davon die schweflichte, die salpetrichte, die phosphorichte, die arsenichte, die molybdänichte und die antimonichte Säure. Die Entdeckungen der neuesten Zeit haben noch einige andere Säuerungsstufen hinzugefügt, welche die Eigenschaften der Säuren besitzen; wie diefs beim Schwefel und Phosphor der Fall ist.

Eine andere Erscheinung ist die, dafs eine sonst vollkommene Säure sich noch mit mehr Sauerstoff verbinden und diesen schwach an sich behalten kann, dadurch aber an ihren Eigenschaften als Säure und in ihren Verwandtschaften zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden bedeutend geschwächt wird. Eine solche Säure nennt man oxydirt oder überoxydirt. Wir kennen davon bis jetzt nur zwei Beispiele, die oxydirte und überoxydirte Salzsäure und die oxydirte Jodsäure.

I. Säuren mit einfachen Radikalen.

1. Schwefelsäure.

Diese Säure, welche wegen ihrer starken Verwandtschaften, worin sie mit höchst wenigen Ausnahmen alle übrigen Säuren übertrifft, und wegen ihrer ausgebreiteten Anwendung in Fabriken und Künsten, merkwürdig ist, erhält man theils durch die Verbrennung von gemeinem Stangenschwefel, theils durch Destillation des schwefelsauren Eisens. Auf die erste Weise wird sie in England, Frankreich, Deutschland und Schweden bereitet. Man mengt den Schwefel mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ Salpeter, und verbrennt das Gemenge in einem grofsen verschlossenen Raume, dessen innere Wände gut mit Bleiplatten belegt sind, und worin man einige Zoll hoch Wasser auf den Boden giefst. Der angezündete Schwefel verbrennt zum Theil auf Kosten des Salpeters, weshalb mit der schweflichten Säure auch zugleich gasförmiges Stickstoffoxyd entwickelt wird. Derjenige Theil des Schwefels, welcher auf Kosten des Salpeters zu Schwefelsäure verbrennt, verbindet sich mit dem Kali desselben und geht dadurch für den Fabrikanten

verloren. Die während des Brennens entwickelte schweflichte Säure wird dadurch in Schwefelsäure verwandelt, dafs sich das Stickstoff-Oxydgas mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu salpetrichter Säure verbindet und durch die Feuchtigkeit derselben verdichtet wird, wobei das schweflichtsaure Gas die auf diese Weise gebildete dampfförmige salpetrichte Säure zerlegt und sich des Wassers derselben bemächtiget. Ohne Zutritt des Stickstoffoxyds bildet sich keine Schwefelsäure, denn der Schwefel kann durch das Verbrennen nur bis zur schweflichten Säure oxydirt werden, und Schwefelsäure kann sich anders nicht bilden, wenn sie sich nicht im Augenblicke ihrer Erzeugung mit einer gewissen Menge Wasser verbinden kann. Die neugebildete dampfförmige Säure condensirt sich an den Bleiwänden und rinnt an ihnen herab in das Wasser, welches, sobald es bis zu einem gewissen Grade sauer ist, zuerst in einem bleiernen Kessel und dann in grofsen Glaskolben oder in Platintiegeln eingekocht wird, bis das Wasser und die gewöhnlich beigemengte schweflichte Säure verjagt sind; die concentrirte Säure bleibt dann, als weit minder flüchtig, im Kolben zurück. Die auf diese Weise bereitete Schwefelsäure pflegt man gewöhnlich englische Schwefelsäure zu nennen, weil deren Bereitung in England erfunden und im Grofsen dort zuerst ausgeführt wurde.

Durch Destillation von schwefelsaurem Eisen (Eisenvitriol) wird sie an einigen Orten Deutschlands bereitet. Der Eisenvitriol wird erst in offenen Gefäfsen gebrannt, theils um sein Krystallisationswasser zu verjagen, theils das oxydirte Eisen aus dem Oxydul in das Oxyd zu verwandeln, weil das letztere nachher die Schwefelsäure fahren läfst. Man bringt hierauf den gebrannten Vitriol in Retorten oder dicke Röhren von Steingut und brennt ihn bei hoher Temperatur so lange, als noch etwas Säure übergeht. Die Schwefelsäure wird in grofsen gläsernen Vorlagen aufgefangen. Auf diese Weise wird sie meist im sächsischen Erzgebirge, so wie zu Nordhausen und Goslar bereitet, daher man sie auch sächsische

und nordhäuser Schwefelsäure nennt. Sonst nannte man sie auch Vitriolsäure, wegen ihrer Bereitung aus Vitriol. Die nordhäuser Schwefelsäure hat eine bräunliche Farbe und raucht in freier Luft. Dieser Rauch entsteht von der beigemengten flüchtigeren Schwefelsäure, die sonst von Manchen als weniger oxydirt, von Anderen aber für überoxydirt gehalten wurde.

Dieser rauchende Stoff kann von der nordhäuser Schwefelsäure entfernt werden, wenn man sie in einer Retorte mit einer getrockneten und gut lutirten Vorlage, welche durch eine Umfütterung von Eis stets kalt erhalten wird, bei gelinder Wärme destillirt. Sammelt man das, was zuerst übergeht, besonders auf, so erhält man eine weifse, krystallinische, asbestähnliche Masse, die trocken, zäh und schwer zu zerschneiden ist, und sehr stark in der Luft raucht. Bei + 18° bis 20° kommt sie ins Kochen und verwandelt sich in ein klares Gas, das, wenn es in die Luft kömmt, in einen dicken, undurchsichtigen, nach dampfförmiger Schwefelsäure riechenden Rauch verwandelt wird. Erhitzt man ein Stück Lakmuspapier, bis alle demselben anhängende Feuchtigkeit vertrieben ist, und bringt es dann mit diesem Körper, in fester oder Gasgestalt, in Berührung, so wird es nicht geröthet; in seinem gewöhnlichen Zustande aber, wo es noch Feuchtigkeit enthält, wird es stark davon geröthet. Nachdem dieser Körper längst bekannt war, ohne dafs man ausmitteln konnte, was es eigentlich sei, entdeckte Vogel in Bayreuth, dafs er in Verbindung mit Wasser gewöhnliche Schwefelsäure giebt, und mit Kalk, Baryt und anderen Oxyden ganz dieselben Salze hervorbringt, wie die früher gekannte Schwefelsäure. Durch Vogels Versuch hat man gefunden, dafs der in der nordhäuser Schwefelsäure befindliche rauchende Stoff Schwefelsäure aufser dem Zustande irgend einer Verbindung, d. h. in isolirter Gestalt und absolut rein, ist, und dafs sie sich von gemeiner Schwefelsäure nur dadurch unterscheidet, dafs letztere einen Antheil chemisch gebundenen Wassers enthält, welches nicht anders, als durch Zusatz eines an-

deren oxydirten Körpers, daraus entfernt werden kann, zu welchem die Säure eine stärkere Verwandtschaft, als zum Wasser hat. Die wasserfreie Schwefelsäure zieht das Wasser sehr stark an sich und verwandelt sich damit in gemeine Schwefelsäure. Dabei entsteht eine solche Hitze, dafs, wenn die Mischung in etwas bedeutender Menge und in richtig abgemessenen Verhältnissen gemacht wird, Feuer dabei ausbricht und die Masse mit einer Explosion umhergeschleudert wird.

Wasserfreie Schwefelsäure wird vom Phosphor mit grofser Heftigkeit und unter Erscheinung von Feuer zerlegt; dabei entwickelt sich schweflichte Säure und es bleibt eine chemische Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und wasserfreier Phosphorsäure zurück.

Setzt man der wasserfreien Säure Schwefel zu, so wird sie zerlegt, der Schwefel oxydirt, zuerst braun, dann röthlichbraun, und endlich blafsgrün; zugleich entwickelt sich nach und nach gasförmige schweflichte Säure. Wird der blafsgrünen Masse mehr wasserfreie Säure zugesetzt, so wird sie zu einer indigblauen Flüssigkeit aufgelöst, die in der Luft raucht, aus welcher aber die überschüssige Säure bei gelinder Hitze abdestillirt werden kann. Die braune und die grüne Masse, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Schwefel erzeugt werden, sind noch nicht näher untersucht; aller Wahrscheinlichkeit nach sind es aber zwei Oxyde des Schwefels, die weniger Sauerstoff als die unterschweflichte Säure enthalten, und die mit der wasserfreien Säure Verbindungen eingehen können.

