten Säuren sind eigentliche Oelsäuren und nur bei niedriger Temperatur

fest, nicht flüchtig und von schwach saurer Reaction; die übrigen Säuren dieser Gruppe sind entweder fest und nur beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimirbar oder flüssig und leicht flüchtig.

Vierte oder Benzoësäuregruppe.

Formel der Hydrate: $C_n H_{n-8} O_4$.

Benzoësäure	$C_{14} H_6 O_3, HO$	oder	$C_{14} H_6 O_4,$
Toluylsäure	$C_{16} H_7 O_3, HO$	„	$C_{16} H_8 O_4,$
Myroxylinsäure	$C_{15} H_6 O_3, HO$	„	$C_{15} H_7 O_4,$
Cuminsäure	$C_{20} H_{11} O_3, HO$	„	$C_{20} H_{12} O_4,$
Copaivsäure	$C_{40} H_{31} O_3, HO$	„	$C_{40} H_{32} O_4;$

oder die Formel $C_n H_{n-8} O_6$:

Salicylsäure	$C_{14} H_5 O_5, HO$	oder	$C_{14} H_6 O_6,$
Anissäure	$C_{16} H_7 O_5, HO$	„	$C_{16} H_8 O_6,$
Phloretsäure	$C_{18} H_9 O_5, HO$	„	$C_{18} H_{10} O_6,$
Copalsäure	$C_{40} H_{31} O_5, HO$	„	$C_{40} H_{32} O_6;$

oder die Formel $C_n H_{n-10} O_4$ oder 6:

Zimmtsäure	$C_{18} H_7 O_3, HO$	oder	$C_{18} H_8 O_4,$
Cumarinsäure	$C_{18} H_7 O_5, HO$	oder	$C_{18} H_8 O_6.$

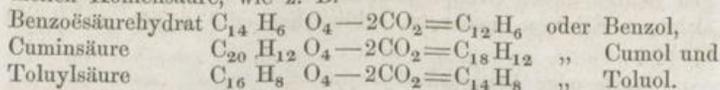
Obgleich die Constitution der angeführten Säuren eine vierfache ist, so zeigen sie doch in ihren Zersetzungen und Ableitungen eine so grosse Analogie, dass sie füglich in einer Gruppe zusammengefasst werden können. Die niederen Oxyde der Radicale jener wasserfreien Säuren kennt man zwar nicht im isolirten Zustand, aber wohl in den Verbindungen mit Wasserstoff, wo sie theils von saurer, theils von basischer, theils von indifferenten Beschaffenheit sind und flüchtige Oele oder Stearoptene darstellen. Betrachtet man hingegen die Säurehydrate selbst als die Radicale, so lassen sich die niedrigeren Oxyde leichter mit denselben vergleichend betrachten, wie z. B.

Benzoësäure-

hydrat	$C_{14} H_6 O_4$	d. niedr. Oxyd	aber, d. Bittermdlöl	$C_{14} H_6 O_2,$
Salicylsäure	$„ C_{14} H_6 O_6 „$	„	„	„ Salicyligs. $C_{14} H_6 O_4,$
Zimmtsäure	$„ C_{18} H_8 O_4 „$	„	„	„ Zimmtöl $C_{18} H_8 O_2,$
Cumarinsäure	$„ C_{18} H_8 O_6 „$	„	„	„ Cumarin $C_{18} H_8 O_4.$

ist. Gewöhnlich gehen auch diese niederen Oxyde schon durch den Einfluss der atmosphärischen Luft in die höheren Oxyde, in die Säuren über und mit den Salzzeugern u. s. w. Verbindungen ein, wobei sie 1 Aequivalent Wasserstoff verlieren, also die Radicale der wasserfreien Säuren in Verbindung treten. — Diejenigen Säurehydrate dieser Gruppe, die den Formeln $C_n H_{n-8}$ oder $10 O_4$ entsprechen, liefern gewöhnlich beim Erhitzen mit ätzenden Alka-

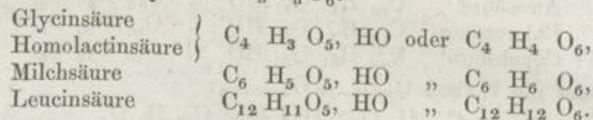
lien sauerstofffreie Oele und zwar meist unter Verlust von 2 Antheilen Kohlensäure, wie z. B.



In diesen drei öligen Producten ist aber durch Chlor, Untersalpetersäure u. s. w. immer nur 1 Antheil Wasserstoff substituierbar, so dass man sie für Wasserstoffverbindungen der Radicale nach der Formel $C_n H_{n-7}$ betrachten kann, welche selbst gleich dem Methyl, Aethyl und anderen Radicalen nach der Formel $C_n H_{n-1}$ künstliche Alkaloide bilden können, indem sie darin 1 oder mehrere Antheile Wasserstoff des Ammoniaks ersetzen.

Fünfte oder Milchsäuregruppe.

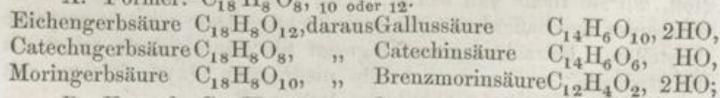
Formel der Hydrate: $C_n H_n O_6$.



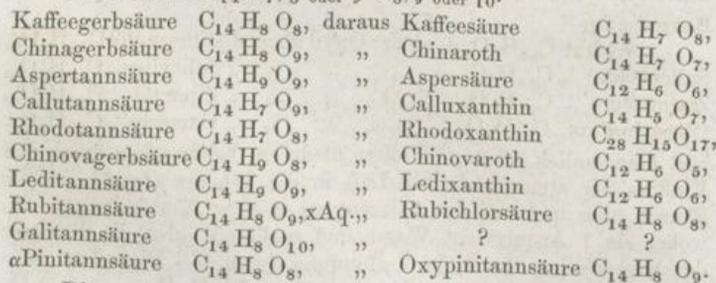
Diese Säuren scheinen gepaarte Ameisensäure mit den Aldehyden der Ameisensäure, Essigsäure und Baldriansäure zu sein; sie sind im wasserärmsten Zustand ölig, nicht krystallisierbar, von stark saurer Reaction, nicht flüchtig und in Wasser, Weingeist und Aether löslich und geben mit den Basen lösliche und zum Theil krystallisirbare Salze.

Sechste oder Gerbsäuregruppe und ihre Ableitungen.

A. Formel: $C_{18} H_8 O_8, 10$ oder 12 .



B. Formel: $C_{14} H_7, 8$ oder $9 O_8, 9$ oder 10 .



Diesen Säuren schliessen sich in Betreff der Constitution noch die Ipecacuanhasäure ($C_{14} H_8 O_6, HO$), die Chinasäure ($C_{14} H_{10} O_{10}$,

2HO), die Rutinsäure ($C_{12}H_8O_8$) und die Chinovasäure ($C_{12}H_9O_9$) an. Die Säuren der Kiefer, die β Pinitansäure ($C_{14}H_7O_7$) und Cortepinitansäure ($C_{16}H_7O_{11}$) sind hingegen wirkliche Gerbsäuren, deren Zersetzungsproducte noch wenig bekannt sind.

Die Gerbsäuren sind als gepaarte Säuren (s. folgende Gruppe) zu betrachten, und zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich un-
gemein leicht und schon an der Luft zersetzen, nicht krystallisir-
bar sind, nicht sauer, sondern rein zusammenziehend schmecken,
in Wasser und Weingeist löslich sind, Eisenoxydsalze dunkel
färben, Leim und Eiweiss, so wie die meisten Metalloxyde und
die organischen Basen fällen, bei der trocknen Destillation beson-
dere Brenzsäuren geben und mit Basen sehr leicht zersetzbare
Salze bilden. Die Gerbsäuren von der Constitution $C_{14}H_6O_n$
(im wasserfreien Zustand) geben bei der Behandlung mit Säuren
Wasser ab und bilden rothe oder gelbe Farbstoffe; die übrigen
nehmen dabei Wasser auf, um Zucker und eine neue Säure zu
bilden.

Siebente Gruppe. Gepaarte Säuren.

Es ist bereits oben S. 156 ff. der Begriff von gepaarten Körpern
dargelegt und angeführt worden, dass selbst Mineralsäuren orga-
nische Körper als Paarlinge aufnehmen können, ohne in ihrem
Sättigungsverhältniss gegen wirkliche basische Körper gestört zu
werden. Von diesen gepaarten Mineralsäuren, die in einer sehr
grossen Zahl bereits bekannt sind, müssen aber diejenigen sauren
Verbindungen derselben Säuren mit gewissen organischen Kör-
pern unterschieden werden, die nicht mehr die ganze Sättigungs-
capacität der Säure haben; derartige Verbindungen, die besonders
bei den sog. Halidbasen häufig vorkommen, sind nur als saure
Salze zu betrachten, welche aber noch soviel Base neutralisiren
können, als der Ueberschuss der Säure über das neutrale Salz
aufzunehmen vermag.

Von den copulirten Säuren sollen aber im Nachstehenden
nur diejenigen angeführt und zusammengestellt werden, deren beide
Paarlinge selbst organische Körper sind oder beim Auftreten bilden.
Leider ist aber unter den stickstofffreien organischen Säuren die Zahl
derjenigen, welche man bis jetzt in genau untersuchte Körper zu
spalten vermochte, noch sehr gering; doch lässt es sich voraus-
setzen, dass auch die übrigen als copulirte Säuren erkannt wor-
den. Durch diese Unbekanntschaft mit der wahren Constitution
in der Mehrzahl der noch zu erwähnenden organischen stickstoff-
freien Säuren ist der Zwang gegeben, dieselben in zwei Abthei-
lungen zu bringen.

1. Erkannte gepaarte Säuren.

- a. Paarlinge: Benzoës. u. Glycinsäure: d. Benzoëglycins. $C_{18}H_7O_7, HO$,
 b. Paarlinge: Ameisens. u. Benzoylwasserst.: d. Mandels. $C_{16}H_7O_5, HO$,
 c. Paarlinge: „ Benzoylwasserst. u. Zuck.: Amygdalins. $C_{40}H_{26}O_{24}, HO$,
 d. Paarlinge: Chiococcas. und Zucker: die Cainsas. $C_{16}H_{13}O_7, HO$,
 e. Paarlinge: Alizarin und Zucker: Ruberythrins. $C_{72}H_{27}O_{27}, 3OH$,
 f. Paarlinge: verschiedener Art: die Gerbsäuren (s. sechste Gruppe).

2. Gepaarte Säuren von unbekannter Constitution.

Die übrigen stickstofffreien organischen Säuren lassen sich bis jetzt nur nach einigen allgemeinen Eigenschaften oder ihrem Vorkommen zusammenstellen, so dass sie folgende Untergruppen bilden.

Erste Untergruppe

Zuckersäure: $C_6H_4O_7, HO$; Schleimsäure: $C_{12}H_8O_{14}, HO$.

Die erstere entsteht aus allen Zuckerarten (mit Ausnahme des Milchzuckers, der die letztere liefert) durch Einwirkung von Salpetersäure; beide Säuren sind im wasserfreien Zustand isomer.

Zweite Untergruppe.

Aepfelsäure: $C_8H_6O_{10}$; Fumarsäure: $C_8H_4O_8$;

Maleinsäure: $C_8H_4O_8$.

Die beiden ersten finden sich in Pflanzen fertig gebildet, nicht aber die letztere, die aus der ersten und zweiten Säure erzeugt wird.

Dritte Untergruppe.

Weinsäure: $C_8H_4O_{10}, 2HO$; Traubensäure: $C_8H_5O_{12}, 2HO$.

Die Traubensäure lässt sich aus gewissen Salzen der ersten erzeugen, mit der sie aber auch fertig gebildet (vielleicht nur in Folge der Behandlung bei der Reinigung) im Weinstein der südeuropäischen Weinarten vorkommt. Beide Säuren bestehen in Modificationen, von denen die eine das polarisirte Licht links, die andere rechts dreht; die Weinsäure hat eine darauf unwirksame Modification und lässt sich auch künstlich erzeugen.

Vierte Untergruppe.

Citronensäure $C_{12}H_5O_{11}, 3HO$; Aconitsäure $C_{12}H_6O_{12}$.

Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure $C_{10}H_4O_6, 2HO$.

Nur die Citronensäure ist noch nicht künstlich gebildet worden; aus ihr aber lassen sich die auch in *Aconitum*- und *Equisetum*-Arten (*Equisetsäure*) vorkommende Aconitsäure und die beiden folgenden Säuren erzeugen, indem die Aconitsäure durch Wegnahme von $2HO$, die Itaconsäure und Citraconsäure durch Wegnahme von $2HO$ und $2CO_2$ entstehen. Die Mesaconsäure bildet sich aus der Citraconsäure durch sehr verdünnte Salpetersäure, aber nicht aus Itaconsäure.

Fünfte Untergruppe.

Mekonsäure = $C_{14}H_{11}O_{11}$, 3HO; Komensäure und Parakomensäure = $C_{12}H_4O_{10}$ Brenzmekonsäure = $C_{10}H_3O_5$, HO.

Chelidonsäure $C_{14}H_2O_{10}$, 3HO; Chelidinsäure = $C_{14}H_4O_{12}$.

Die Grundsäuren, die Mekonsäure und Chelidonsäure, sind nicht künstlich darstellbar; die abgeleiteten Säuren entstehen durch Abgabe von Wasser (allein bei Chelidinsäure) und Kohlensäure.