Wenn die Destillation der nordhäuser Schwefelsäure, nachdem das zuerst Uebergegangene weggenommen ist, weiter fortgesetzt wird, so geht ein zweiter Stoff über, welcher sich von dem Vorigen dadurch unterscheidet, dafs er nicht asbestähnlich ist, auch nicht raucht, sondern eisähnliche, durchsichtige Krystalle bildet. Er wird auch in grofser Menge erhalten, wenn man gelinde geglühtes saures schwefelsaures Kali oder Natron in einer Porzellanretorte destillirt, so lange als nur etwas übergehet.

Die Vorlage muſs kalt gehalten werden. Dieser Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem geringeren Antheile Wasser, als in der gemeinen Säure, und hat den Namen: eisartige Schwefelsäure, *(oleum vitrioli glaciale)* erhalten.

Sobald sich die wasserfreie Säure mit einer gewissen Menge Wasser verbunden hat, kann dieses Wasser nicht mehr so daraus entfernt werden, daſs die Säure wieder rein, isolirt und in fester Gestalt hergestellt wird. Das Wasser ist eben so geneigt, sich mit starken Säuren, als mit Alkalien und Erden zu verbinden, und so wie die Verbindung des Wassers mit den letztern eine Art von Salz ist, in welchem das Wasser die Stelle der Säure vertritt: so sind auch die Verbindungen der Säuren mit Wasser eine Art Salz, worin aber das Wasser die Stelle eines Alkali's oder einer Erde einnimmt. Diese Verbindungen können indessen nicht Hydrate genannt werden, weil dieser Name, nach den Grundsätzen der Nomenklatur, nur auf solche Verbindungen paſst, wo das Wasser die Rolle einer Säure spielt, und wir werden die Vereinigungen der Säuren mit einer gewissen Menge Wasser, welche bei der Säure die Stelle eines Alkali's etc. ersetzt, so lange wasserhaltige Säuren nennen, bis eine passende Benennung für sie ausgemittelt ist.

Man ist erst ganz neuerlich auf diese Verbindungen der Säuren mit dem Wasser aufmerksam geworden, und hielt vorher alle Säuren für wasserfrei, weil man durch Concentration kein Wasser weiter aus ihnen absondern konnte. Indessen entstand aus diesem Miſsgriffe weiter keine bedeutende Irrung, weil das Wasser einer von denjenigen Körpern ist, welche die Säuren am leichtesten fahren lassen, und daher die Eigenschaften derselben, die sie als Säuren besitzen, nicht vermindern, indem sie solche gegen alle Körper fort äuſsern, welche das Wasser auszutreiben vermögen. Dessen ungeachtet zeigen sich zwischen den Merkmalen der reinen, isolirten, und der wasserhaltigen Säuren oft sehr wesentliche Unterschiede, sowohl in Ansehung der äuſseren physischen Eigenschaf-

ten, als auch bei mehreren in Hinsicht ihres chemischen Verhaltens. Im Allgemeinen hat man gefunden, daſs wasserfreie Säuren auf trockne blaue Pflanzenfarben nicht wirken, ehe sie nicht etwas Wasser aufgenommen haben, und daſs sie sich langsamer mit anderen Körpern verbinden, als wenn sie wasserhaltig sind; so daſs man beinahe sagen könnte, das Wasser sei das Medium, durch welches ihre ursprünglichen Eigenschaften erweckt und wirksam werden. Wir kennen indessen nur erst sehr wenige Säuren in ihrem reinen, wasserfreien Zustande, da wir mehrere derselben nicht auſser Verbindung mit anderen Körpern darzustellen vermögen. Die Vereinigung dieser Säuren mit Wasser ist daher der Zustand, in welchem wir sie als Säuren kennen, und den wir früher, aus Unbekanntschaft mit dem Angeführten, für ihren freien und ungebundenen Zustand hielten.

Daſs bei Bereitung der nordhäuser Schwefelsäure ein Antheil wasserfreier Säure mit der wasserhaltigen verbunden bleibt, kommt daher, daſs der Vitriol durch das vorausgehende Brennen in freier Luft einen groſsen Theil seines Krystallwassers verliert, und daſs das, was davon zurückbleibt, nicht hinlänglich ist, die bei der Destillation ausgetriebene Säure in wasserhaltige zu verwandeln; wodurch ein Theil wasserfreie Säure gebildet wird, und mit der wasserhaltigen übergeht. Sonst pflegt es mehrentheils zu geschehen, daſs bei allen Gelegenheiten, wo wasserfreie Schwefelsäure durch Hitze ausgetrieben wird, dieselbe zerlegt und schweflichtsaures Gas nebst Sauerstoffgas gebildet wird, und zwar in solchem Verhältnisse, daſs das Volumen des erstern genau das Doppelte vom letztern beträgt. Daſs aber die durch Verbrennen von Schwefel gebildete Säure wasserhaltig sein müsse, ergiebt sich schon aus der Art ihrer Bereitung, wobei man die Säure mit vielem Wasser verdünnt erhält und sie durch Kochen erst concentriren muſs.

Wenn die Schwefelsäure bei fortgesetzter Erhitzung kein Wasser mehr giebt, so bleibt die wasserhaltige Säure mit dem Minimum des Wassergehalts zurück. Das speci-

fische Gewicht derselben beträgt dann 1,857 und sie enthält 18,5 bis 19 Prozent Wasser. Mischt man die Säure mit mehrerem Wasser, so verbindet sie sich damit unter starker Wärme-Entwickelung; allein dieses Wasser kann durch Kochen wieder ausgetrieben werden und bildet gleichsam das Krystallwasser der Säure, weil dieselbe, nach Zusetzung einer gewissen Menge Wasser, die Eigenschaft erlangt, in Krystallen anzuschiefsen. Mischt man 100 Theile Schwefelsäure von 1,851 specifischem Gewicht mit 18,5 Theilen Wasser, d. h. mit eben soviel, als sie vorher schon enthielt, so wird ihr specifisches Gewicht 1,78, und wenn man sie bis + 4° abkühlt, so erstarret sie ganz und gar zu einer krystallinischen Masse, die bei allen Temperaturen unter + 4° ihre feste Gestalt behält. Setzt man mehr Wasser zu, jedoch nicht soviel, dafs es 37 Theile auf 100 Theilen Säure beträgt, so setzt sich die Säure bei + 4° nur zum Theil in Krystallen an, das übrige aber bleibt flüssig. Wenn man endlich 37 Prozent oder mehr Wasser zugiefst, so wird ein hoher Grad von Kälte zum Krystallisiren der Säure erfordert. Der krystallisirende Theil ist also wasserhaltige Säure mit Krystallisationswasser, welches der Menge nach so viel beträgt, als das Wasser, welches statt eines Alkali's mit der wasserhaltigen Säure verbunden ist.

Die Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht ist eine klare, farbenlose, ölartige Flüssigkeit, die man ehedem Vitriolöl und Vitriolsäure nannte. Sie gehört zu den wenigst flüchtigen Flüssigkeiten, und kocht erst bei + 326°. Dabei ist jedoch zu bemerken, dafs eine wasserhaltigere Säure, d. h. die ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, bei einer um so niedrigeren Temperatur kocht, je mehr sie Wasser enthält, und dafs dabei nur Wasserdämpfe entweichen, während beim Kochen der concentrirten Säure diese selbst in Dämpfen aufsteigt. Das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weifsen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Die nordhäuser rauchende Säure erstarrt bei — 12° zu einer, aus

kleinen Krystallnadeln zusammengesetzten Masse. Die gewöhnliche wasserhaltige Säure erstarrt erst bei — 34° und bildet dann oft regelmäfsige, plattgedrückte sechsseitige Prismen.

Die Schwefelsäure hat eine starke Verwandtschaft zum Wasser, so dafs sie, in schlecht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, und dabei an Gewicht und Umfang zunimmt, aber auch zugleich verdünnt wird. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dafs die Vermischung mit einer gewissen Vorsichtigkeit gemacht werden mufs, wenn nicht die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäfs, wenn es von Glas ist, zersprengt werden soll. Man mufs daher nicht das Wasser zur Säure, sondern diese zum Wasser giefsen. Am besten geschieht diefs, wenn man das Wasser in eine wirbelnde Bewegung versetzt, und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiefst, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch dem Wasser kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen und das Gemenge jedesmal eine Weile umzuschütteln.

Mischt man 1 Theil Schnee mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 0°, so wird die Temperatur der Mischung + 100°. Läfst man diese nachher bis auf 0° erkalten, und mengt sie dann mit dreimal so viel Schnee; so entstehen 20° bis 25° Kälte. Die Ursache davon ist, dafs die Säure zuerst Wasser chemisch, als Krystallwasser, bindet, und dafs dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, eine Quantität Wärmestoff entwickelt wird, dafs aber nachher, wenn der erkalteten Säure noch mehr Schnee zugesetzt wird, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird, und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es

der Fall ist, wenn Salze durch Lösung im Wasser geschmolzen werden.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches, nach dem Abkühlen, kleiner als das Volumen von beiden zusammengenommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser, gemischt und zu ihrer ursprünglichen Temperatur abgekühlt, verlieren $\frac{29}{1000}$ oder ziemlich 3 Prozent von ihrem ersten Volumen. Man schrieb diesem Zusammenziehen anfänglich die Wärmeentwickelung beim Zusammenmengen der Säure und des Wassers zu; auch läſst sich nicht läugnen, daſs dasselbe zur Erhöhung der Temperatur etwas beitragen mag. Indessen hat die Erfahrung nachher bewiesen, daſs es eigentlich von der chemischen Vereinigung der wasserhaltigen Säure mit einem neuen Antheile Wasser herrühre, und man hat nachher gefunden, daſs es Flüssigkeiten giebt, die beim Zusammenmischen Wärme entwickeln, ungeachtet das Gemische nachher bei gehöriger Abkühlung ein gröſseres Volumen einnimmt, als die gemengten Flüssigkeiten vor der Vermischung einnahmen, wie z. B. Weingeist und Wasser, wenn sie in gewissen Verhältnissen gemischt werden.

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wieviel reine Schwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Colonne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheitschen Graden an, die ich, um Brüche zu vermeiden, nicht reducirt habe.

Spec. Gew.	Prozent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Prozent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,850	81	620°	1,833	74	515
1,849	80	605	1,827	73	501
1,848	79	590	1,819	72	487
1,847	78	575	1,810	71	473
1,845	77	560	1,801	70	460
1,842	76	545	1,791	69	447
1,838	75	530	1,780	68	435

Spec. Gew.	Prozent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Prozent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,769	67	422	1,670	60	360
1,757	66	410	1,650	58,6	350
1,744	65	400	1,520	50	290
1,730	64	391	1,408	40	260
1,715	63	382	1,300	30	240
1,699	62	374	1,200	20	224
1,684	61	367	1,100	10	218

Dalton merkt dabei an, daſs der Unterschied in dem specifischen Gewichte zwischen der 81 und 68 prozentigen Säure zu gering ist, um die Prozente der wasserfreien Säure mit voller Sicherheit bestimmen zu können, und daſs es daher zuverlässiger ist, entweder den Siedepunkt zu beobachten, oder zu untersuchen, wieviel Wasser erfordert wird, die Säure bis zu dem specifischen Gewichte von 1,78 zu verdünnen.

Ueber den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat neuerlich Ure folgende glaubwürdige Tabelle geliefert.

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8485	81,54	85	1,7673	69,31
99	1,8475	80,72	84	1,7570	68,49
98	1,8460	79,90	83	1,7465	67,68
97	1,8439	79,09	82	1,7360	66,86
96	1,8410	78,28	81	1,7245	66,05
95	1,8376	77,40	80	1,7120	65,23
94	1,8336	76,65	79	1,6993	64,42
93	1,8290	75,83	78	1,6870	63,60
92	1,8233	75,02	77	1,6750	62,78
91	1,8179	74,20	76	1,6630	61,97
90	1,8115	73,39	75	1,6520	61,15
89	1,8043	72,57	74	1,6415	60,34
88	1,7962	71,75	73	1,6321	59,52
87	1,7870	70,94	72	1,6204	58,71
86	1,7774	70,12	71	1,6090	57,89

Was-

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
70	1,5975	57,08	35	1,2572	28,54
69	1,5868	56,26	34	1,2490	27,72
68	1,5760	55,45	33	1,2409	26,91
67	1,5648	54,63	32	1,2334	26,09
66	1,5503	53,82	31	1,2260	25,28
65	1,5390	53,00	30	1,2184	24,46
64	1,5280	52,18	29	1,2108	23,65
63	1,5170	51,37	28	1,2032	22,83
62	1,5066	50,55	27	1,1956	22,01
61	1,4960	49,74	26	1,1876	21,20
60	1,4860	48,92	25	1,1792	20,38
59	1,4060	48,11	24	1,1706	19,57
58	1,4660	47,29	23	1,1626	18,75
57	1,4560	46,58	22	1,1549	17,94
56	1,4460	45,66	21	1,1480	17,12
55	1,4360	44,85	20	1,1410	16,31
54	1,4265	44,03	19	1,1330	15,49
53	1,4170	43,22	18	1,1246	14,68
52	1,4073	42,40	17	1,1165	13,86
51	1,3977	41,58	16	1,1090	13,05
50	1,3884	40,77	15	1,1019	12,23
49	1,3788	39,95	14	1,0953	11,41
48	1,3697	39,14	13	1,0887	10,60
47	1,3612	38,32	12	1,0809	9,78
46	1,3530	37,51	11	1,0743	8,97
45	1,3440	36,69	10	1,0682	8,15
44	1,3345	35,88	9	1,0614	7,34
43	1,3255	35,06	8	1,0544	6,52
42	1,3165	34,25	7	1,0477	5,71
41	1,3080	33,43	6	1,0405	4,89
40	1,2999	32,61	5	1,0336	4,08
39	1,2913	31,80	4	1,0268	3,26
38	1,2826	30,98	3	1,0206	2,446
37	1,2740	30,17	2	1,0140	1,63
36	1,2654	29,35	1	1,0074	0,8154

Diese Tabelle ist auf die Temperatur von + 25½° berechnet, und Ure dringt darauf, die Temperatur bei Wägung der Säure genau zu beobachten, weil 6 Grade das specifische Gewicht derselben um 0,005 verändern und concentrirte Säure, die bei + 15½° Graden 1,848 wiegt, bei + 100° nur noch ein specifisches Gewicht von 1,772 hat. Die Schwefelsäure condensirt das Wasser, womit sie gemengt ist, d. h. sie vermindert dessen Volumen am stärksten, bis ihr specifisches Gewicht 1,6321 wird, wo sie 59,52 Prozent Säure enthält und der Sauerstoff der Säure und des Wassers sich gleich ist.

Die Schwefelsäure wird in einer eigenen Art grofser Flaschen verführt, welche Dame-Jeanne's heifsen und in Körbe eingefüttert sind. Sie sind mit Pfropfen von Steingut verschlossen, die mit geschmolzenem Schwefel umgossen und darüber mit Leder zugebunden sind.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbare zusammengesetzte Körper. Sie wird von allen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte, geschwärzt, so dafs hineinfallender Staub, Stückchen von Kork u. s. w. sie, nach Verhältnifs der Menge, gelb, braun oder schwarz färben. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sie sich, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt, die Säure aber in schweflichte Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlensäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farbenlos. Man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen völlig farbenlos und wasserhell machen. Die Ursache von der Schwärzung der Säure ist, dafs, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Natur, besteht, der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Was-

ser verbinden, und die Säure verdünnen, ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zucker, der mit dem Zucker in den Weintrauben und im Honig gleichartig ist, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlenhaltiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Erhitzt man sie hingegen, so wird die Kohle oxydirt und die Säure zerlegt. — Dieser Umstand macht, daſs die Schwefelsäure nur in Glasgefäſsen mit gut eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden kann.

Die im Handel vorkommende Schwefelsäure, sowohl englische, als sächsische, ist immer unrein. Jene enthält nämlich etwas schwefelsaures Kali und mehr oder weniger schwefelsaures Blei, die letztere aber Gyps und schwefelsaures Eisen. Von diesen Stoffen muſs die Säure durch Destillation befreit werden. Dieſs geschieht am besten in kleinen gläsernen Retorten, die etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Pfund Säure aufnehmen können. Nimmt man gröſsere Retorten, so zerspringen sie leicht, theils wegen der nöthigen starken Hitze, theils durch das Kochen der schweren Säure. Schwefelsäure, welche viel Blei enthält, kann selten überdestillirt werden, sondern zerschlägt das Glas, weil das schwefelsaure Blei, welches während der Destillation niederfällt, das Sieden hüpfend und ungleich macht. Diesem kann man indessen zum Theil zuvorkommen, wenn man einen Platindrath zusammenwickelt und in die Säure legt, wo aus dem, bei der Lehre vom Kochen bereits angeführten Grunde, die Säure vom Platindrathe aus sich verflüchtiget, und die stoſsenden Erschütterungen ausbleiben. Bei der Destillation geht zuerst das Wasser der Säure über und dann die Säure selbst, und man kann daher die Säure zugleich concentriren, wenn man das Wasser fortgehen läſst, ehe man die Vorlage anbringt.