Sechste Untergruppe. Harzsäuren (s. zweite Abtheilung).

Siebente Untergruppe. Flechtensäuren und ihre Ableitungen oder Spaltungen.

Erythrinaure = $C_{20}H_{11}O_{10} \times 2 + 2HO =$ Orsellinsäure = $C_{16}H_8O_8 +$ Pikoerythrin = $C_{24}H_{16}O_{14}$;

Orsellinsäure = Orcin $C_{14}H_8O_4 + 2CO_2$;

Alphaorsells. = $C_{32}H_{14}O_{14} + 2HO = 2C_{16}H_8O_8$ (Orsellinsäure);

Betaorsellsäure = $C_{34}H_{16}O_{15} = C_{16}H_8O_8$ (Orsellinsäure) + Rocellinin = $C_{18}H_8O_7$;

Evernsäure = $C_{34}H_{16}O_{14} + 2HO = C_{16}H_8O_8$ (Orsellinsäure) +

Everninsäure = $C_{18}H_{10}O_8$;

Gyrophorsäure = $C_{36}H_{18}O_{15}$: Endproducte Orcin und Kohlensäure;

Urninsäure = $C_{38}H_{18}O_{14} =$ Betaorcin $C_{34}H_{18}O_6 + 4CO_2$;

Chrysophansäure = $C_{10}H_4O_3$, und Rocellsäure = $C_{24}H_{22}O_5$, HO.

Achte Untergruppe. Farbsäuren (siehe zweite Abtheilung).

Neunte Untergruppe. Gallensäuren.

Die stickstofffreien Säuren der Galle sind nur Spaltungen der stickstoffhaltigen Gallensäuren und deshalb in der folgenden Abtheilung zu betrachten. Ob die Lithofellinsäure ($C_{40}H_{36}O_7$, HO) der ächten orientalischen Bezoare ein primäres Erzeugniß oder ebenfalls ein Spaltungsproduct ist, läßt sich bis jetzt nicht entscheiden, doch ist das letztere wahrscheinlich.

Zehnte Untergruppe. Die Humuskörper.

In der aus Fäulniß und Verwesung gemischten Gährung, welche die Vermoderung genannt wird, entstehen aus den organischen Körpern braungelbe oder schwarzbraune, stickstofffreie (ob alle?), unkrystallisirbare, geruch- und geschmacklose, nicht flüchtige Substanzen, die sehr begierig Ammoniak absorbiren, in Wasser entweder für sich oder unter Mitwirkung von Alkalien löslich oder in beiden Fällen unlöslich sind, gelbe oder braune Verbindungen bilden und zum grossen Theil von wirklich saurer Beschaffenheit sind. Diese Substanzen, die obigen Namen führen, und in ihrer Zusammensetzung in einem Zusammenhang zu stehen scheinen, sind folgende:

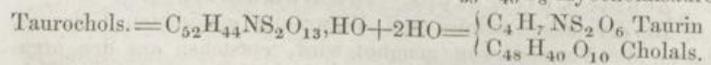
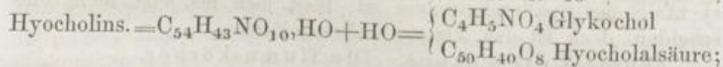
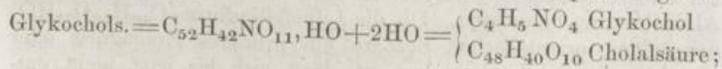
In reinem Wasser lösliche: Quellsäure = $C_{24}H_{12}O_{16}$, $3HO + NH_4O$.
 Quellsalzsäure = $C_{48}H_{12}O_{24}$, $4HO$.
 in wässrigen Alkalien lösliche: Ulminsäure = $C_{40}H_{14}O_{12}$.
 Huminsäure = $C_{40}H_{12}O_{12}$.
 Geïnsäure = $C_{40}H_{12}O_{14}$.
 unlösliche Humuskörper: Ulmin = $C_{40}H_{16}O_{14}$.
 Humin = $C_{40}H_{15}O_{15}$.

Es giebt noch mehrere andere stickstofffreie Säuren, die aber so isolirt stehen oder noch so wenig untersucht worden sind, dass sie in keine der Haupt- oder Untergruppen eingereiht werden können, wesshalb ihre Aufñührung unwesentlich ist.

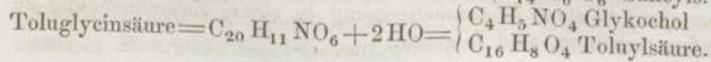
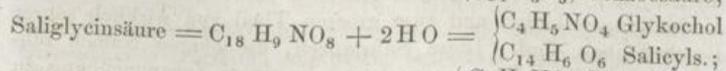
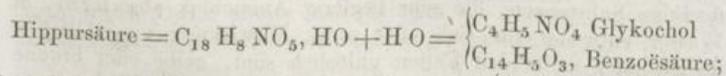
B. Stickstoffhaltige organische Säuren.

Die Anzahl der natürlich vorkommenden wirklich stickstoffhaltigen Säuren ist im Verhältniss zu denjenigen, die künstlich erzeugt werden können, nicht sehr gross. Die natürlichen organischen Säuren dieser Abtheilung sind wahrscheinlich sämmtlich gepaarte Säuren und lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen, während die künstlichen stickstoffhaltigen organischen Säuren besonders sog. Amid- und Nitrilsäuren sind, die in der dritten Abtheilung der organischen Säuren (S. 185 u. 186) charakterisirt werden. Im Allgemeinen haben die hier anzuführenden Säuren wenig Gemeinschaftliches und stimmen nur darin überein, dass sie durch die verschiedenen Agentien die mannichfaltigsten Zersetzungsproducte geben.

Erste Gruppe. Gallensäuren und ihre Spaltungen.



Zweite Gruppe. Glykocholpaarlinge mit verschiedenen Säuren.



Dritte Gruppe. Säuren mit unbestimmten Paarlingen.

Inosinsäure = $C_{10} H_6 N_2 O_{10}$, HO (wird als $C_4 H_3 O_3 + 2C_2 O_3 + C_2 H_4 N_2 O_2$ oder Essigsäure, Oxalsäure und Harnstoff betrachtet, was aber noch nicht nachgewiesen ist);

Umänderungsproducte derselben sind:

Harnsäure = $C_{10} H_2 N_4 O_4$, 2HO;

Allantoin = $C_8 H_6 N_4 O_6$,	Parabans. = $C_6 N_2 O_4$, 2HO,
Alloxan = $C_8 H_2 N_2 O_8$, 2Aq.,	Uroxans. = $C_{10} H_8 N_4 O_{10}$, 2HO,
Alloxansäure = $C_8 H_4 N_2 O_{10}$,	Murexid = $C_{16} H_8 N_6 O_{12}$,
Mykomelins. = $C_8 H_3 N_4 O_5$,	Difiluan = $C_6 H_4 N_2 O_5$,
Dialursäure = $C_8 H_5 N_2 O_7$, HO,	Leukoturs. = $C_6 H_3 N_2 O_6$,
Uramil = $C_8 H_5 N_3 O_6$,	Alliturs. = $C_6 H_2 N_2 O_3$,
Thionursäure = $C_8 H_5 N_3 O_8$, 2SO ₂ ,	Oxalurs. = $C_6 H_4 N_2 O_8$,
Uramilsäure = $C_{16} H_{10} N_6 O_{15}$,	Allanturs. = $C_6 H_4 N_2 O_6$,
Hydrurilsäure = $C_{12} H_5 N_3 O_{11}$.	

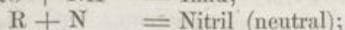
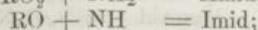
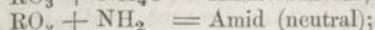
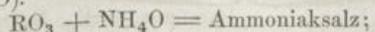
C. Die Amide, Imide und Nitrile in Betreff ihrer Bildung aus Säuren und als eigenthümliche Säuren.

Das Ammoniak verhält sich gegen die organischen Säuren ganz analog wie zu den Mineralsäuren (s. S. 146 ff.), indem es sich mit den Wasserstoffsäuren ohne Weiteres, mit den Sauerstoffsäuren aber nur bei Gegenwart von hydratischem oder freiem Wasser zu wirklichen Salzen verbindet, die den unorganischen Ammoniaksalzen in den allgemeinen Punkten durchgängig entsprechen. Aber diese organischsauren Ammoniaksalze haben die Eigenthümlichkeit, dass sie unter gewissen Umständen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss der Wasserzusammensetzung abgeben und dadurch Gelegenheit zur Bildung neutraler oder saurer stickstoffhaltiger organischer Körper geben, in welchen jedoch weder das ursprüngliche Ammoniak, noch das Anhydrid der organischen Säure enthalten ist, sondern nur Reste des Ammoniaks und der Säure gebunden sind. Derartige neue Körper lassen sich nicht allein aus gewissen organischsauren Ammoniaksalzen durch Wegnahme der Wasserelemente, sondern auch auf ganz andere Weise erzeugen, stehen aber stets mit den ihnen entsprechenden Ammoniaksalzen in einem innigen Bezug, indem sie sich eines Theiles als organischsaure Ammoniaksalze minus xHO betrachten und anderen Theiles durch Aufnahme von xHO in diese verwandeln lassen.

Die Ausdehnung der Entziehung von Wasserelementen aus den organischsauren Ammoniaksalzen und die Natur der abgeleiteten Körper ist abhängig von Constitution der Säure, nemlich davon, ob dieselbe eine 1, 2 oder 3basische Säure (vergl. S. 174 ff.)

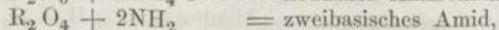
ist, und aus dem Grad der Entziehung von Wasserelementen aus den organischsauren Salzen lässt sich rückwärts der Schluss auf die ein- oder mehrbasische Natur einer Säure ziehen. In folgender Tabelle ist die Entstehungsweise und die Natur dieser Abkömmlinge versinnlicht:

1. Abkömmlinge: aus Ammoniaksalzen einbasischer Säuren: (=RO₃, HO).

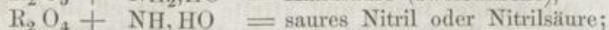
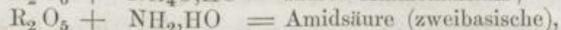


2. Abkömmlinge: aus Ammoniaksalzen zweibasischer Säuren: (=R₂O₆, 2HO).

a. aus: R₂O₆ + 2NH₄O = neutrales Ammoniaksalz;



b. aus: R₂O₆ + NH₄O, HO = saures Ammoniaksalz;



3. Die Abkömmlinge aus Ammoniaksalzen dreibasischer Säuren (R₃O₉, 3HO) müssen demnach dreierlei Art sein, nemlich aus dem neutralen Ammoniaksalz (R₃O₉, 3NH₄O), dem zweifachsauren (R₃O₉, HO, 2NH₄O) und dem dreifachsauren Salz (R₃O₉, 2HO, NH₄O), jedoch sind hier der Thatsachen noch so wenige bekannt, dass sich nichts Gewisses darauf begründen lässt.

Die nähere Betrachtung dieser Abkömmlinge würde für unsere Zwecke zu weit führen und muss deshalb auf ein Lehrbuch der organischen Chemie verwiesen werden.

II. Die organischen Basen.

Die Mehrzahl der organischen Körpern verbindet sich mit den Säuren, aber nur die kleinere Zahl jener vermag es, diese zu neutralisiren und überhaupt Verbindungen darzustellen, welche den Charakter wirklicher Salze haben. Diejenigen organischen Körper, welche sich gegen die Säuren wie die unorganischen Basen verhalten, werden deshalb organische Basen genannt und sind durchaus von den organischen Körpern verschieden, die sich als sog. Paarlinge mit den Säuren verbinden können, ohne deren Sättigungscapazität aufzuheben oder zu verändern.

Die organischen Basen sind entweder stickstoffhaltig oder stickstofffrei und bilden nicht allein darum zwei Abtheilungen, sondern auch deshalb, weil der basische Charakter in dem einen Fall durch die Gegenwart des Stickstoffes, in dem anderen Fall aber durch den Sauerstoff bestimmt ist und weil die stickstoffhal-

tigen Basen auch im isolirten Zustand die alkalische Reaction zeigen, die stickstofffreien aber im ungebundenen Zustand vollkommen indifferente Körper sind, welche sich unmittelbar oft gar nicht mit Säuren verbinden können. Die stickstoffhaltigen Basen werden deshalb organische Basen im engeren Sinn oder Alkaloide, die stickstofffreien Basen hingegen Halidbasen genannt. Da in den Alkaloiden der basische Charakter vollständig hervortritt, so wird mit der Betrachtung derselben begonnen.

A. Stickstoffhaltige organische Basen.

Alkaloide.