Die Schwefelsäure besteht aus 40,14 Theilen Schwefel und 59,86 Theilen Sauerstoff, oder aus 100 Theilen

Schwefel und 149,135 Theilen Sauerstoff. Wenn sie sich mit andern oxydirten Körpern zu völlig gesättigten Verbindungen verbindet, so enthält die Menge der letztern, die zur Sättigung erforderlich ist, genau $\frac{1}{5}$ soviel Sauerstoff, als die gesättigte Menge Säure, so daſs diejenige Quantität Alkali, Erde oder Metalloxyd, welche 100 Theile Schwefelsäure sättiget, 19,96 Theile Sauerstoff enthält. Dieſs Verhältniſs nenne ich die Sättigungs-Capacität einer Säure, die sonach bei der Schwefelsäure 19,96 oder in runder Zahl 20 beträgt.

Schweflichte Säure.

Wenn Schwefel in der Luft mit blauer Flamme verbrennt, so entsteht eine eigene, saure, erstickende Gasart, welche schweflichtsaures Gas genannt wird.

Am leichtesten erhält man dieses Gas, wenn man concentrirte Schwefelsäure in einer Retorte über Kupferfeile oder Quecksilber kocht. Das Metall oxydirt sich dabei und verwandelt die Säure in schweflichte Säure, die in Gasform entweicht, und entweder in dieser Form über Quecksilber, oder in flüssiger Gestalt, durch Einsaugen im Wasser aufgefangen wird, auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaaſsregeln, die ich (Fig. 1. Taf. III.) beim kaustischen Ammoniak beschrieben habe. Wenn das erhaltene saure Wasser nicht völlig mit Gas gesättiget worden ist, so kann es noch durch Gefrieren concentrirt werden.

Das schweflichtsaure Gas ist eine in der gewöhnlichen Temperatur der Luft beständige Gasart; bei höheren Graden von Kälte aber und durch starken Druck kann es zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,247. Wenn es durch Verbrennen erzeugt wird, so verändert es das Volumen der Luft und des Sauerstoffgases nicht; oder wenn, nach einigen Versuchen, dabei wirklich ein Zusammenziehen statt finden sollte, so ist dieſs wenigstens äuſserst gering. Dieses Gas wird sowohl vom Wasser, als vom Alkohol

begierig eingesogen. Nach Saussure's Versuchen nimmt ein Maaſs Wasser 43¾ Maaſse, und 1 Maaſs Alkohol 115¾ Maaſse schweflichtsaures Gas auf.

Die schweflichte Säure ist eine der schwächsten Säuren und wird von allen übrigen, mit Ausnahme der Kohlensäure und Blausäure, ausgetrieben. Sie riecht nach brennendem Schwefel und hat einen, diesem Geruche ähnlichen, höchst unangenehmen Geschmack. Das specifische Gewicht des mit schweflichter Säure gesättigten Wassers beträgt nach Fourcroy 1,04, nach Thomson 1,05 und enthält nur vier Prozent seines Gewichts Säure. Durch Aufkochen wird diese ausgetrieben, und das Wasser verliert jede Spur von Säure. Läſst man sie in einem flachen Gefäſse oder in einer schlecht verkorkten Flasche an der freien Luft stehn; so saugt sie Sauerstoff ein und verwandelt sich in Schwefelsäure. Eben dieses geschieht, wenn man sie mit braunem Bleisuperoxyd digerirt, wobei ihr Geruch augenblicklich verschwindet.

Das Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas wird von der schweflichten Säure condensirt und der Phosphor oder Schwefel durch sie daraus niedergeschlagen. Dieſs findet jedoch beim Schwefelwasserstoffgase nicht statt, sobald beide Gase trocken sind. Kommt aber Wasser hinzu, so werden die Gase augenblicklich zerlegt, und es bildet sich ein schwefelhaltiges Magma, welches nach Thomson's Behauptung eine eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Säure sein soll, welches indessen wenig wahrscheinlich erscheint. Wird mehr Wasser zugesetzt, so bleibt bloſs Schwefel zurück. Mit Sauerstoffgas über Quecksilber vermischt leidet sie keine Veränderung; setzt man aber Wasser hinzu, so werden allmählig beide Gasarten absorbirt und es wird Schwefelsäure gebildet. Dabei verbinden sich immer 2 Theile schweflichtsaures Gas mit 1 Theile Sauerstoffgas. Das schweflichtsaure Gas bleicht die thierischen Körper und zerstört die Pflanzenfarben. Man bedient sich daher desselben in Fabriken beim Bleichen seidener und wollener Zeuche; man nennt diese Arbeit schwefeln und braucht

dazu das Gas, welches sich aus brennendem Schwefel entwickelt. Die flüssige Säure hat dieselben bleichenden Eigenschaften, wie das Gas. Sie röthet die Lakmustinktur oder andere blaue Pflanzenfarben nicht so, wie die anderen Säuren, sondern vertilgt sie gänzlich; doch ist dazu erforderlich, daſs sie völlig frei von Schwefelsäure sei, weil diese die Farben wieder herstellt. Wenn man z. B. eine rothe Rose in schweflichte Säure eintaucht, so wird sie sogleich gebleicht, erhält aber ihre rothe Farbe wieder, wenn man sie nachher in verdünnte Schwefelsäure taucht. — Die Ursache dieser Erscheinung liegt, nach v. Grotthuſs's Versuchen, darin, daſs die schweflichte Säure sich mit den färbenden Stoffen verbindet und dadurch einen farbenlosen Körper hervorbringt; kommt aber dieser mit einer stärkeren Säure in Berührung, so verbindet sich der Farbestoff mit dieser, die schweflichte Säure wird ausgetrieben, und ein anderer vom Zutritt der neuen Säure abhängiger Farbenton hervorgebracht. Manche Farben, z. B. Cochenille, werden von der schweflichten Säure nicht angegriffen, andere hingegen, z. B. Fernambuk, gänzlich von ihr zerstört. Uebrigens pflegt das durch schweflichte Säure Gebleichte, während des Verfliegens der Säure in der Luft, sich wieder zu färben.

Die schweflichte Säure besteht aus 50,144 Theilen Schwefel 49,856 Theilen Sauerstoff, oder 100 Theile Schwefel verbinden sich in ihr mit 99,42 Theilen Sauerstoff, so daſs der Schwefel in der Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ mal soviel Sauerstoff aufnimmt, als in der schweflichten Säure. Ihre Sättigungscapacität ist 24,928 oder der oxydirte Körper, durch welchen sie neutralisirt wird, enthält halb so viel Sauerstoff, als diese Säure.

Unterschweflichte Säure und Unterschwefelsäure.

Der Schwefel bildet noch zwei Säuren, welche erst in den letzten Jahren entdeckt worden sind, und wovon

die eine weniger, die andere mehr Sauerstoff, als die schweflichte Säure enthält.

Die erste Säure des Schwefels hat man schon lange in ihren Verbindungen mit Salzblasen gekannt, aber nicht als eine eigenthümliche Säure betrachtet, sondern ihre Salze geschwefelte schweflichtsaure Salze, *(Sulfites sulfurés)* genannt, und dieselben unrichtiger Weise für eine mit den Doppelsalzen gleichartige Zusammensetzung gehalten. Berthollet entdeckte, dafs Eisen und Zink von tropfbar flüssiger schweflichter Säure aufgelöst werden können, ohne dafs Wasserstoffgas dabei entwickelt würde, und dafs dabei eigene, farbenlose, krystallisirbare Salze gebildet würden, aus welchen andere Säuren die schweflichte Säure nebst dem Schwefel ausschieden. Späterhin entdeckte Vauquelin die Verbindung dieser Säure mit Natron, welche dadurch erzeugt wird, dafs man Schwefelnatron eine Zeit lang der Einwirkung der Luft aussetzt. Als Dulong eine niedrigere Säure des Phosphors entdeckt hatte, (von welcher weiter unten die Rede sein wird) gerieth Gay-Lussac auf die Vermuthung, dafs die Säure in den geschwefelten schweflichtsauren Salzen ebenfalls eine eigenthümliche Säure sein möchte, in welchen die Basis mit dem Schwefel und der schweflichten Säure zugleich verbunden sei, oder in welchen beide zusammen eine Menge Basis sättigten, welche die schweflichte Säure für sich allein würde neutralisiren können; und diese Vermuthung ist neuerlich auch durch die höchst interessanten Versuche von Herschel bestätiget worden.