Die Alkaloide finden sich fertig gebildet im Pflanzen-, weniger im Thierreich und sind zum Theil Kunstproducte. Abgesehen von der gemeinschaftlichen basischen Natur zeigen sie sich in Betracht der chemischen Constitution und nach den physischen und chemischen Eigenschaften so verschieden, dass sie sich in verschiedene scharf begrenzte Klassen und Gruppen abtheilen lassen. Der basische Charakter ist bei den Alkaloiden durchaus nicht durch den Gehalt an Sauerstoff, der in vielen derselben gar nicht enthalten ist, sondern durch den an Stickstoff bestimmt und 1 Antheil desselben in einem Alkaloid verlangt zur Bildung eines neutralen Salzes höchstens 1 Anth. Säure. Sie verhalten sich nicht allein darin wie das Ammoniak, das in seinen neutralen Salzen auf 1 Antheil Stickstoff 1 Antheil Säure enthält, sondern auch dadurch, dass sie bei der Salzbildung mit Sauerstoffsäuren ein Aequivalent Wasser beanspruchen, bei der Verbindung mit Wasserstoffsäuren kein Wasser abgeben und als chlorwasserstoffsäure Salze mit Platinchlorid eine in der Farbe, den Löslichkeitsverhältnissen und der Zusammensetzung dem Platinsalmiak analoge Doppelverbindung geben. Es schien deshalb gerechtfertigt, die Alkaloide als gepaarte Verbindungen von Ammoniak mit dem Oxyd eines binären Radicales zu betrachten. Neuere Beobachtungen haben jedoch gezeigt, dass diese Ansicht nicht durchführbar sei und dass das Ammoniak nur insofern bei der Constitution der Alkaloide in Betracht komme, als es in diesen theilweis entwasserstoffet und das *Minus* von Wasserstoff durch Aequivalente eines Kohlenwasserstoffes, der mit Sauerstoff eine Halidbase bilden kann, substituirt sei. Ferner ist durch Beobachtungen die mit der Ammoniaktheorie an und für sich unverträgliche Thatsache von der Existenz solcher Alkaloide, die mehr als ein Aequivalent Stickstoff bei der Bildung neutraler Salze mit übernehmen, aufgeklärt worden; solche Alkaloide mit 2 oder mehreren Antheilen Stickstoff in ihrer Constitution sind selbst copulirte Alkaloide von 1 Antheil Stickstoff enthaltenden basischen Körpern mit einem Paarling, der den Ueberschuss des Stickstoffes enthält.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind die stetigen Bestandtheile der Alkaloide; in vielen Fällen enthalten sie auch Sauerstoff, aber nur bei einzelnen gehört Schwefel zu den Bestandtheilen. In Betreff ihres Verhaltens in der Wärme lässt sich der Satz aufstellen, dass die nicht flüchtigen Alkaloide ohne Ausnahme Sauerstoff enthalten und dass die sauerstofffreien sämtlich flüchtiger Beschaffenheit sind, womit es nicht im Widerspruch steht, dass auch einige sauerstoffhaltige Alkaloide sich ebenfalls unzerstört verflüchtigen lassen. Nur wenige Alkaloide sind unter gewöhnlichen Verhältnissen leicht zersetzbar; eine grössere Zahl derselben ist flüchtig, und die meisten sind fest und krystallisirbar, einige von diesen nur amorph oder harzartig, fast sämtliche ungefärbt. In den Löslichkeitsverhältnissen gegen Wasser, Weingeist und Aether zeigen sich die Alkaloide und ihre Salze sehr verschieden, doch sind letztere in der Regel mehr als das reine Alkaloid in den Menstruis löslich. Die Salze werden durch die unorganischen und stärkeren organischen Basen gefällt oder zersetzt; die kohlen-sauren Alkalien wirken zuweilen zersetzend. In den meisten Fällen wird durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, iodhaltiges Iodkalium und Gerbstoff, sehr häufig durch Rhodankalium und Pikrinsäure das Alkaloid gefällt.

1) Flüchtige Alkaloide.

Die hierher gehörenden Alkaloide haben zwar in ihrer empirischen Zusammensetzung sehr viel Aehnlichkeit mit den Nitrilen, aber ihre rationelle Constitution ist eine ganz andere, da die Nitrile nie basische Eigenschaften besitzen und mit Säuren und Alkalien zusammengebracht Ammoniak und die entsprechende Säure geben, was bei den sauerstofffreien Alkaloiden nie der Fall ist. Für diese passte insbesondere die Ansicht, dass sie gepaarte Ammoniakverbindungen seien, bis neuere Untersuchungen und Erfahrungen eine ganz neue Auffassungsweise ihrer Constitution zu Tage brachten. Hiernach sind die flüchtigen Alkaloide ein an Wasserstoff theilweise oder gänzlich verarmtes Ammoniak mit einem Kohlenwasserstoff verbunden, welcher in Aequivalenten den verdrängten Wasserstoff im Ammoniak substituirt. Die hierher gehörigen Alkaloide sind daher entweder Amidbasen oder Imidbasen oder Nitrilbasen und die in ihnen gedachten, den Wasserstoff des Ammoniaks ersetzenden Kohlenwasserstoffe bilden für gewisse Gruppen homologe Reihen; in den Imidbasen können zwei, in den Nitrilbasen sogar drei verschiedene Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffsubstitute des Ammoniaks enthalten sein. (Man kennt auch Alkaloide, in welchen aller Wasserstoff des Ammoniumoxydes durch einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe

in Aequivalenten substituirt wird; diese müssen demnach sauerstoffhaltig sein.) Jenen Amidbasen u. s. w. schliessen sich auch zwei Reihen anderer sauerstofffreier Alkaloide an, deren wahre Constitution noch nicht ermittelt ist. Hiernach lassen sich die sauerstofffreien Alkaloide in folgenden Gruppen zusammenstellen.

Erste Gruppe. Amidbasen.

a. Formel: $\text{NH}_2 + \text{C}_n\text{H}_{n+1}$ oder $\text{C}_n\text{HN}_{n+3}\text{N}$;

Methylamin = $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ oder $\text{C}_2\text{H}_3, \text{NH}_2$,

Aethylamin $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ „ $\text{C}_4\text{H}_5, \text{NH}_2$,

Propylamin $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ „ $\text{C}_6\text{H}_7, \text{NH}_2$,

Butylamin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ „ $\text{C}_8\text{H}_9, \text{NH}_2$,

Amylamin $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ „ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}, \text{NH}_2$;

b. Formel: $\text{NH}_2 + \text{C}_n\text{H}_{n-7}$ oder $\text{C}_n\text{H}_{n-5}\text{N}$;

Pyridin = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ oder $\text{C}_5\text{H}_3, \text{NH}_2$,

Anilin } $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ „ $\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$,

Picolin } $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ „ $\text{C}_7\text{H}_7, \text{NH}_2$,

Toluidin } $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ „ $\text{C}_7\text{H}_7, \text{NH}_2$,

Lutidin } $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ „ $\text{C}_8\text{H}_9, \text{NH}_2$,

Xylidin $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ „ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}, \text{NH}_2$,

Cumidin $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ „ $\text{C}_{12}\text{H}_{13}, \text{NH}_2$,

Cymidin $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$ „ $\text{C}_{14}\text{H}_{15}, \text{NH}_2$;

c. Formel: $\text{NH}_2 + \text{C}_n\text{H}_{n-1}$ oder $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{N}$;

Acetylamin = $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ oder $\text{C}_4\text{H}_5, \text{NH}_2$;

d. Den Amidbasen sich anreihende Alkaloide von fraglicher Constitution:

Caprylamin = $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$, vielleicht $\text{C}_{16}\text{H}_{17}, \text{NH}_2$,

Naphthalidin } $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}$, „ $\text{C}_{20}\text{H}_7, \text{NH}_2$,

Lepidin } $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}$, „ $\text{C}_{20}\text{H}_7, \text{NH}_2$,

Piperidin $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$, „ $\text{C}_{10}\text{H}_9, \text{NH}_2$,

Benzidin $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}$, „ $\text{C}_{12}\text{H}_4, \text{NH}_2$,

Leukolin $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{N}$, „ $\text{C}_{18}\text{H}_5, \text{NH}_2$,

Collidin $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$, „ $\text{C}_{16}\text{H}_9, \text{NH}_2$,

Kryptidin $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}$, „ $\text{C}_{22}\text{H}_9, \text{NH}_2$,

Phthalidin $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}$, „ $\text{C}_{16}\text{H}_7, \text{NH}_2$,

Naphthidin $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}$, „ $\text{C}_{10}\text{H}_3, \text{NH}_2$,

Sparteïn $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$, „ $\text{C}_{15}\text{H}_{11}, \text{NH}_2$;

e. Die den Amidbasen sich anschliessenden Coniinbasen.

Coniin = $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$, vielleicht $\text{C}_{16}\text{H}_{13}, \text{NH}_2$,

Conhydrin $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}(\text{H}_2\text{O}_2)$, „ $\text{C}_{16}\text{H}_{13}, \text{NH}_2, 2\text{HO}_3$,

(Methylconiin $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$, „ $\text{C}_{18}\text{H}_{15}, \text{NH}_2$ oder

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}, \text{C}_2\text{H}_2$),

Nicotin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$, „ $\text{C}_{10}\text{H}_5, \text{NH}_2$.

Zweite Gruppe. Imidbasen.

Diäthylamin	=	$C_8 H_{11} N$	=	$C_4 H_5$,	$C_4 H_5$,	HN,
Methylphenylamin		$C_{14} H_9 N$	=	$C_2 H_3$,	$C_{12} H_5$,	HN,
Aethylphenylamin		$C_{16} H_{11} N$	=	$C_4 H_5$,	$C_{12} H_5$,	HN,
Amylphenylamin		$C_{22} H_{17} N$	=	$C_{10} H_{11}$,	$C_{12} H_5$,	HN,
Methyläthylamin		$C_6 H_9 N$	=	$C_2 H_3$,	$C_4 H_5$,	HN,
Methylxyloidin		$C_{18} H_{13} N$	=	$C_2 H_3$,	$C_{16} H_9$,	HN,
Aethyltoluidin		$C_{18} H_{13} N$	=	$C_4 H_5$,	$C_{14} H_7$,	HN,
Propylphenylamin		$C_{18} H_{13} N$	=	$C_6 H_7$,	$C_{12} H_5$,	HN,

Dritte Gruppe. Nitrilbasen.

Triäthylamin	=	$C_{12} H_{15} N$	=	$C_4 H_5$,	$C_4 H_5$,	$C_4 H_5$,	N,
Diäthylphenylamin		$C_{20} H_{15} N$	=	$C_4 H_5$,	$C_4 H_5$,	$C_{12} H_5$,	N,
Methyläthylphenylamin		$C_{18} H_{13} N$	=	$C_2 H_3$,	$C_4 H_5$,	$C_{12} H_5$,	N,
Diamylphenylamin		$C_{32} H_{27} N$	=	$C_{10} H_{11}$,	$C_{10} H_{11}$,	$C_{12} H_5$,	N,
Amyläthylphenylamin		$C_{26} H_{21} N$	=	$C_{10} H_{11}$,	$C_4 H_5$,	$C_{12} H_5$,	N,
Dimethyltoluidin		$C_{18} H_{13} N$	=	$C_2 H_3$,	$C_2 H_3$,	$C_{14} H_7$,	N.

Es ist möglich, dass mehrere der in der ersten Gruppe unter d und e angeführten Alkaloide zu den Imid- oder Nitrilbasen gehören.

Vierte Gruppe. Sauerstofffreie Alkaloide mit unbekanntem stickstoffhaltigen Paarlingen.

Amarin	=	$C_{42} H_{18} N_2$,	Kyanäthin	=	$C_{18} H_{15} N_2$,
Lophin		$C_{42} H_{17} N_2$,	Melamin		$C_6 H_6 N_6$,
Sinnamin		$C_8 H_6 N_2$,	Acetonin		$C_{18} H_{18} N_2$.
Diphenin		$C_{24} H_{12} N_4$,			

Fünfte Gruppe. Schwefel- (oder Selen-) haltige sauerstofffreie Alkaloide.

Thiosinamin	=	$C_8 H_8 N_2 S_2$,	Carbothiacetonin	=	$C_{20} H_{18} N_2 S_4$,
Thialdin		$C_{12} H_{13} N S_4$,	Selenaldin		$C_{12} H_{13} N Se_4$.
Carbothialdin		$C_5 H_5 N S_2$,			

Diese Gruppe lässt sich als Uebergang zu der folgenden Abtheilung betrachten, da die Glieder derselben statt des Sauerstoffes Schwefel enthalten und ohne Zersetzung nicht flüchtig sind.

2) Nicht flüchtige Alkaloide.

Die hierher gehörenden Alkaloide enthalten ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auch Sauerstoff, manche auch Schwefel, sind nur in einer kleinen Anzahl flüchtig und von einer weit complicirteren Zusammensetzung als die ternären Alkaloide. Es ist desshalb weit schwieriger, die specielle Constitution derselben festzustellen und sie demnach in Gruppen zusammenzufassen; dass

aber viele derselben ternäre Basen in sich fertig gebildet enthalten, ist sehr wahrscheinlich, da verschiedene der letzteren aus quaternären Alkalien erzeugt werden können.

So weit unsere Kenntnisse über die quaternären Alkalien reichen, lassen sich dieselben ohngefähr in folgende Gruppen zusammenstellen.

Erste Gruppe. Die organischen Wiederholungen des Ammoniumoxydes.

Wenn Alkoholnitrilbasen von der Formel $N+3C_nH_{n-1}$ mit Iodätherarten zusammengebracht werden, entstehen Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung dem Iodammonium (NH_4I) entsprechen, d. h. Verbindungen darstellen, in welchen 4 Aequivalente Wasserstoff durch 4 Aequivalente eines organischen Radicals substituirt sind und sich krystallinisch, neutral, überhaupt dem Iodammonium sehr ähnlich zeigen. Sie zerfallen beim raschen Erhitzen zwar wieder in die Nitrilbase und Iodäther, aber entlassen das Iod selbst beim Erhitzen mit Kali nicht. Kommen diese Verbindungen hingegen mit Silbersalzlösungen in Berührung, so scheidet sich Iodsilber ab und der abgestossene Sauerstoff des Silberoxydes tritt an die 4 Aequivalente des Kohlenwasserstoffes und es entsteht ein basisches Oxyd ($O+N+4C_nH_{n-1}$), das sich mit der Säure des Silbersalzes verbindet. Behandelt man jene Verbindungen mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird das Oxydhydrat des organischen Ammoniums ($N, 4C_nH_{n-1}+HO$) abgeschieden und zeigt sich als eine so mächtige Base, dass sie ätzend scharf schmeckt, die Oberhaut angreift, die Neutralfette verseift und die meisten Metalloxydsalze zersetzt. Es ist jedoch wahrscheinlich und selbst schon in einzelnen Fällen bewiesen, dass es solche organische Ammoniumoxydbasen giebt, in welchen nicht aller Wasserstoff, sondern nur 1, 2 oder 3 Aequivalente desselben im Ammonium durch Kohlenwasserstoffe substituirt werden. Die Glieder dieser Gruppen scheinen in grosser Zahl bestehen zu können und sind nur Kunsterzeugnisse.

Zweite Gruppe. Homologe Alkaloide.

Die Homologie lässt sich bei den Alkaloiden nur in wenigen Fällen nachweisen und zwar in zwei Reihen, nemlich

a. nach der Formel: $C_nH_{n+1}NO_4$; hierher gehören:

Leucin $C_{12}H_{13}, NO_4$,

Alanin C_6H_7, NO_4 , damit Sarkosin isomer, und

Glycin C_2H_5, NO_4 ;

Diese Alkaloide geben mit Salpetrigsäure Säuren, welche der Milchsäure homolog sind und könnten demnach als Amide derselben betrachtet werden, lassen sich aber nicht durch Alkalien

in die entsprechenden Ammoniaksalze umsetzen, wodurch sie sich von den Amidon hinreichend unterscheiden;

b. nach der Formel: $C_n H_{n-6} N_4 O_4$, wohin gehören

Xanthin	$C_{10} H_4 N_4 O_4$;	und in Zusammenhang sind mit:
Theobromin	$C_{14} H_8 N_4 O_4$;	Hypoxanthin $C_{10} H_4 N_4 O_2$
Caffein	$C_{16} H_{10} N_4 O_4$	Harnsäure $C_{10} H_4 N_4 O_6$

Dritte Gruppe. Alkaloide als Oxyde eines und desselben Radicales.

Auch hier giebt es nur wenige Fälle, merkwürdiger Weise aber für Alkaloide, die in der Abstammung sich sehr nahe stehen, nemlich die Chinaalkaloide nach der Formel $C_{20} H_{12} N_x O$, wohin gehören:

Cinchonin, Cinchonidin und Guanokinin =

$C_{20} H_{12} N, O$,

Chinidin u. Chinin $C_{20} H_{12} N, O_2$,

Aricin $C_{20} H_{12} N, O_3$;

und vielleicht zwei Opiumalkaloide, nemlich Codein = $C_{54} H_{19} NO_5$ und Morphin = $C_{54} H_{19} NO_6$, wenn diese Formeln überhaupt die richtige Zusammensetzung ausdrücken sollten (vergl. 2. Abth. unter betreffenden Stoffen).

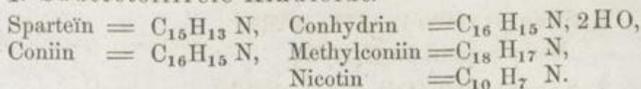
Vierte Gruppe. Isomere Alkaloide, wohin gehören:

- | | |
|--|----------------------------|
| a. Cinchonin, Cinchonidin und Guanokinin = | $C_{20} H_{12} N, O$, |
| b. Chinidin und Chinin = | $C_{20} H_{12} N, O_2$, |
| c. Piperin und Bebeerin = | $C_{35} H_{20} N, O_6$, |
| d. Sarkosin und Alanin = | $C_6 H_7 N, O_4$, |
| e. Furfurin und Fucusin = | $C_{30} H_{12} N_2, O_6$. |

Nach dem Stickstoffgehalt der Alkaloide lassen sich dieselben in drei Gruppen zusammenstellen, nemlich in solche mit 1, in solche mit 2 und in solche mit 3 oder mehreren Aequivalenten Stickstoff und eine vierte Gruppe würde diejenige umfassen, die zugleich auch Schwefel enthalten. Es geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass die Zusammenstellung der sauerstoff- (und schwefel-) haltigen Alkaloide nach Gruppen, die irgendwie wissenschaftlich basirt sein sollen, eine unvollständige ist. Da hier rein pharmaceutische Interessen vorliegen, so dürfte es nicht unzweckmässig sein, die Alkaloide nach ihrem Vorkommen zu gruppieren und die Gruppen in zwei Abtheilungen zusammen zu fassen.

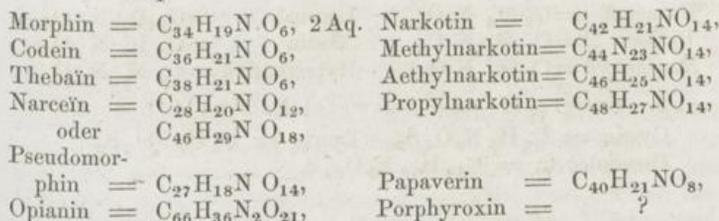
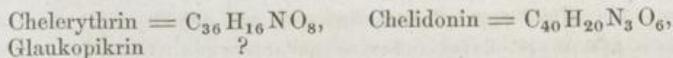
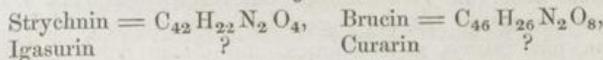
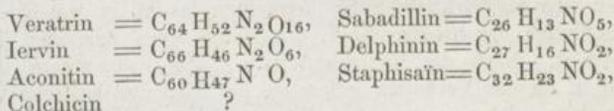
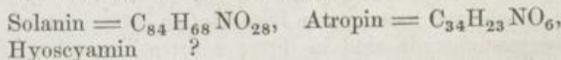
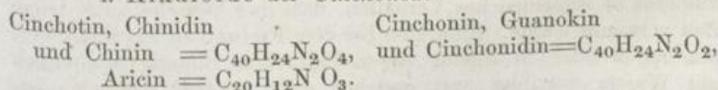
A. Alkaloide des Pflanzenreiches.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.



2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

a. Opiumalkaloide.

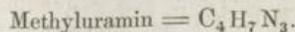
b. Alkaloide aus *Chelidonium*- und *Glaucium*-Arten.c. Alkaloide aus *Strychnos*-Arten.d. Alkaloide der *Ranunculaceae* und *Colchiaceae*.e. Alkaloide der *Solaneae*.f. Alkaloide der *Cinchoneae*.

g. Alkaloide von verschiedenen Pflanzengattungen.

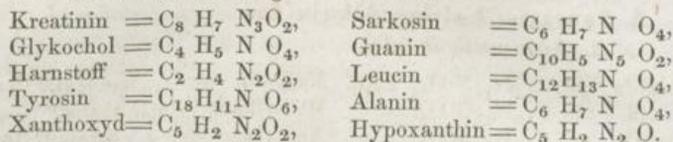
Da hier auch in der Abstammung keine Verwandtschaft ist, so wird in Betreff der nicht unter die übrigen Gruppen einzu-reihenden Alkaloide auf die pharmaceutische Chemie verwiesen.

B. Alkaloide des Thierreiches oder aus thierischen Substanzen.

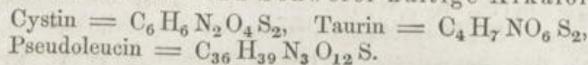
1. Sauerstofffreie Alkaloide.



2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.



3. Sauerstoff- und Schwefelhaltige Alkaloide.



B. Stickstofffreie organische Basen.

Halidbasen mit ihren Radicalen und Ableitungen.

(Alkohole, Ester- oder Aetherarten und Aldehyde).

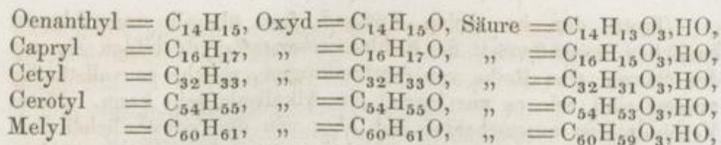
Eine Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff und Sauerstoff hat die Eigenschaft, sich unter gewissen Umständen mit Säuren zu vereinigen und diesen dabei vollständig ihren sauren Charakter zu nehmen, so dass die neuen Verbindungen sich als wirkliche Salze betrachten lassen, in welchen ein stickstofffreier organischer Stoff die Rolle eines basischen Körpers spielt. Nach der Radicalentheorie, die insbesondere ihren Grund in diesem Verhalten gefunden hat, ist der basische Charakter eines solchen organischen Körpers dadurch bedingt, dass er analog den basischen Metalloxyden als das Oxyd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicales zu betrachten ist. Diese Kohlenwasserstoffoxyde sind in ihrem isolirten Zustand so schwach basische Körper, zeigen auch ein von den Metalloxyden und Alkaloiden so verschiedenes Verhalten, dass ihre basische Natur lange Zeit verkannt wurde. Sie treten bei dem Freiwerden aus ihren Verbindungen oder in irgend einem Fall ihrer Bildung gewöhnlich mit Wasser vereinigt auf, welches meist so fest gebunden ist, dass man früherhin diese Hydrate als ganz besondere Körper betrachtete und das des Hydratwassers beraubte Kohlenwasserstoffoxyd für sich als ein ganz neues Erzeugniss beschrieb, das neben jenem Hydrat nur deshalb beschrieben wurde, weil es aus ihm dargestellt wird.

Trotz der im freien Zustand fast überall unmerklichen basischen Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffoxyde bilden sie mit den Säuren eine Reihe von Verbindungen, welche so vollständig neutral sind, wie es nur irgend ein Alkalisalz sein kann. Diese Verbindungen unterscheiden sich aber von den gewöhnlichen Salzen dadurch, dass sie weit schwieriger und langsamer auf dem Wege der einfachen oder doppelten Wahlverwandschaft zersetzbar sind und dass das abgeschiedene Kohlenwasserstoffoxyd oder die Halidbase niemals als solche, sondern mit Wasser verbunden als ein sehr beständiges Hydrat erhalten wird. Ausser diesen neutralen Verbindungen gehen die Halidbasen auch saure ein, die man früherhin als besondere gepaarte Säuren betrachtete, jetzt aber als saure Salze erkannt hat, in welchen das der einen Hälfte der Säure angehörende Wasser durch eine Base ersetzt werden kann. Auch in diesen sauren Salzen ist die Halidbase so fest gebunden, dass dieselbe nur durch die stärksten Mineralbasen und zwar erst nach längerem Kochen ausgetrieben wird. Diese sauren Salze enthalten stets wenigstens 1 Aequivalent Wasser, welches die Rolle einer Base spielt, sind niemals ohne Zersetzung flüchtig, selbst wenn ihre Bestandtheile flüchtiger Natur sind, und bilden fast ohne Ausnahme in Wasser lösliche Doppelsalze, selbst wenn die Säure für sich mit der zukommenden Base ein unlösliches Salz erzeugt.

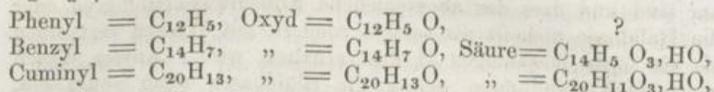
Die Hydrate der Halidbasen heissen im Allgemeinen Alkohole und ihre Salze Aether, abgenommen von den Bezeichnungen des Weingeistes und der aus ihm darzustellenden Naphtha, indem letztere das Oxyd des Radicales, ersterer aber das Hydrat dieses Oxydes ist; die Radicale werden deshalb auch Alkoholradicale genannt. Diese Radicale selbst können jedoch in einigen Fällen auch Sauerstoff enthalten, der nicht den Charakter der Basicität bedingt, und demnach ternäre sein. Bis jetzt lassen sich mit Bestimmtheit zwei Reihen solcher Radicale aufstellen, welche homolog sind und einer Säure entsprechen, in welcher 2 Aequivalente Wasserstoff der Halidbase durch Sauerstoff vertreten sind.

Erste Reihe. Formel des Radicales: $C_n H_{n+1}$, der Base $C_n H_{n+1} O$.

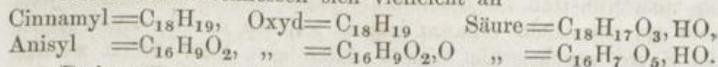
Methyl	= $C_2 H_3$,	Oxyd = $C_2 H_3 O$,	Säure = $C_2 H O_3, HO$,
Aethyl	= $C_4 H_5$,	„ = $C_4 H_5 O$,	„ = $C_4 H_3 O_3, HO$,
Propyl	= $C_6 H_7$,	„ = $C_6 H_7 O$,	„ = $C_6 H_5 O_3, HO$,
Valyl	= $C_8 H_9$,	„ = $C_8 H_9 O$,	„ = $C_8 H_7 O_3, HO$,
Amyl	= $C_{10} H_{11}$,	„ = $C_{10} H_{11} O$,	„ = $C_{10} H_9 O_3, HO$,
Capronyl	= $C_{12} H_{13}$,	„ = $C_{12} H_{13} O$,	„ = $C_{12} H_{11} O_3, HO$,



Zweite Reihe. Formel des Radicales $C_n H_{n-7}$, der Base $C_n H_{n-7} O$.