Wir können diese Säure noch nicht in isolirter Gestalt darstellen, wenn sie nicht etwa einer von denjenigen Körpern ist, welche man durch Behandlung der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel erhält, vielmehr wird dieselbe, sobald man sie auf nassem Wege aus ihren Verbindungen auszuscheiden sucht, zerstört, indem Schwefel sich niederschlägt und schweflichte Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Sie bildet sich, wenn entweder schweflichtsaure Salze in verschlossenen Gefäfsen

mit gepulvertem Schwefel digerirt werden, oder wenn in Wasser aufgelöstes Schwefelkalium so lange der Luft ausgesetzt wird, bis dasselbe beinahe farbenlos geworden ist, oder endlich noch leichter, wenn Zink- oder Eisenfeile in tropfbarflüssiger schweflichter Säure aufgelöst werden, wo man die Säure dann auf andere Basen, z. B. Erden und Alkalien, übertragen kann, wenn man die Metallsalze mit solchen niederschlägt. Bei diesen Auflösungen nimmt das Zink oder Eisen die Hälfte des in der schweflichten Säure befindlichen Sauerstoffs auf, und mit der anderen Hälfte des Sauerstoffs bildet der Schwefel die neue Säure, und in den so erzeugten Salzen enthalten die Säure und die Basis gleiche Menge Sauerstoff. In den, durch Digestion eines schweflichtsauren Salzes mit Schwefel, erzeugten Verbindungen, enthält die Säure 2mal soviel Sauerstoff als die Basis.

Wenn man den Auflösungen der mit dieser Säure gebildeten Salze eine stärkere Säure tropfenweise zusetzt, so wird jene frei und erhält sich für einen Augenblick unzersetzt in der Auflösung; nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, es wird Schwefel niedergeschlagen und der Geruch nach schweflichter Säure bemerkbar.

Gay-Lussac nennt diese Säure *Acide hyposulfureux*, welches Gilbert durch unterschweflichte Säure übersetzt hat. Sie besteht aus 66,80 Theilen Schwefel und 33,20 Theilen Sauerstoff, und der Schwefel ist darin mit halb soviel Sauerstoff, als in der schweflichten Säure verbunden. Ihre Sättigungscapacität beträgt entweder 33,20 (d. h. ist dem Sauerstoffgehalte derselben gleich) oder nur halb so viel.

Der Ordnung nach folgt auf diese Säure die schweflichte Säure, als zweite Säure des Schwefels, und nach dieser, also vor der Schwefelsäure kommt:

Die dritte Säure des Schwefels, welche erst im J. 1819 von Gay-Lussac und Welther entdeckt wurde. Der letztere wollte sich zu einer Analyse des Mangan-Superoxyds der schweflichten Säure bedienen, und fand, dafs sich dabei ein Mangansalz gebildet hatte, des-

sen Säure sich durch Barytsalze nicht ausscheiden liefs. Unter Beihülfe Gay-Lussac's mittelte er nachher durch Versuche aus, dafs dieses Salz eine neue Schwefelsäure enthalte, welche mehr Sauerstoff als die schweflichte Säure, aber weniger als die vollkommene Schwefelsäure enthält. — Gay-Lussac gab ihr den Namen *Acide hyposulfurique*, welches Gilbert mit Unterschwefelsäure wiedergegeben hat.

Man erhält sie auf folgende Weise: Mangan-Superoxyd wird zu einem feinen Pulver gerieben, mit Wasser übergossen, und in dieses Wasser schweflichtsaures Gas hineingeleitet. Die schweflichte Säure wird vom Wasser aufgenommen, und in wenigen Augenblicken vom Superoxyd gesättiget, welches dadurch zum Oxydul reducirt wird, während sich eine Verbindung der neuen Säure mit Manganoxydul bildet. Wenn das Superoxyd Manganoxyd-Hydrat enthält, so bildet sich zugleich auch Schwefelsäure. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt und mit Baryterde-Hydrat gemischt, welches in geringem Ueberschusse zugesetzt, und womit es unter fleifsigem Umschütteln digerirt wird. Die Baryterde scheidet dabei die Schwefelsäure und den gröfsten Theil des Manganoxyduls aus, doch wird letzteres dadurch noch nicht ganz weggeschafft. Die Lösung wird hierauf wieder filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft; man läfst die Krystalle nochmals auflösen und krystallisiren, um dieselben von aller anhängenden manganhaltigen Mutterlauge zu befreien. Das reine Salz wird nachher fein gepulvert, gewogen, in Wasser aufgelöst und zu 100 Theilen aufgelöstem Salze 18,78 Theile Schwefelsäure von 1,849 specifischem Gewichte, die vorher mit ihrem 3 bis 4fachen Gewichte Wasser verdünnt werden, zugesetzt. Dadurch wird die Baryterde genau ausgeschieden und die neue Säure bleibt rein in der Flüssigkeit zurück. Sie wird darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet und kann bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Versucht man diese Concentration bis über den Punkt hinaus fortzusetzen, wo die Flüssigkeit ein specifi-

sches Gewicht von 1,347 hat; so wird die Säure zerlegt, indem schweflichte Säure entwickelt wird und Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurück bleibt. Dasselbe tritt ein, wenn sie erwärmt wird und zwar in concentrirtem Zustande noch vor dem Siedepunkte des Wassers.

Diese Säure löst das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und wird weder durch Salpetersäure, noch durch Salzsäure-Superoxydul, noch durch Mangan-Superoxyd, in Schwefelsäure verwandelt, wenn sie nicht damit bis zum Sieden erhitzt wird. Sie besteht aus 44,59 Theilen Schwefel und 55,41 Theilen Sauerstoff; ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 11,08, und ihre Zusammensetzung ist dabei von solcher Beschaffenheit, daſs beim Glühen ihrer Salze ein neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt, und eine Quantität schweflichte Säure entweicht, welche für sich hinreichend gewesen sein würde, mit derselben Basis ein neutrales schweflichtsaures Salz zu geben, — oder die Schwefelsäure und schweflichte Säure sind in derselben in solchem Verhältnisse verbunden, daſs beide eine gleiche Menge Schwefel enthalten.

Der Sauerstoff in dieser Säure verhält sich zum Sauerstoffe der schweflichten Säure wie 5 : 4, und zum Sauerstoffe der Schwefelsäure wie 5 : 6. — Hiernach verhalten sich die Sauerstoffmengen in den nunmehr bekannten vier Oxydationsstufen des Schwefels, wie die Zahlen 1, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3, oder wenn man dieselben verdoppelt, wie 2, 4, 5 und 6.

2. Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird aus salpetersaurem Kali (Salpeter) durch Destillation mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Eisen gewonnen.

Die Destillation mit Schwefelsäure geschieht in einem ähnlichen Apparate, wie ich bei Bereitung des Ammoniaks (Fig. 1. Taf. III.) beschrieben habe, nur daſs die Flasche dabei leer gelassen, und mit Schnee oder kaltem

Wasser umgeben wird. Auf 100 Theile Salpeter werden 48,5 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte erfordert, und die Destillation geschieht bei gelinder Wärme im Sandbade. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Salpeters und die Salpetersäure wird frei und geht über. Während dessen erfüllt sich der Apparat mit einem blutrothen Dampfe, welcher dadurch entsteht, dafs die Säure durch die Hitze zersetzt, Sauerstoffgas entwickelt und eine rothgefärbte Gasart gebildet wird, die aus weniger Sauerstoff und mehr Stickstoff, als die Salpetersäure, besteht. Je mehr man die Hitze verstärkt, desto mehr wird die Säure zerlegt, so dafs gegen den Schlufs der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzgrad anwenden mufs, das Gefäfs inwendig ganz undurchsichtig wird. Ein Rohr in der Vorlage dient zu Ableitung des entwickelten Sauerstoffgases, damit es das Gefäfs nicht zersprengt; die Säure, welche vom Gase mechanisch mit fortgeführt wird, verdichtet sich in der Flasche. Giefst man Wasser in die Flasche, so erhält man mehr Säure, weil sich dann die salpetrichte Säure mit dem Sauerstoffe verbindet und im Wasser gelöst wird; diese Säure wird aber sehr dünn, und nimmt, so wie sie nach und nach mehr concentrirt wird, eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an. Je vorsichtiger bei der Destillation verfahren, und je weniger Hitze dabei angewendet wird, desto weniger wird die Säure zerlegt, und desto reiner fällt sie aus.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist nicht wasserhell, sondern mehr oder weniger gefärbt. Wird sie bei dem möglichst geringen Grade von Hitze überdestillirt, so ist sie gelblich; bei höherer Temperatur wird sie roth, bis dunkelbraun und undurchsichtig. Der Raum über der Säure ist stets mit einem rothen oder gelben Dampfe angefüllt, und in der Luft stöfst sie einen pomeranzengelben Rauch aus. Ihr specifisches Gewicht ist 1,50 bis 1,55.

Will man keine vollkommen concentrirte Salpeter-

säure haben, so thut man am besten, wenn man vor der Destillation die Schwefelsäure mit gleichen Theilen Wasser verdünnt. Man erhält dann eine farbenlose Säure, und erst gegen den Schluſs der Arbeit bemerkt man Spuren von der Zerlegung der Säure in den rothen Dämpfen und Sauerstoffgas, welche in der Vorlage sich wieder verbinden.