Dieser Reihe schliessen sich vielleicht an



Dritte Reihe. Formel des Radicales $C_n H_{n-1}$.

Von Radicalen dieser Constitution ist bis jetzt nur das Allyl und das ihm isomere Akryl bekannt, doch haben auch dieselbe Constitution die Aldehydradiale der ersten Reihe.

Die Alkoholradiale, so weit dieselben bis jetzt im isolirten Zustand bekannt sind, stellen luftförmige oder höchst bewegliche, durchsichtige, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeiten dar, und äussern nur wenig Affinität zu den Elementen. Einige lassen sich als Verbindungen, als Doppelalkoholradiale, darstellen, so wie auch Doppelhalidbasen und deren Salze erzeugt werden können. Die Alkoholradiale können den Wasserstoff überall da ersetzen, wo er in seinen Verbindungen die Stelle eines einfachen Radicals einnimmt und nicht in einer die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielenden Gruppe enthalten ist; so geben sie durch theilweise oder gänzliche Substitution des Wasserstoffes im Ammoniak die Alkohol-Amid-, -Imid- und -Nitrilbasen, die in der vorhergehenden Abtheilung (S. 189 u. 190) angedeutet worden sind.

Die eigentlichen Verbindungen der Alkoholradiale mit den Elementen und anderen zusammengesetzten Radicalen lassen sich nur mittelbar darstellen. Mit Wasserstoff verbunden sind bis jetzt mehrere Alkoholradiale dargestellt worden; mit Metallen und einigen Metalloiden verbunden, bilden sie neue Radiale.

Die Oxyde der Alkoholradiale sind meist für sich darstellbar und dann von ganz indifferenter Beschaffenheit; sie existiren aber auch in einer anderen, jedoch für sich nicht darstellbaren Modification, in welcher sie eben die Rolle einer Halidbase spielen und die bei ihrer Scheidung aus der Verbindung mit einer Säure sogleich Wasser aufnimmt, womit sie den basischen Charakter verliert und einen Alkohol darstellt. Zum Unterschied be-

zeichnet man daher jetzt auch wohl das indifferente Kohlenwasserstoffoxyd mit Aether im engeren Sinn und die active Modification mit Ester; gewöhnlich gilt aber Aether als allgemeine Bezeichnung für die Kohlenwasserstoffoxyde, es mag die indifferente oder die active Modification sein.

Die Hydrate dieser Kohlenwasserstoffoxyde heissen Alkohole und sind von indifferenter Natur, theils flüssig, theils fest; sie geben unter gewissen Umständen das Hydratwasser ab und stellen dann einen einfachen Aether dar, während sie unter gewissen anderen Umständen das Hydratwasser gegen eine Säure umtauschen und dann eine sauerstoffsäure Ester- oder, in der gewöhnlicheren Sprache, Aetherart geben.

Die Alkoholradicale verbinden sich ferner mit den Salzzeugern, Kieszeugern und elektronegativen zusammengesetzten Radicalen z. B. mit Cyan, mittelbar und geben so die sog. Haloidäther, die man früherhin auch wasserstoffsäure Aetherarten nannte, obgleich sie weder eine Wasserstoffsäure noch eine Halidbase enthalten.

Unter verschiedenen Umständen geben die Radicale der Halidbasen einen Theil ihres Wasserstoffes ab und treten dann als neue wasserstoffärmere Radicale auf. Diese Radicale heissen, wenn der Wasserstoffverlust 2 Aequivalente beträgt, Aldehydradiale, sind nicht isolirbar (jedoch als isomere oder polymere Kohlenwasserstoffe darstellbar) und lassen sich nicht wieder in die Stammmadiale zurückführen. Die Oxyde dieser Aldehydradiale sind noch nicht oder nur unvollständig bekannt, dagegen aber bereits viele der Hydrate dieser Oxyde dargestellt und Aldehyde im engeren Sinn benannt worden; sie sind als Alkohole zu betrachten, denen 2 Aequivalente Wasserstoff entzogen sind und haben daher (von *Alcohol dehydrogenatus*) ihre Benennung. Dem ächten Aldehydradical entspricht ausser dem ersten als Hydrat bekannten Oxyd noch das Hydrat eines höheren, dritten Oxydes als eine eigenthümliche Säure, die S. 195 u. 196 bei der Auf- führung der Stammmadiale und Halidbasen angegeben ist; jede der dort angeführten Säuren ist das dritte Oxyd des aus dem Stammmadiale abgeleiteten Aldehydradicales, welches 2 Aequivalente Wasserstoff weniger als jenes enthält. (Als Aldehyde im weiteren Sinn bezeichnet man alle diejenigen Oxydhydrate von Kohlenwasserstoffen, welche durch Aufnahme von 2 Aequivalenten Sauerstoff in eigenthümliche Säuren übergeführt werden, wenn man auch noch nicht ihren Alkohol kennt oder einen solchen nicht vermuthen kann).

Endlich lässt sich aus allen Alkoholen der ersten Reihe ein dem ölbildenden Gas isomerer Kohlenwasserstoff abscheiden, wess-

halb man früherhin bei dem Weingeist und Aether als den bekannten Fällen annahm, dass dieser C_4H_4, HO , jener aber $C_4H_4, 2HO$ sei.

Es lässt sich aus dem Dargelegten folgendes Schema über die Ableitungen der Alkoholradicale aufstellen.

I. $C_n H_x =$ Stammalkoholradical:

$C_n H_x O =$ Radicaloxyd oder einfacher Aether;

$C_n H_x O + \text{Acid.} =$ Ester oder zusammengesetzter Aether;

$C_n H_x O + HO =$ Radicaloxydhydrat oder Alkohol;

$C_n H_x, \text{Hal} =$ Haloidäther (von Cl, Br, I, S u. s. w.);

$C_n H_x - 2H =$ Aldehydradical;

$(C_n H_x - 2H) O + HO =$ Aldehydradicaloxydhydrat oder Aldehyd;

$(C_n H_x - 2H) O_3 + HO =$ saures Aldehydradicaloxydhydrat oder Säurehydrat;

$C_n H_x H =$ Wasserstoffverbindung des Alkoholradicales.

II. $C_n H_{x-2} =$ Substituirtes Alkoholradical:

$E_2 =$ irgend eine substituierende Substanz.

III. $C_n H_x + Me =$ Complicirtes (mit Metall verbundenes) Alkoholradical.

IV. Alkoholbasen durch Substitution vom Wasserstoff des Ammoniaks.

$C_n H_x + NH_2 =$ Amidbase;

$2C_n H_x + NH =$ Imidbase;

$3C_n H_x + N =$ Nitrilbase.

V. $C_n H_{x-1}$ Abgeleiteter Kohlenwasserstoff aus dem Alkoholradical, der bei den Radicalen von der Formel $C_n H_{n+1}$ die Zusammensetzung $C_n H_n$ hat, also hier stets als polymer auftritt.

Dieses Schema zeigt, dass einer jeden Alkoholart ein besonderer Aether, eine grosse Reihe von sauerstoffsäuren Aether- und Haloidätherarten, ein eigenthümliches Aldehyd und eine besondere Säure entspricht und hierin liegen eben die wichtigsten Erkennungszeichen für die Alkohole, die sonst sehr verschiedene Eigenschaften haben. In Betreff der Verbindungen der Alkoholradicale lassen sich die Eigenschaften derselben im Allgemeinen dahin feststellen, dass die einfachsten Radicale luftförmig oder dünnflüssig, dass sie aber ölig und fest sind, je complicirter die Zusammensetzung des Radicales ist; in analoger Weise steigt der Siedpunkt der Verbindungen und bei denen der complicirtesten Radicale ist die Verflüchtigung mit der Zersetzung verbunden.

Die für die Pharmaceuten wichtigsten Verbindungen eines Alkoholradicales und seiner Halidbase sind die des Aethyls und Aethyloxydes, die wir in folgendem Schema zusammenstellen.

C_4H_5 = Aethyl oder Radical des Aethers (und Weingeistes);

C_4H_5O = Aethyloxyd oder gemeiner einfacher Aether;

C_4H_5O, HO = Aethyloxydhydrat oder Weingeist;

$C_4H_5O, Acid$ = Aethyloxydsalze oder zusammengesetzte Aetherarten;

$C_4H_5O, 2Acid, HO$ = Saure Aethyloxydsalze oder sog. Aethersäuren;

$C_4H_5 Hal.$ = Haloidäther oder wasserstoffsäure Aetherarten;

C_4H_3 = Acetyl oder Aethylaldehydradical;

C_4H_3O, HO = Acetyloxydhydrat oder Weingeistaldehyd;

$C_4H_3O_3, HO$ = Acetylsäurehydrat oder Essigsäurehydrat;

C_4H_{5-1} oder C_4H_4 = Elayl oder Aetherin;

C_4H_{5+1} oder C_4H_6 = Aethylhydrür oder Wasserstoffäthyl;

$C_4H_5 + Me$ = Metalläthyle z. B. ZnC_4H_5 u. s. w.

Ganz in derselben Weise sind die Verbindungen des Methyls und Methyloxydes, zu denen der Holzgeist gehört, zu schematisiren und zu bezeichnen. Dieselben wurden alsbald nach denen des Aethyls studirt und als mit denen gleichlautend befunden, so dass man nur C_4H_5 = Aethyl in C_2H_3 = Methyl umzusetzen braucht, um ihre Constitution auszudrücken. Zu den Methylverbindungen gehört das als Radical erkannte sog. Kakodyl = C_4H_6As oder $2C_2H_3 + As$, welches neben dem Cyan lange Zeit die einzige positive Stütze für die Radicalentheorie war. Seine wichtigsten Verbindungen geben folgendes Schema.

C_4H_6As oder Kd = Radical: Kakodyl;

C_4H_6AsO oder KdO = Kakodyloxyd oder Alkarsin,

$C_4H_6AsO + Acid.$ oder KdO, Acid = Kakodyloxydsalze,

$C_4H_6AsO_3, HO$ oder KdO₃, HO = Kakodylsäure oder Alkargen;

$C_4H_6AsO_3, MeO$ oder KdO₃, MeO = Kakodylsäure Salze;

C_4H_6AsCl oder KdCl = Kakodylchlorür.

Das Allyl = C_6H_5 , welches als das Aldehydradical des Propyls (= C_6H_7) angesehen werden kann, macht in seiner Verbindung mit Schwefel, als Schwefelallyl, die Hauptmasse des Knoblauchöles und in der Verbindung mit Rhodan (Schwefelcyan), als Rhodanallyl, die des Schwarzenföles aus.

Die fetten Halidbasen oder Fettbasen finden sich in den fetten Oelen, Fetten und Wacharten mit Fettsäuren verbunden und lassen sich daraus zwar durch mächtigere Basen, z. B. durch Kali abscheiden, nehmen aber im Moment ihrer Abscheidung Wasser auf, wodurch sie sich in vollkommen neutrale Körper verwandeln. Sie verhalten sich hierin also genau wie die Halidbasen der Alkoholradicale und wie hier die Sauerstoffsalze, die sog. neutralen Aether- oder Esterarten, mit der Länge der Zeit durch anscheinbar geringfügige Einflüsse, z. B. durch die Gegenwart von Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, die sich durch saure Reaction kund giebt, so findet auch in den salzartigen Verbindungen der Fettbasen, in den fetten Oelen und den meisten Fettarten, eine langsame Zersetzung statt, welche im gemeinen Leben das Ranzigwerden derselben genannt wird und darin besteht, dass Fettsäure in Freiheit gesetzt wird, welche den ranzigen Geruch und Geschmack bedingt; die bei dieser Zersetzung abgestossene Fettbase nimmt aber in allen Fällen Wasser auf (wesshalb Fette, die ohne ranzig zu werden, lange Zeit aufbewahrt werden sollen, vollständig vom Wasser durch vorsichtiges Erhitzen befreit und gegen den Zutritt der feuchten Luft geschützt aufbewahrt werden müssen) und tritt als Fettbasenhydrat oder analog den Oxyden der Alkoholradicale als ein Alkohol auf.

Die Constitution dieser Fettbasen und ihrer Hydrate ist ganz analog der der eigentlichen Halidbasen und deren Alkohole und sie schliessen sich diesen vollständig an, so dass die Fettbasen des Wallrathes, des japanischen Wachses und des Wachses, das Cetyloxyd, Cerotyloxyd und Melyloxyd, in der Regel den gewöhnlichen Halidbasen untergeordnet werden, wie es auch oben S. 196 geschehen ist. Sie treten in keinem Fall isolirt auf, sondern stets verbunden mit Wasser als ein Alkohol; das reine Cetyloxyd scheint darstellbar zu sein, dagegen kennt man das Cerotyloxyd und Melyloxyd, sowie auch die gewöhnliche Fettbase, das Glyceryloxyd, nur als Hydrate oder Alkohole.