Im Handel kommt eine Art verdünnte Salpetersäure vor, die man Scheidewasser nennt, und farbenlos ist. Man gewinnt sie aus Salpeter, der mit (wie zur Bereitung der Schwefelsäure) gebrannten Eisenvitriol gemengt wird, wobei diese Salze ihre Bestandtheile umtauschen. Das Kali des Salpeters verbindet sich mit der Schwefelsäure des Vitriols zu schwefelsaurem Kali, und die Salpetersäure mit dem Eisenoxyd, zu salpetersaurem Eisen, von welchem die Säure bei höherer Temperatur leicht wieder getrennt werden kann. Die Destillation geschieht in groſsen eisernen Retorten, die inwendig mit einer dicken Kruste von rothem Eisenoxyd überzogen werden, damit sie die Säure nicht auflöse. Die Salpetersäure wird in groſsen Glasgefäſsen aufgefangen, in welche man Wasser gegossen hat. Durch die Hitze wird ein groſser Theil der Säure zerlegt und dadurch das Glas innerlich blutroth gefärbt; sie löst sich aber nachher im Wasser wieder auf und saugt den gröſsten Theil des entwickelten Sauerstoffgases ein. Die erhaltene Säure ist roth und ziemlich concentrirt, wird aber vor dem Verkaufe mit Wasser verdünnt. Ihr specifisches Gewicht soll 1,22 bis 1,23 sein.

Ueber den Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewicht hat Ure folgende Tabelle geliefert.

Spec. Gew.	Prozente an Säure.	Spec. Gew.	Prozente an Säure.	Spec. Gew.	Prozente an Säure.
1,5000	79,700	1,4880	75,715	1,4730	71,730
1,4980	78,903	1,4850	74,918	1,4700	70,933
1,4960	78,106	1,4820	74,121	1,4670	70,136
1,4940	77,309	1,4790	73,324	1,4640	69,339
1,4910	76,512	1,4760	72,527	1,4600	68,542

Spec.Gew.	Prozente an Säure.	Spec.Gew.	Prozente an Säure.	Spec.Gew.	Prozente an Säure.
1,4570	67,745	1,3270	44,632	1,1587	22,316
1,4530	66,948	1,3216	43,835	1,1526	21,519
1,4500	66,155	1,3163	43,038	1,1465	20,722
1,4460	65,354	1,3110	42,241	1,1403	19,925
1,4424	64,557	1,3056	41,444	1,1345	19,128
1,4385	63,760	1,3001	40,647	1,1286	18,331
1,4346	62,963	1,2947	39,850	1,1227	17,534
1,4306	62,166	1,2887	39,053	1,1168	16,737
1,4269	61,369	1,2826	38,256	1,1109	15,940
1,4228	60,572	1,2765	37,459	1,1051	15,143
1,4189	59,775	1,2705	36,662	1,0993	14,346
1,4147	58,978	1,2644	35,865	1,0935	13,549
1,4107	58,181	1,2583	35,068	1,0878	12,752
1,4065	57,384	1,2523	34,271	1,0821	11,955
1,4023	56,587	1,2462	33,474	1,0764	11,158
1,3978	55,790	1,2402	32,677	1,0708	10,361
1,3945	54,993	1,2341	31,880	1,0651	9,564
1,3882	54,196	1,2277	31,083	1,0595	8,767
1,3833	53,399	1,2212	30,286	1,0540	7,970
1,3783	52,602	1,2148	29,489	1,0485	7,173
1,3732	51,805	1,2084	28,692	1,0430	6,376
1,3681	51,068	1,2019	27,895	1,0375	5,579
1,3630	50,211	1,1958	27,098	1,0320	4,782
1,3579	49,414	1,1895	26,301	1,0267	3,985
1,3529	48,618	1,1833	25,504	1,0212	3,188
1,3477	47,820	1,1770	24,707	1,0159	2,391
1,3427	47,023	1,1709	23,910	1,0106	1,594
1,3376	46,226	1,1648	23,113	1,0053	0,797
1,3323	45,429				

Selbst der beste geläuterte Salpeter ist niemals frei von Kochsalz; die Salzsäure desselben wird aber durch die Schwefelsäure ausgetrieben und verunreiniget die Salpetersäure. Um sie davon zu befreien, mischt man sie mit einer concentrirten Auflösung des Silbers in Salpetersäure. Das Silberoxyd verbindet sich dabei mit der Salzsäure zu einem unlöslichen Salze, welches gefällt wird.

Hat sich die Säure geklärt, so wird sie abgefüllt und nochmals überdestillirt, um sie von dem im Ueberschuſs zugesetzten salpetersauren Silberoxyd zu reinigen.

Die rothe rauchende Säure ist auſserdem auch mit salpetrichter Säure vermischt, von welcher sie durch Kochen befreit werden muſs. Dieſs geschieht am besten in einer kleinen Glasretorte mit einer lose angesetzten Vorlage, worin die Säure so schnell als möglich aufgekocht wird. Die salpetrichte Säure geht dabei in die Vorlage über, und die reine Salpetersäure bleibt in der Retorte farbenlos zurück.

Die Salpetersäure kann nicht im wasserfreien und isolirten Zustande dargestellt werden. Sie enthält, nach Verhältniſs ihrer Sättigungscapacität für andere Basen, eine gröſsere Menge Wasser, als die Schwefelsäure. Wenn daher beim Destilliren die Schwefelsäure ihr Wasser fahren läſst, um sich mit dem Alkali im Salpeter zu verbinden, findet die Salpetersäure nicht die zu ihrem Bestehen erforderliche Menge Wasser vor, und es zerlegt sich derjenige Antheil derselben, welcher nicht mit Wasser gesättiget werden kann, in Sauerstoffgas und salpetrichte Säure, und dieſs ist der Grund der häufigen Zersetzung, die wir bei Bereitung der concentrirten Salpetersäure haben eintreten sehen. In ihrem concentrirtesten Zustande, d. h. beim Minimum ihres Wassergehalts, ist sie flüchtiger und kocht bei niedrigerer Temperatur, als wenn sie einen gewissen Zusatz von Wasser hat. Bei 1,54 specifischem Gewicht soll sie, nach Dalton's Versuchen, bei + 80° kochen, bei 1,42 specifischem Gewicht hingegen kocht sie erst bei + 120°. Sie enthält dann, nach Dalton's Angabe 56, nach Ure's Tabelle zwischen 60 und 61 Prozent Säure; verdünnt man sie mit mehr Wasser, so kocht sie bei immer abnehmender Temperatur, und das, was entweicht, ist wenig anderes, als Wasser, so daſs die Säure, wenn sie bis zu 1,42 specifischem Gewicht concentrirt worden ist, dann überdestillirt, und über dieses Gewicht hinaus durch Destillation nicht weiter concentrirt werden kann.

Sie gefriert langsam, und zwar die von 1,3 specifischem Gewicht bei — 20°, die concentrirte hingegen erst bei — 40°. Sie ist weit flüchtiger, als die Schwefelsäure; in freier Luft stöfst sie einen weifsen Rauch aus, zieht nach und nach Wasser an, nimmt an Gewicht zu und wird verdünnt. Sie wird vom Lichte zerlegt, gelb gefärbt und entwickelt Sauerstoffgas, und mufs daher vor der Einwirkung des Sonnenlichts gänzlich verwahrt werden. Mit Wasser gemengt erregt sie Wärme, mit Eis oder Schnee hingegen starke Kälte. In den Verwandtschaftsgraden kommt sie der Schwefelsäure am nächsten. Von ihrer Zusammensetzung wird weiter unten die Rede sein. Ihre Sättigungscapacität beträgt 14,76.

Die Salpetersäure wird durch alle brennbare Körper zerlegt; durch Kohle und Schwefel aber nur bei einer erhöhten Temperatur. Vom Phosphor und von den meisten Metallen, besonders von Feilspähnen des Zinks, Eisens, Zinns, Kupfers u. m. a. wird die concentrirte Säure sehr schnell, bisweilen selbst mit Erscheinung von Feuer, die verdünnte Salpetersäure langsamer zerlegt. — Organische Stoffe werden eben sowohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie gröfstentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zum Anbrennen; z. B. wenn man $\frac{1}{2}$ Loth Sandelöl mit $\frac{1}{2}$ Loth rauchender Salpetersäure mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen ein rother und dicker Rauch und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand. Ein Loth Terpentinöl, mit $\frac{1}{2}$ Loth concentrirter Schwefelsäure und dann mit 1 Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. Wirft man eine glühende Kohle auf recht concentrirte Salpetersäure, so brennt sie mit vieler Heftigkeit, unter Entwickelung rother Dämpfe fort. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Kleesäure, Aepfelsäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure. Die meisten thierischen Körper werden gelb davon gefärbt.