Die natürlichen Verbindungen der genannten Fettbasen mit Säuren, welche stets der Formel $C_n \cdot H_{n-1} O_3$, HO entsprechend zusammengesetzt sind, haben für den Pharmaceuten ein sehr hohes Interesse. Von den Cetyloxydsalzen ist der Wallrath als Cetylsäure- oder Palmitinsäuresalz, von den Cerotyloxydsalzen das japanische Wachs oder das Cerotinsäuresalz und von den Melyloxydsalzen das Myricin, d. h. der Hauptbestandtheil des Bienenwachses zu nennen. Insbesondere sind es aber die Glyceryloxydsalze, aus welchen die gewöhnlichen Fettarten bestehen, welche in der Pharmacie eine sehr verbreitete An-

wendung finden. Die natürlichen Glyceryloxydsalze oder Glyceride haben in der Regel keine Reaction, selbst wenn mehrere Aequivalente Fettsäure mit 1 Aequivalent Glyceryloxyd verbunden sind, und heissen deshalb Neutralfette. Sie sind meist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, theils hart (Talgarten), theils weich und schmierig (Butter-, Schmalzarten oder Fettarten im engeren Sinn), theils flüssig (Oel- und Thranarten), aber im erhitzten Zustand sämmtlich flüssig und verursachen auf Papier bleibende Fettflecken. Der Kochpunkt derselben liegt bei 300° , doch findet dabei schon Zersetzung unter Steigerung des Siedpunktes statt. Die Glyceride geben hierbei stets scharfe Dämpfe von Acrolein aus, das aber nicht aus der Fettsäure, sondern aus dem Glyceryloxyd entsteht und hierin unterscheiden sie sich eben von den Verbindungen anderer Fettbasen, die in der Hitze nie Acrolein geben. Die Glyceride unterscheiden sich auch noch dadurch von den Verbindungen der übrigen Fettbasen, dass sie schon durch wässrige Alkalien beim Siedpunkt in fettsaure Alkalien und Glyceryloxydhydrat (Glycerin) zerlegt werden, während die Verbindungen der übrigen Fettbasen sich erst beim Schmelzen mit Kalihydrat in entsprechender Weise umsetzen. Das Glyceryloxydhydrat ($C_6H_8O_6$) kann in den Neutralfetten auf dreierlei Weise mit den Fettsäuren componirt sein, nemlich: 1) es ist 1 Aequiv. Fettsäurehydrat mit 1 Aequiv. Glycerin unter Abscheidung von 2 Aequiv. Wasser vereinigt, wodurch die Monoglyceride $= C_6H_7O_5 + \text{Acid.}$ entstehen; 2) es sind 2 Aequiv. Fettsäurehydrat mit 1 Aequiv. Glycerin, aber unter Ausscheidung von 4 Aequiv. Wasser verbunden und diese Verbindungen stellen die Diglyceride $= C_6H_6O_4 + 2 \text{ Acid.}$ dar, oder 3) es sind 3 Aequiv. Fettsäurehydrat mit 1 Aequiv. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aequiv. Wasser zusammengetreten und dadurch die Triglyceride $= C_6H_5O_3 + 3 \text{ Acid.}$, aus welchen die meisten natürlichen Neutralfette bestehen, gebildet worden. Da man früherhin die Glyceride nicht künstlich darzustellen vermochte, so schloss man aus der Constitution der Triglyceride, dass die Base ein Radicaloxyd $= C_3H_2O$ sei und nannte diese Lipyloxyd; ihr Hydrat sei C_3H_2O, HO oder $C_3H_3O_2$, welche Constitution mit der des Glyceryloxydes in den Diglyceride zusammenfällt, denn $C_3H_3O_2 \times 2 = C_6H_6O_4$. Da jedoch nicht diese, sondern die Verbindung $C_6H_8O_6$ bei der Zersetzung der Neutralfette unter Aufnahme von Wasser auftritt, so stimmte die Lipyltheorie nicht mit der der übrigen Halidbasen. In der Neuzeit ist es denn auch gelungen, künstliche Glyceride aus Glycerin und Fettsäuren entweder durch Einwirkung einer hohen Temperatur oder von Salzsäuregas oder durch Zersetzung eines Fett-

säureäthers durch Glycerin darzustellen, wodurch die früheren Einwände gegen die Glyceryltheorie beseitigt worden sind.

III. Die sogenannten indifferenten organischen Körper.

Die Bezeichnung der organischen Körper als indifferente ist eben so wie bei den unorganischen Verbindungen eine relative und darf nur ausdrücken, dass derartigen Körpern die Eigenthümlichkeiten der Säuren und der Basen fehlen. Diesen Körpern aber jede Art von chemischer Thätigkeit abzuspochen, was der Bezeichnung gemäss consequenter Weise geschehen könnte, wäre gänzlich falsch und hat auch hier bei der Aufstellung einer sie umfassenden Familie nicht in Absicht gelegen. Man sah sich eben wegen Mangels irgend einer anderen gemeinschaftlichen Eigenthümlichkeit genöthigt, die Relation zu den Säuren und Basen zu Grunde zu legen. Wie wir aber unter den Säuren und besonders unter den Basen von organischer Beschaffenheit eine Anzahl von Gliedern kennen, die eben nur in ihrem Verhältniss zu Basen oder zu Säuren als diese oder jene zu betrachten sind, im isolirten Zustand aber sich als indifferente und neutrale Körper zeigen, so müssen wir auch annehmen, dass die sog. indifferenten Körper in Beziehung zu gewissen anderen Körpern chemisch thätig sein können und nur darin d. h. in der Fähigkeit, Verbindungen mit gewissen Körpern einzugehen, liegt die Möglichkeit, sie chemischen Forschungen zugänglich zu machen. Zwar giebt es unter den indifferenten organischen Körpern noch viele, die noch nicht mit anderen Körpern in bestimmten unabänderlichen Verhältnissen verbunden werden konnten, und diese dürfte man demgemäss als wirkliche indifferente Körper betrachten. Aber wir können damit die Hoffnung nicht aufgeben, und müssen vielmehr annehmen, dass wir noch nicht die geeigneten Körper gefunden oder sie nicht in den geeigneten Verhältnissen angewendet haben. Wir wissen oft nicht in den Verbindungen, welcher der Bestandtheile der elektronegative oder positive sei und gerade viele der sog. indifferenten Körper haben die Eigenthümlichkeit, dass sie sich am leichtesten oder selbst auch nur einzig und allein mit anderen indifferenten Körpern verbinden, dagegen für die Verbindung mit einer unzweifelhaften Säure oder Base nicht geeignet sind. Indifferente Körper aber, die sich mit gar keinen anderen Körpern verbinden lassen, giebt es nur sehr wenige.

So weit jetzt unsere Erfahrungen über die sog. indifferenten organischen Körper gehen, lassen diese sich nicht streng in

engere, auf chemischen Principien beruhende Gruppen zusammenfassen. Zieht man aber bei ihrer Eintheilung ihr Vorkommen in Betracht und ordnet sie nach allgemeiner verbreiteten und auch nur in gewissen Gattungen und Arten von Pflanzen und Thieren vorkommenden Stoffen, so erhält man zwei Klassen, die bei der eigentlich ganz unlogischen Aufstellung doch in sofern die naturgemässeste Eintheilung bilden, als von der grösseren oder geringeren Verbreitung eines Körpers in den belebten Organismen seine Wichtigkeit in der organisch-vitalen Stoffmetamorphose bedingt wird.

Erste Klasse.

Die in Organismen allgemeiner verbreiteten Stoffe.

Neben Fetten und einigen Alkalisalzen finden sich in den pflanzlichen und thierischen Organismen eine Anzahl organischer Stoffe von angenommener indifferenten Beschaffenheit, an denen und durch welche die vital-chemischen Prozesse ihren Verlauf nehmen. Diese organischen Körper sind aber, je nachdem sie in den Pflanzen oder in den Thieren als allgemeiner verbreitete Stoffe auftreten, in ihrer Elementarzusammensetzung verschieden, denn während die Stoffe dieser Art aus dem Pflanzenreiche vorwaltend nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und als durch die pflanzliche Lebensthätigkeit erzeugte Desoxydationsproducte im ersten, zweiten u. s. w. Grad aus Kohlensäure und Wasser betrachtet werden müssen, sind die entsprechenden Stoffe des Thierreiches durchgehends stickstoffhaltig und Erzeugnisse der Oxydation der zugeführten stickstofffreien Stoffe und der Mischung und Entmischung stickstoffhaltiger Körper.

A. Allgemeiner verbreitete stickstofffreie organische Körper.

Die organischen Körper, die hierher gehören, zeigen in ihrer empirischen Zusammensetzung eine sehr grosse Analogie, indem sie eines Theiles Wasserstoff und Sauerstoff genau in dem Verhältniss enthalten, als zu Wasserbildung nothwendig ist, wesshalb sie auch Kohlenhydrate genannt werden, andern Theiles aber in ihrem Aequivalente meist so viel Kohlenstoffantheile haben, dass die Zahl derselben durch 6 dividirbar ist. Aus dieser Analogie in der Zusammensetzung wird es erklärlich, wesshalb die hierher gehörenden Körper bei sonst sehr verschiedenen physischen Eigenschaften doch so viel Uebereinstimmendes in ihrem chemischen Verhalten zeigen. Sie sind so indifferent, dass sie sich nur mit we-

nigen anderen Körpern und dann in mehreren Verhältnissen verbinden lassen, werden in der Hitze sämmtlich zersetzt, wobei sie die gewöhnlichsten Verkohlungsproducte (s. S. 161) geben, verwandeln sich durch Digestion mit verdünnten Säuren meist in Krümelzucker, durch concentrirte Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure oder Schleimsäure, werden durch concentrirte Schwefelsäure gebräunt und in humusartige Körper, meist auch in eine gepaarte Schwefelsäure verwandelt und geben mit concentrirter Salzsäure oder Alkalien ebenfalls humusartige Körper.

Erste Gruppe. Pflanzenzellstoffe.

Diese Stoffe bilden entweder die eigentliche Hüllenmembran oder Wand der Pflanzenzellen oder überziehen und verdecken diese, wesshalb sie das eigentliche Skelet der Pflanzen darstellen; sie sind ohne Zersetzung nicht löslich und verbinden sich auch mit keinem anderen Körper in bestimmten Proportionen, obgleich sie zu gewissen unorganischen und organischen Stoffen eine solche Affinität haben, dass sie dieselben aus zum Theil sehr festen Verbindungen anziehen, wie z. B. beim Beizen und Färben der leinenen und baumwollenen Zeuge der Fall ist.

Arten: Cellulose = $C_{12}H_{10}O_{10}$ und Lignin = $C_{24}H_{21}O_{20}$.

Zweite Gruppe. Stärkmehlarten.

Diese sind ungemein im Pflanzenreich verbreitet und es giebt keine Pflanze oder keinen Pflanzentheil, in welchem sie wenigstens bei einer gewissen Entwicklungsperiode nicht vorhanden wären. Die verschiedenen, übrigens isomeren Arten des Stärkmehls haben folgende allgemeine Eigenschaften. Sie sind fest, nicht krystallisirbar, sondern mehlig, ohne Geruch und Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, nicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und werden von siedendem Wasser gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten wieder ab; sowohl für sich als in der wässerigen Lösung, die durch Gerbstoff und Bleiessig fällbar ist, werden sie durch Iod blau gefärbt. Mit verdünnten Mineralsäuren geben sie Krümelzucker, mit kochender concentrirter Salpetersäure nur Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Arten: Amylon, Inulin und Lichenin = $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Dritte Gruppe. Gummi- oder Schleimarten.

Diese sind ebenfalls ungemein im Pflanzenreich verbreitet, haben aber nicht stets völlig gleiche Eigenschaften. Sie sind fest, weiss, durchscheinend, ohne Spur von Krystallisation, leicht pulverisirbar, ohne Geruch, von fadem Geschmack und in kaltem und kochendem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten, aber nicht in Weingeist und Aether löslich, wirken nicht auf Pflanzenfarbent

verbinden sich leicht mit Alkalien und geben mit verdünnten Säuren Krümelzucker.

Arten: Acacin oder Arabin und Dextrin = $C_{12}H_{10}O_{10}$ und Bassorin = $C_{12}H_{11}O_{11}$.

Vierte Gruppe. Zuckerarten.

Die Zuckerarten stimmen unter einander durch den süßen Geschmack, die Löslichkeit in Wasser und Weingeist und dadurch überein, dass sie mit Ausnahme des Milchzuckers, der Schleimsäure giebt, durch Salpetersäure in Zuckersäure verwandelt werden. Sie gehen durch Hefen und andere stickstoffhaltige Körper in die weinige Gährung, unter gewissen Umständen in andere Gährungsarten über. Arten:

Melitose = $C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO$,
Rohrzucker = $C_{12}H_{10}O_{10}, HO$, Schleimzucker = $C_{12}H_{12}O_{12}, xAq$,
Krümelzuck. = $C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO$, Milchzucker = $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Diesen Zuckerarten schliessen sich andere süsse Körper an, die mitunter eine grosse Verbreitung haben, nicht der weinigen Gährung fähig sind und zum Theil in der Zusammensetzung mit den eigentlichen Zuckerarten Analogien zeigen. Sie werden auch die Pseudozucker genannt; man kennt bis jetzt also solche:

Sorbin = $C_{12}H_9O_9, 3HO$, Pinit = $C_{12}H_{12}O_{10}$,
Eucalyn = $C_{12}H_{12}O_{12}$, Quercit = $C_{12}H_{12}O_{10}, 2HO$,
Inosit = $C_{12}H_{12}O_{12}, 4HO$, Dulcose = $C_{14}H_{14}O_{12}$,
Mannit = $C_{12}H_{14}O_{12}$, Orcin = $C_{14}H_8O_4, 2HO$,
Phaseomannit = $C_{21}H_{21}O_{20}$, Glycyrrhizin = $C_{36}H_{24}O_{14}$,
Phycit = $C_{12}H_{15}O_{12}$, Panaquilon = $C_{24}H_{25}O_{18}$.

B. Allgemeiner verbreitete stickstoffhaltige organische Körper.

Die hierher gehörenden organischen Körper haben folgende allgemeine Eigenschaften. Sie sind im lufttrocknen Zustand fest und pulverförmig oder bilden leimartige, spröde, durchscheinende Lamellen, sind im feuchten Zustand bald durchscheinend, bald undurchsichtig weiss, bald fest und elastisch, bald weich, zähe und klebrig, bald gallertartig und schlüpfrig, haben durchaus keine Krystallisationsfähigkeit, im reinen Zustand keinen Geruch und Geschmack und sind meist in Wasser unlöslich und die in Wasser löslichen leicht in unlösliche Modificationen überführbar, vereinigen sich auch nicht mit demselben zu entschiedenem Hydraten und werden nicht von Weingeist, Aether und anderen indifferenten Flüssigkeiten gelöst. In der Hitze werden sie sämmtlich zersetzt und geben dabei die gewöhnlichen Producte der Verkohlung stickstoffhaltiger Körper (s. S. 162).

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden sie alle verändert und nach diesen Metamorphosen wohl auch in eiweissartige und leimgebende Körper unterschieden. Essigsäure und andere organischen Säuren, gewöhnliche Phosphorsäure und äusserst verdünnte Mineralsäuren lösen sehr viele dieser Körper unverändert auf, während die concentrirten Mineralsäuren sie sämmtlich zersetzen. In Schwefelsäure oder Salzsäure quellen viele derselben auf und bei längerer Digestion entstehen neben Ammoniaksalzen braune humusartige Substanzen, welche insbesondere Leucin und Tyrosin und einen krystallisirbaren, flüchtigen, übel riechenden Körper enthalten. Durch concentrirte Salpetersäure werden sie sämmtlich, besonders beim Erwärmen, intensiv gelb gefärbt. Durch Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure geben sie Säuren der Gruppe $C_n H_n O_4$ von der Ameisensäure bis zur Capronsäure oder von deren Aldehyden, ausserdem Benzoesäure und Bittermandelöl, als stickstoffhaltige Producte vorzugsweise Ammoniak und ausserdem die Nitrile einiger jener Säuren und Blausäure.

Die ätzenden feuerbeständigen Alkalien lösen nur sehr wenige der hierher gehörenden Körper unverändert auf, vielmehr werden die meisten bei Mithilfe von Wärme vollständig zersetzt; meist bilden sich dabei wegen des Vorhandenseins von Schwefel Schwefellebern oder unterschwefeligsaurer Salze, ferner aus Zersetzungen der organischen Materie Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure, stickstoffhaltige Säuren, basische und indifferente Körper; beim Erhitzen mit trocknen Alkalien entstehen kohlensaures Ammoniak, Säuren der Gruppe $C_n H_n O_4$, Cyanalkalimetall, Leucin, Tyrosin u. s. w.

Die auffallendste, allen gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörenden Körper ist die, dass sehr bald ohne sichtliche oder merkbare Mitwirkung anderer Stoffe und nur durch die Einwirkung der gewöhnlichen atmosphärischen Einflüsse (besonders bei Gegenwart von Wasser und in mittlerer Temperatur) eine Zersetzung eintritt, welche gewöhnlich die Fäulniss genannt wird und mit der Bildung von kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium, buttersaurem und baldriansaurem Ammoniak, Leucin, Tyrosin u. s. w. verbunden ist, und dass solche in Zersetzung begriffene Körper, je nach dem Grad derselben, in vielen anderen mit ihnen in Berührung befindlichen organischen Körpern ebenfalls gewisse Zersetzungen hervorrufen, und dadurch als Gährungserreger oder Fermente (als Propaganda machende Körper) wirken.

Eine Eigenthümlichkeit der hierher gehörenden Körper ist die, dass sie stets in Begleitung mit anderen Stoffen und zwar vorzugsweise mit Fett, Alkali- und Kalksalzen vorkommen, von

denen sie nur schwierig oder gar nicht getrennt werden können; es ist bei den meisten Stickstoffkörpern sogar noch unentschieden, ob diese Begleitungen nur als Beimengungen oder selbst auch als integrierende Bestandtheile zu betrachten sind. Da nun der Charakter dieser Begleitungen zweifelhaft ist, die Stickstoffkörper aber kaum oder gar nicht ohne Zersetzung von denselben geschieden werden können, so ist die ermittelte Elementarzusammensetzung derselben kein Massstab für ihre wirkliche Constitution.

Die Stickstoffkörper dieser Abtheilung lassen sich nach physiologischen Gründen in zwei Gruppen reihen, nemlich in protogene Stickstoffkörper oder solche, die als ursprüngliche zu betrachten sind, und in Abkömmlinge oder Derivate derselben oder solche, welche erst durch vital-chemische Processe aus jenen entstanden sind. Die protogenen Stickstoffkörper oder die eiweissartigen Körper sollen nach der Annahme von Mulder und anderen Chemikern ein gemeinschaftliches Radical, das Proteïn enthalten, welches theils mit Schwefel und Phosphor gemeinschaftlich, theils mit Schwefel allein verbunden die verschiedenen Proteïnkörper darstellt.

Erste Gruppe. Protogene Stickstoffkörper; Proteïnkörper oder eiweissartige Körper.

Die Stickstoffkörper dieser Gruppe finden sich nicht allein im Thierreich, sondern auch zum Theil im Pflanzenreich und zwar in der löslichen oder unlöslichen Modification. Die löslichen Modificationen der Proteïnkörper bilden im eingetrockneten Zustand schwach gelbliche, durchscheinende, geruchlose und nicht auffallend schmeckende und in Wasser lösliche Massen, lösen sich nicht in Weingeist und Aether, reagiren meist und zwar in Folge eines Gehaltes an freier Säure oder freier Basis sauer oder alkalisch und werden aus den wässerigen Lösungen durch die meisten Metallsalze und zwar gewöhnlich in Verbindung mit der Säure und der Basis des Metallsalzes, durch Mineralsäuren und Gerbsäuren, aber meist nicht durch Alkalien, Pflanzensäuren und gewöhnliche Phosphorsäure gefällt. Alle Proteïnkörper haben die Eigenthümlichkeit, dass ihre mit Essigsäure oder anderen nicht fällend wirkenden Säuren vermischten wässerigen Lösungen durch Zusatz neutraler Alkalisalze vollständig gefällt werden; der Niederschlag ist meist in reinem Wasser löslich und wird in dieser Lösung durch Sauerstoff wieder abgeschieden, aber durch Kohlensäure nochmals gelöst.

Die unlöslichen Modificationen der Proteïnkörper entstehen bei den meisten durch Kochen, bei wenigen durch Essigsäure, bei fast allen durch Mineralsäuren, mit denen sie fürerst unlösliche Verbindungen bilden, aus denen sie selbst durch Sättigung der

Säure nicht wieder in die lösliche Modification übergeführt werden können. Auch die durch Salze gefällten Proteinkörper sind meist in die unlösliche Modification übergegangen. Die unlöslichen Proteinkörper oder die unlöslichen Modificationen derselben sind im getrockneten Zustand weiss und pulverisirbar, im frisch gefällten Zustand meist schneeweiss, flockig, klumpig oder zähe und leimartig, geruch- und geschmacklos, neutral und in Wasser, Weingeist und Aether, überhaupt in allen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich; in Alkalien sind sie alle mehr oder minder leicht löslich und werden bei der Neutralisation der Lösungen wieder gefällt. Concentrirte Essigsäure und andere Pflanzensäuren, so wie gewöhnliche Phosphorsäure geben damit Lösungen, welche das Charakteristische haben, dass die Proteinkörper daraus durch gelbes und rothes Blutlaugensalz gefällt werden. In mässig concentrirten Mineralsäuren sind sie unlöslich, gehen aber damit Verbindungen ein, welche zum Theil die Eigenthümlichkeit haben, nicht in saurem, wohl aber, nachdem sie darin zu einer Gallerte angeschwollen sind, in reinem Wasser löslich zu sein. In concentrirter Schwefelsäure schwellen sie zwar auch auf, bräunen sich aber und werden zersetzt. Durch concentrirte Salpetersäure werden sie beim Erhitzen intensiv gelb gefärbt, durch concentrirte Salzsäure bei gelinder Wärme und hinlänglichem Luftzutritt unter intensiver Blaufärbung zum Theil zu einer blauen Flüssigkeit gelöst und von der Lösung 1 Theil Quecksilber in 2 Theilen Salpetersäure von 56% Säuregehalt intensiv roth und von Iodlösung intensiv braungelb gefärbt. Bei der Fäulniss und trocknen Destillation verhalten sie sich, wie oben S. 162 u. 163 für die Stickstoffkörper im Allgemeinen angegeben ist.

Alle Proteinkörper enthalten Schwefel, aber in zweierlei Zuständen gebunden, nemlich eines Theiles in einem solchen, dass er beim Schmelzen mit Kali auf einem Silberblech durch darauf entstehende Flecken von Schwefelsilber und in den alkalischen Abkochungen mittels Säuren durch die Schwefelwasserstoffentwicklung nachweisbar ist, und in einem solchen, worin er sich durch die angegebenen Mittel nicht darthun lässt; dieser Zustand wird dadurch ermittelt, dass der Proteinkörper mit einem Gemenge von salpetersaurem mit reinem oder kohlenensaurem Alkali bis zum vollkommenen Weisswerden der Masse geschmolzen und diese in Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt durch Chlorbaryum gefällt wird; der dadurch in Schwefelsäure verwandelte Schwefel verursacht eine Fällung von schwefelsaurem Baryt.

Die wichtigsten Proteinkörper finden sich in der pharmaceutischen Chemie in einer besonderen Abtheilung näher beschrieben, wesshalb eine weitere Aufführung derselben hier unnöthig ist.

Zweite Gruppe. Nähere Abkömmlinge der Proteinkörper, Proteinderivate oder leimgebende Körper.

Die Körper dieser Gruppe haben den Gehalt an Stickstoff und den Mangel von Schwefel und Phosphor unter sich gemeinschaftlich. Durch das Fehlen des Schwefels und Phosphors, und dadurch, dass ihre Essigsäurelösung nicht durch die Blutlaugensalze gefällt und die isolirten Körper nicht durch Salpetersäure gelb, auch nicht durch Salzsäure blau gefärbt werden, unterscheiden sie sich wesentlich von den Proteinkörpern; sonst zeigen aber die Glieder dieser Gruppe, die ebenfalls in der pharmaceutischen Chemie unmittelbar nach den Proteinkörpern beschrieben werden, sehr verschiedene chemische und physische Eigenschaften.

Zweite Klasse.

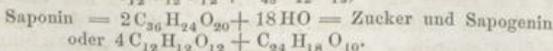
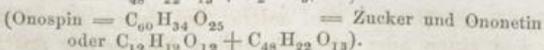
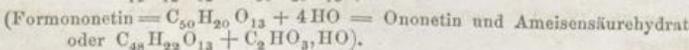
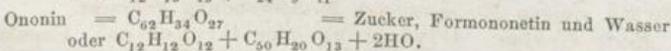
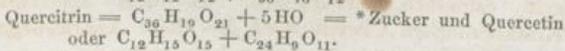
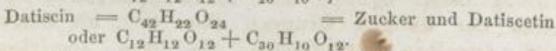
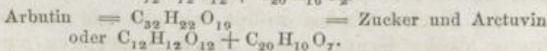
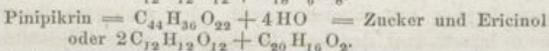
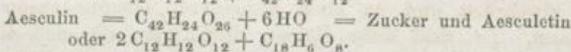
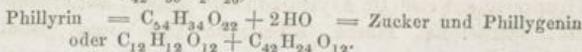
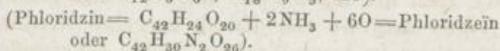
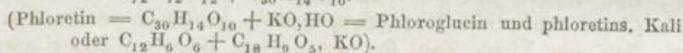
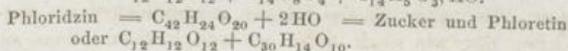
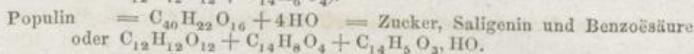
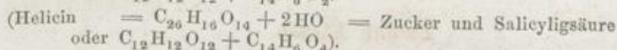
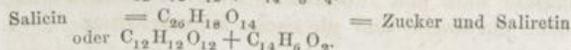
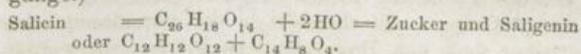
Die in Organismen vereinzelt vorkommenden Stoffe.

Die Körper, die unter dieser Klasse zusammengefasst werden, sind solche, die wir noch nicht so weit kennen, dass sie nach einem rationellen Eintheilungsprincip geordnet werden können. Nur eine kleine Zahl der organischen Körper dieser Klasse ist insoweit studirt, dass man sie von der alt hergebrachten irrationellen Gruppierungsweise in krystallisirbare Stoffe, Bitterstoffe, Extractivstoffe, Farbstoffe, Harze, ätherische Oele und Caoutchouckkörper absondern und zu einer besonderen Gruppe zusammenstellen kann. Es sind diese Körper diejenigen, die sich als Copulationen von Zucker mit irgend einem oder mehreren Paarlingen nachweisen lassen und desshalb Glykogene oder Glykoside genannt werden. Im Nachstehenden wollen wir uns nur auf die nähere Betrachtung dieser Gruppe nach ihren Spaltungen auslassen, in Betreff der übrigen Gruppen aber den alt hergebrachten Begriff derselben hervorheben. In dem speciellen Theil der pharmaceutischen Chemie wird die ältere Anordnungsweise mit einigen Modificationen in Anwendung gebracht.