Salpetrichte Säure.

Der rothe Rauch, welcher sich bei Bereitung der Salpetersäure bildet, ist eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrichte Säure genannt wird. Sie hat eine grofse Verwandtschaft zur Salpetersäure, vereiniget sich damit in grofser Menge und bildet in dieser Verbindung die rothe rauchende Säure, welche in der schwedischen Pharmakopoe den Namen *Acidum nitroso-nitricum* führt. Für sich und in isolirter Gestalt kann sie nur dargestellt werden, wenn man Stickstoff-Oxydgas mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Sauerstoffgas mischt und das Gemische stark abkühlt, wobei die Gase, nach Dülong's Versuchen, sich zu einer dunkelgrünen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten. Geschieht die Mischung über Quecksilber und bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, so erhält sie sich in der Gestalt eines dunkelgelblichrothen Gases. Die flüssige Säure hat die Eigenheit, beim Erkalten heller von Farbe zu werden, so dafs sie bei — 20° ganz farbenlos ist. In Berührung mit der Luft verdunstet sie sehr schnell und bildet ein rothes Gas; und wenn sie sich einmal mit einem fremdartigen Gase verbunden hat, so ist ein sehr hoher Grad von Kälte erforderlich, um sie wieder zu condensiren.

Mischt man diese Säure mit Wasser, so wird sie zum Theil zersetzt, es wird gasförmiges Stickstoffoxyd mit heftigem Aufbrausen entwickelt und eine Verbindung von Salpetersäure, salpetrichter Säure und Wasser gebildet. Dieselbe Zerlegung geht vor sich, wenn man sie mit Alkalien oder Erden zu verbinden versucht. Die salpetrichte Säure wird überhaupt leichter als die Salpetersäure zerlegt; daher besitzt auch eine Salpetersäure, welche salpetrichte Säure enthält, ein gröfseres Vermögen, andere Körper zu oxydiren, als die reine Salpetersäure.

Obgleich die salpetrichte Säure sich nicht unmittelbar mit den Alkalien und Erden vereinigen kann, so können doch solche Verbindungen auf Umwegen hervorgebracht

bracht werden. Wenn man z. B. salpetersaures Kali oder Baryterde gelinde glüht, so entweicht Sauerstoff und es bleibt ein im Wasser lösliches salpetrichtsaures Salz zurück. Am besten gelingt es indessen, wenn man salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und mit metallischem Blei kocht, wodurch salpetrichtsaures Blei gebildet wird, welches nachher durch schwefelsaure Salze zerlegt werden kann, so daſs die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd und die salpetrichte Säure mit dem Oxyde sich verbindet, das vorher mit der Schwefelsäure verbunden war.

Die Sättigungscapacität der salpetrichten Säure beträgt 20,95. Sie verbindet sich eben so gut mit der Schwefelsäure, als mit der Salpetersäure. Die Verbindung mit der Schwefelsäure erhält man, wenn man 4 Maaſs Stickstoff-Oxydgas und 1 Maaſs Sauerstoffgas zusammen in concentrirte Schwefelsäure bringt. Die salpetrichte Säure wird von der Schwefelsäure zurückgehalten und man bekommt eine krystallisirte Masse, die aus wasserhaltiger Schwefelsäure und salpetrichter Säure besteht. Diese Verbindung schmilzt bei gelinder Wärme, erstarrt aber beim Erkalten wieder. Bei stärkerer Erhitzung wird sie zerlegt, und zwar so, daſs Stickstoffoxyd in Gasgestalt entweicht und eine Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure zurückbleibt, aus welcher die letztere durch Destillation nicht abgeschieden werden kann, vermuthlich weil ihr das Wasser mangelt, ohne welches sie nicht erhalten werden kann. Wird die krystallisirte Doppelsäure mit Wasser gemengt, so entwickelt sich gasförmiges Stickstoffoxyd, und wenn nach und nach mehr Wasser zugesetzt wird, so entsteht das bei der rothen rauchenden Salpetersäure gewöhnliche Farbenspiel, wovon sogleich weiter unten die Rede sein wird.

Wahrscheinlich kann diese Verbindung nicht ohne Wasser bestehen; denn wenn man schweflichtsaures Gas und Stickstoff-Oxydgas mit Sauerstoffgas mischt, so entstehen zwar rothe Dämpfe, allein die krystallisirte Doppelsäure wird nicht eher, als beim Zutritte von etwas Wasser, gebildet, wo sie an der inneren Seite des Gla-

ses, wie Eis an den Fensterscheiben, anschiefst. Daraus sieht man, dafs die Gase, so lange sie im wasserfreien Zustande waren, nicht auf einander wirkten, welches gleichwohl geschehen müfste, wenn nicht zu ihrer Vereinigung Wasser erfordert würde.

Die Verbindungen der salpetrichten mit der Salpetersäure sind bekannt unter dem Namen der rauchenden Salpetersäure; sie werden gewöhnlich gebildet, wenn man Salpetersäure durch Destillation aus dem Salpeter entwickelt. Man erhält diese Doppelsäure wasserhaltig, wenn man Stickstoff-Oxydgas so lange durch concentrirte Salpetersäure durchstreichen läfst, als noch etwas Gas verschluckt wird.

Sie ist nach Verschiedenheit ihres Gehalts an salpetrichter Säure, *gelb*, pomeranzengelb, roth, oder röthlichbraun, und die salpetrichte Säure strebt immerfort durch Verdunstung daraus zu entweichen, daher die Luft über ihrer Oberfläche immer von beigemengter gasförmiger salpetrichter Säure roth ist. Für diesen Verbindungszustand ist Wasser nicht nothwendig, und man kann eine wasserfreie Verbindung beider Säuren erhalten, wenn man in ein kleines Gefäfs, welches künstlich erkältet wird, ein Gemisch von 2 Maafstheilen Stickstoff-Oxydgas mit einem Maafstheile Sauerstoffgas hineinbringt. Man erhält dieselbe selbst dann, wenn man trockenes salpetersaures Bleioxyd destillirt und die dabei entwickelten Gase durch eine stark (z. B. bis zu 20°) erkältete Glasröhre streichen läfst. Sie ist grünlich oder pomeranzengelb; *raucht stark in der Luft; ihr specifisches Gewicht ist 1,451; sie kocht bei* + 28°.

Diese Doppelsäure wird zum Theil zerlegt, wenn man Wasser zusetzt; es entwickelt sich Stickstoffoxyd in Gasform, und dadurch vermehrt sich verhältnifsmäfsig die Menge der Salpetersäure, sowie sich die salpetrichte Säure zugleich vermindert. Doch wird die letztere nicht gänzlich zerlegt, so dafs in der, unter dem Namen Scheidewasser vorkommenden, gemeinen verdünnten Salpetersäure noch eine bedeutende Menge salpetrichte enthalten

ist, von welcher Säure das Scheidewasser seinen eigenthümlichen Geruch hat. Man kann deren Anwesenheit auch entdecken, wenn man die Säure mit Bleioxyd (Glätte) bis zur vollen Sättigung digerirt, wo die Lösung gelb wird, wenn sie salpetrichtsaures Blei mit enthält.

Diese Doppelsäure hat übrigens die Eigenschaft, bei der Verdünnung mit Wasser ihre Farbe zu verändern, so daſs sie, je mehr nach und nach Wasser zugesetzt wird, aus dem Rothen ins Gelbe, aus diesem ins Grüne, dann ins Blaue übergeht, endlich aber farbenlos wird. Dabei wird durch jeden neuen Zusatz von Wasser Stickstoff-Oxydgas entwickelt, bis die Säure farbenlos geworden ist. Die wasserfreie Doppelsäure kann indessen mit einer geringen Menge Wasser gemischt werden, ohne daſs eine Gasentwickelung dabei entsteht.

Oxyde des Stickstoffs.

Bei Beschreibung des Stickstoffs überging ich die Oxyde desselben, weil ein groſser Theil ihrer Eigenschaften mit der Salpetersäure im Zusammenhange steht, die wir daher erst kennen lernen muſsten. Wir erhalten jene Oxyde, wenn diese Säure durch irgend einen brennbaren Körper zerlegt wird. Der Stickstoff kann, wie ein groſser Theil der Metalle, sich mit dem Sauerstoff in vier verschiedenen Verhältnissen verbinden, wovon das erste Stickstoffoxydul, das zweite Stickstoffoxyd, das dritte die salpetrichte Säure und das vierte die Salpetersäure giebt. Die beiden erstern sind gasförmig und bilden zwei sehr merkwürdige Gasarten.

a) Gasförmiges Stickstoffoxyd. Salpetergas. Nitröses Gas.