Erste Gruppe. Glykogene oder Glykoside. Copulationen von Zuckerarten mit anscheinend indifferenten organischen Körpern.

Die Glieder dieser Gruppe sind solche, bei denen die Spaltung in Zucker und einen oder mehrere andere Körper nur durch Aufnahme von Wasser oder dessen Elementen erfolgt. Bis jetzt sind aber unsere Kenntnisse darüber noch nicht so weit vorgeschritten, um Gewissheit zu haben, welcher der Paarlinge die Wasserelemente oder das Wasser aufnimmt. Die Spaltungen werden zum Theil durch spezifische Fermente, zum Theil auch durch Kochen mit wässerigen Säuren und Alkalien veranlasst.

Die Glykogene sind nur vegetabilische Naturproducte, doch lassen sich ihnen analoge Körper durch die Verbindung von ächten Zuckerarten mit fetten Säuren darstellen. Die hierher gehörenden Glykogene sind — wenn man das Amygdalin unberücksichtigt lässt — sämmtlich stickstofffrei, und sonst farb- und geruchlos, von verschiedenem Geschmack, krystallisirbar, nicht flüchtig und in der Mehrzahl in Wasser und Weingeist löslich. (Die eingeklammerten Formeln gelten für Ableitungen und verwandte Vorgänge.)



*) Der Zucker, welcher bei der Spaltung des Quercitrins auftritt, ist weit süßter als der Traubenzucker und reducirt augenblicklich die Trommer'sche Kupferlösung. Rigaud nennt ihn Quercitronzucker und fand für ihn die Formel $C_{12}H_{15}O_{15}$, wodurch die Abweichung der Spaltungsformel erklärlich wird.

Amygdalin = $C_{40}H_{27}NO_{22} + 4HO$ = Zucker, Blausäure und Bittermandelöl
 oder $2C_{12}H_{12}O_{12} + C_2NH + C_{14}H_4O_2$.

Anhang: Copulationen ohne Zuckerpaarung.

Athamantin = $C_{24}H_{15}O_7$ = Oreoselon und Baldriansäure
 oder $C_{14}H_5O_3 + C_{10}H_6O_3, HO$.

Gaultherin = ? = Gaultheriaöl oder salicyls. Methoxyd und ?

Zweite Gruppe. Die sog. Extractivstoffe.

Als Extractivstoffe werden von Alters her alle diejenigen organischen Körper bezeichnet, welche durch Wasser, Weingeist, Aether oder Alkalien aus einer vegetabilischen oder animalischen Substanz ausziehbar sind, keine auffallende Merkmale haben, d. h. weder selbst krystallisiren, noch mit anderen Körpern krystallisirbare Verbindungen eingehen, sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen und sich so unbestimmt verhalten, dass sie selbst immer anderen Stoffen sich anhängend von diesen nie vollkommen getrennt und befreit werden können. Diese Körper sind meist nicht farblos zu erhalten und werden gewöhnlich bei der Behandlung mit Thierkohle von dieser angezogen; ihre Lösungen geben beim Eindampfen meist braune klebrige Massen von Honigconsistenz und trocknen selbst unter der Luftpumpe nur selten ein, ziehen auch an der Luft wieder Feuchtigkeit an; sie reagiren nicht selten sauer, was gewöhnlich durch freie Milchsäure bedingt ist. Man unterschied nach dem Geschmack süsse, bittere, herbe und kratzende Extractivstoffe; diese Unterschiede sind aber wahrscheinlich nur durch Beimengungen von Zucker, Alkaloiden, Gerbstoffen u. s. w. bedingt. Ueber die Stellung dieser Körper zu den übrigen lässt sich jetzt gar nichts sagen und nur die Vermuthung hegen, dass sie den Humuskörpern nahe stehen mögen, da sie leicht in ganz analoge Körper, welche als Extractabsatz oder sogenannter oxydirter Extractivstoff bezeichnet werden, übergehen. Sie dürfen nicht mit den Extracten verwechselt werden, die in den Officinen aus Vegetabilien gewonnen werden.

Dritte Gruppe. Farbstoffe.

Die hierunter zusammengestellten organischen Körper stammen aus dem Pflanzen- und dem Thierreich und haben eigentlich nichts anderes Gemeinsames als das Gefärbtsein. Viele der Farbstoffe sind in Folge neuerer Untersuchungen anderen Gruppen untergeordnet worden und diejenigen, welche eben noch nicht rationell eingereiht werden können, gehören zum Theil zu den Extractivstoffen oder sind mit solchen vermengt, zum Theil zu den Harzen. Im Allgemeinen lässt sich von den Farbstoffen annehmen, dass sie wenn auch von nur schwacher elektronegativer Natur sind, und nur wenige kann man als beinahe indiffe-

rent betrachten; einzelne, wie das Harmalin und Berberin sind bestimmte Basen.

Die allgemeinen Eigenschaften, welche den noch als Farbstoffe zusammengestellten organischen Körpern zukommen, sind etwa folgende. Durch das Licht werden sie sämmtlich in kürzerer oder längerer Zeit gebleicht; auch Wärme von etwa 180 bis 200° zeigt auf manche Farbstoffe eine gleiche Wirkung. Das Chlor zerstört alle Farbstoffe, und Schwefeligsäure bildet mit denselben nur farblose Verbindungen, die oft durch mancherlei Einflüsse so zer-
setzt werden, dass die ursprüngliche Farbe wieder hervortritt. Die übrigen Säuren ertheilen den Farbstoffen einen helleren Ton und ändern die meisten blauen in rothe um; die Alkalien hingegen machen die Farbstoffe dunkler und ändern die rothen in blaue oder grüne um. Im Verhalten gegen die Lösungsmittel sind die Farbstoffe sehr verschieden; viele sind in Wasser, andere in Weingeist, wenige in Aether und nur sehr wenige in allen dreien oder in gar keiner der genannten Flüssigkeiten löslich. Die Mehrzahl der Farbstoffe geht mit den Erden und Metalloxyden farbige Verbindungen ein, deren Farbe in der Regel weit beständiger als die des isolirten Farbstoffes ist. Einige verbinden sich auch mit gewissen Salzen und noch andere haben eine solche Verwandtschaft zu der Pflanzen- und Thierfaser (Linnen oder Baumwolle, Wolle oder Seide), dass sie aus ihren Lösungen von diesen angezogen werden. Farbstoffe der letzteren Art heissen in der Technik substantive Farben zum Unterschied von den adjectiven Farben, welche nur in Folge einer vorangegangenen Beizung mit Erd- oder Metallsalzen auf den Zeugen fixirt werden können.

Die Farbstoffe finden sich in den Pflanzen und Thieren entweder fertig gebildet oder nur vorbereitet. Die ersteren sind deshalb als eigentliche Pigmente, letztere als Chromogene zu bezeichnen. Die Pigmente sind ihrer wahren Natur nach am wenigsten erforscht; jedoch sind aus einigen derselben die Chromogene künstlich erzeugt worden; sie haben in den meisten Fällen für die Technik gar kein oder nur ein sehr untergeordnetes Interesse. Die Chromogene hingegen, welche im Verhältniss zu den fertig gebildeten und als allgemeinere Naturstoffe zu betrachtenden Pigmenten nur eine sehr geringe, auf einzelne Gattungen und selbst nur auf einzelne Arten sich erstreckende Verbreitung haben, sind in einer weit grösseren Ausdehnung studirt worden und haben für die Technik ein sehr hohes Interesse. Sie gehen entweder durch den Einfluss von Sauerstoff oder durch den gleichzeitigen des Ammoniaks in Farbstoffe über und viele derselben lassen sich auch wieder in die Chromogene zurückführen.

Vierte Gruppe. Die ätherischen Oele.

Die mehr nach pharmakognostischen Merkmalen aufgestellte Gruppe der ätherischen Oele enthält eine Anzahl von Gliedern, die in Folge chemischer Untersuchungen jetzt schon anderen Gruppen zugeordnet worden sind, und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe immer mehr und mehr verkleinert und nur für eine gewisse Klasse von Körpern beibehalten wird.

Die ätherischen Oele oder die organischen Körper, die man trivialer Weise so bezeichnet, finden sich besonders im Pflanzenreich und zwar entweder durch die ganze Pflanze oder nur in einzelnen Theilen derselben; doch sind nicht selten in den verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze verschiedene Oele enthalten, und noch häufiger sind sie selbst Gemenge verschiedener flüssiger oder selbst auch mit festen Körpern. Im Thierreich finden sich auch einige ätherische Oele und die noch wenig bekannten thierischen Riechstoffe sind wohl als solche zu betrachten. Durch das Steinöl wird auch das Mineralreich unter den ätherischen Oelen vertreten.

Die Farbe der ätherischen Oele ist sehr verschieden; frisch bereitet sind sie meist farblos oder nur wenig gelblich, manche auch gelb, braun, roth und grün, sehr wenige blau; einige färben sich erst an der Luft. Der Geruch und Geschmack ist sehr verschieden, aber ersterer stets eigenthümlich und letzterer aromatisch, scharf und brennend. Sie sind meist leichter als Wasser, sieden nie unter 150° , manche erst bei einer weit höheren Temperatur und sind für sich nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig, während sie sich mit Wasserdämpfen bei einer weit niedrigeren Temperatur (bei 100°) unzersetzt verflüchtigen. Durch das Licht und besonders bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff werden die ätherischen Oele dunkler und dickflüssiger, verlieren an Geruch, entwickeln unter Absorption von Sauerstoffgas Kohlensäure und verwandeln sich in Essigsäure, Ameisensäure, Benzoësäure und Harz, welches bei den sauerstofffreien gewöhnlich ein Hydrat des Oeles, bei den sauerstoffhaltigen Oelen ein höheres Oxyd ist. In Wasser lösen sich die Oele nur wenig, ertheilen ihm aber den specifischen Geruch und Geschmack; in wasserfreiem Weingeist, in Aether, fetten Oelen und Essigsäure sind alle, in wasserhaltigem Weingeist nur die sauerstoffhaltigen Oele löslich; sie selbst sind Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, Campherarten, einige Farbstoffe und Pflanzenbasen; einige lösen auch Caoutchouc. Die ätherischen Oele sind sämmtlich entzündlich und mit röthlicher und russender Flamme brennbar; einige entzündeten sich beim Mischen mit concentrirter Salpetersäure. Durch

verdünnte Salpetersäure werden sie in Oxalsäure und Benzoësäure verwandelt; Iod veranlasst in einigen Oelen Verpuffung; Chlor und Brom und unter Schwärzung auch Schwefelsäure wirken zersetzend, während sich einige mit Salzsäure in bestimmten Verhältnissen verbinden. Die meisten ätherischen Oele absorbiren Ammoniak, aber nur wenige verbinden sich mit Natron.

Die ätherischen Oele bestehen zum grossen Theil aus einem flüchtigen und einem festen Theil; die festen Oele heissen Stearoptene und sind meist Hydrate des flüchtigen Oeles oder Eläoptens, das selbst nicht selten aus verschiedenen Oelen besteht. Diejenigen ätherischen Oele, welche fest und sauerstoffhaltig sind, heissen Campherarten. In Betracht der Bestandtheile, zu denen niemals Stickstoff gehört, unterscheidet man sauerstofffreie Oele und sauerstoffhaltige Oele.

Fünfte Gruppe. Die Harzarten.

Die Harze finden sich im Pflanzenreich (einige auch im Thier- und wenige im Mineralreich) und sind als die Umänderungsproducte der ätherischen Oele zu betrachten. Sie sind theils weich (Balsame), theils hart (Hartharze), theils mit Gummi oder Schleim verbunden (Schleimharze) und haben sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Sie lösen sich nicht in Wasser, bilden aber mit diesem Hydrate, sind in Weingeist, flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff, einige auch in Aether löslich, lassen sich mit Fetten, Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen und reagiren in den weingeistigen Lösungen meist sauer, wie sie überhaupt grossentheils elektronegativer Beschaffenheit sind und sich deshalb mit Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen (Harzseifen) verbinden können. Durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte gelöst und beim Erhitzen zersetzt. Sie sind an der Luft leicht entzündbar und brennen mit stark russender Flamme und geben bei der trocknen Destillation anfangs das noch etwa vorhandene ätherische Oel, dann aber die gewöhnlichen Verkohlungsproducte stickstofffreier Körper. Sie bestehen aus verhältnissmässig vielem Kohlenstoff und Wasserstoff mit wenig Sauerstoff.

Sechste u. siebente Gruppe. Die Fett- und Wachsarten.

Die Fettarten und das Wachs werden meist den indifferenten Körpern eingereiht und auch in dem speciellen Theil unter diesen abgehandelt, sind aber als Verbindungen von Halidbasen mit Fettsäuren (vergl. S. 200) erkannt.

Achte Gruppe. Die Caoutchouckörper.

Die hierher gehörenden Körper sind das Caoutchou, Gutta-Percha und Viscin und als der Ausdruck der grössten chemischen Indifferenz unter den organischen Körpern zu betrachten.