Dieses Gas erhält man in den meisten Fällen, wo Salpetersäure durch Metalle oder andere brennbare Körper zerlegt wird; jedoch ist es selten rein, sondern sehr

oft mit Stickstoffgas, kohlensaurem Gas und gasförmigem Stickstoffoxydul verbunden.

Am reinsten wird es bereitet, wenn man Kupfer oder Quecksilber in der Wärme in gewöhnlichem Scheidewasser auflöst. Die Auflösung geschieht in einer kleinen Retorte, die soviel als möglich gefüllt wird, ohne dafs die Masse beim Kochen überlaufen kann, und das Gas wird nicht eher aufgefangen, als bis die atmosphärische Luft aus dem Gefäfse vertrieben ist, welches dann der Fall ist, wenn das Innere der Retorte nicht mehr roth gefärbt wird. Man mufs es über kochendem Wasser auffangen, damit es nicht durch den Stickstoffgehalt der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft verunreiniget wird.

Dieses Gas ist farbenlos, hat einen eigenen unangenehmen Geruch, dem der Salpetersäure ähnlich, verändert die blauen Pflanzenfarben nicht, färbt aber mehrere thierische Stoffe gelb, tödtet lebendige Thiere und erstickt das Feuer. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0392. Das Wasser nimmt davon, nach Henry, $\frac{1}{18}$ bis $\frac{1}{20}$ seines Volumens auf, wenn es luftfrei ist. Enthält dasselbe aber atmosphärische Luft, so löst es bis 0,118 seines Volumens auf. Mit fetten und flüchtigen Oelen verbindet es sich chemisch und giebt ihnen eine gröfsere Consistenz.

Die ausgezeichneteste Eigenschaft dieser Gasart ist, dafs sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine rothe Gasart hervorbringt, welche gasförmig salpetrichte Säure ist. 100 Maafs gasförmiges Stickstoffoxyd nehmen 25 Maafs Sauerstoff auf, um sich in salpetrichte Säure, und 50 Maafs Sauerstoff, um sich in Salpetersäure zu verwandeln. Man benutzte diese Eigenschaft des Gases eine Zeitlang zu eudiometrischen Proben, fand aber endlich, dafs die Resultate darnach unrichtig wurden, dafs das Gas, nach Verschiedenheit der Mischungen, verschiedene Mengen Sauerstoff aufnehme.

Vermischt man Stickstoff-Oxydgas mit Schwefel- oder Phosphor-Wasserstoffgas, so werden diese zum Theil zerlegt; der Schwefel oder Phosphor wird abgesetzt und

das Gas in Stickstoffoxydulgas verwandelt. Bei einer höheren Temperatur, wenn es z. B. durch glühende Glasröhren geleitet wird, erleidet es für sich keine Veränderung, wird aber von brennbaren Körpern, die man in die Glasröhre bringt, zerlegt und in Stickstoffgas umgewandelt. Der elektrische Schlag verwandelt es in Stickstoffgas und Salpetersäure. Mit Wasserstoffgas vermischt und angezündet, brennt es mit grüner Flamme, und mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt giebt es eine grofse, schön leuchtende grünliche Flamme, die, dem Glanze nach, am meisten der Flamme des brennenden Zinks ähnlich ist. Ein Gemisch von 4 Theilen Ammoniakgas mit 5 Theilen Stickstoffoxydgas kann durch den elektrischen Funken entzündet werden und verbrennt mit einem Knalle. Angezündeter Phosphor und stark glühende Kohle, die man in Stickstoffoxydgas bringt, brennen mit demselben Glanze, wie im Sauerstoffgas; entzündeter Schwefel hingegen verlöscht darin. Der Pyrophor (eine aus Schwefel, Kalium, Kohle und Thonerde zusammengesetzte selbstentzündliche Masse) entzündet sich und brennt in diesem Gase mit einer schönen und hellen Flamme.

Das gasförmige Stickstoffoxyd wird von der concentrirten Salpetersäure eingesogen, auf Kosten der Säure zu salpetrichter Säure oxydirt, und giebt, nach Verschiedenheit der Menge der letztern, eine grüne oder rothe Farbe. Nach Priestley's Angaben können 100 Theile Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte 90 Gewichtstheile gasförmiges Sickstoffoxyd aufnehmen. Wird Sauerstoffgas durch diese rothe Säure geleitet, so verliert sie nach und nach ihre rothe Farbe und wird vollkommen oxydirt.

Wenn Salpeter bei Glühhitze in einem Silbertiegel erhitzt wird, so entweicht Sauerstoffgas, und es wird salpetrichtsaures Kali gebildet; setzt man aber das Brennen noch länger fort, so wird auch die salpetrichte Säure zerstört, und zuletzt bleibt eine im Wasser lösliche Salzmasse, von scharfem ätzenden Geschmack übrig, die eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Kali ist und aus welcher

ersteres durch Säuren ausgetrieben werden kann. Beim Salpeter werde ich mehr davon sprechen. Das Stickstoff-Oxydgas kann auf diese Weise sowohl mit Natron, als mit Kalk, und wahrscheinlich auch mit den übrigen alkalischen Erdarten verbunden, erhalten werden, doch kann es sich mit keiner derselben unmittelbar vereinigen. Mit einer Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul verbindet es sich sehr leicht und in grofser Menge. Die Flüssigkeit nimmt davon eine beinahe schwarze Farbe an und wird undurchsichtig. Auch von Zinnoxydul-Auflösungen wird dieses Gas verschluckt. Es kann durch Kochen wieder ausgetrieben werden, wird aber dabei zum Theil zerlegt, entwickelt Stickstoffgas und färbt die Eisensalze roth, d. h. es verwandelt einen Theil des darin befindlichen Eisenoxyduls in Oxyd. Diese Lösung saugt Sauerstoffgas aus der Luft ein, wobei Salpetersäure gebildet und die Flüssigkeit roth und durchsichtig wird. Man hat sie ebenfalls zu Eudiometerproben benutzt; sie giebt aber den Stickstoffgasgehalt in der Luft zu grofs an, weil das Stickstoffoxydgas allmählig zersetzt wird.

b) Gasförmiges Stickstoffoxydul. Lustgas. Oxydirtes Stickstoffgas.

Wenn man dem Stickstoffoxydgase einen Theil seines Sauerstoffgases entzieht, so verwandelt es sich in eine andere Gasart, welche das Oxydul des Stickstoffs ist und sich vom Salpetergase sehr wesentlich unterscheidet. Man erhält sie, wenn man Salpetergas über einer Auflösung von schweflichtsaurem Kali, oder über einem Gemenge von Schwefel, Eisenfeile und Wasser, oder über angefeuchteten Eisenspähnen, einsperrt. Das Stickstoffoxydgas setzt dabei einen Theil seines Sauerstoffs an diese Körper ab und vermindert sich bis zur Hälfte seines Volumens.

Es wird auch erzeugt, wenn man Eisen oder Zink in sehr verdünnte Salpetersäure auflöst; ferner, wenn Al-

kohol durch Salpetersäure langsam in Aether verwandelt, und endlich, wenn Salpetergas mit Phosphor-Wasserstoffgas gemengt, oder über glühendes Eisen oder glühenden Salpeter geleitet wird. — Am besten erhält man es indessen aus salpetersaurem Ammoniak. Dieses Salz, wovon weiter unten die Rede sein wird, muſs zu diesem Behuf mit einer von Salzsäure freien Salpetersäure zubereitet sein; wenn man es mit gemeinem Scheidewasser macht, muſs dieses vorher so lange mit salpetersaurem Silber gemengt werden, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Salzsäure wird dabei durch ihre Verbindung mit dem Silberoxyd ausgeschieden, und das überschüssig zugesetzte Silbersalz mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, worauf die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren abgedunstet wird. Das Salz wird in eine Retorte mit Entwickelungsrohr (Fig. 1. Taf. II.) eingelegt, und die Retorte über der Flamme einer Lampe oder über einigen Kohlen erhitzt. Es schmilzt erst und kommt dann ins Kochen, wobei das Gas in groſser Menge entwickelt wird. Zeigen sich weiſse Dämpfe in der Retorte, so ist die Hitze zu stark und es wird ein Theil des Salzes sublimirt. Bei dieser Zerlegung verbindet sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser, und der Stickstoff derselben mit dem Stickstoffoxyd, (welches auſserdem bei der Zersetzung der Säure erzeugt werden würde), zu Stickstoffoxydul; das Gas wird über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz im Wasser aufgefangen. Nimmt man dazu reines Wasser, so leidet man, durch das Einsaugen des Gases im Wasser, einen bedeutenden Verlust. Entwickelt man das Gas aus einem unreinen, Salzsäure haltigen Salze, so erzeugt sich anfangs eine Menge Salzsäure-Superoxydul, wodurch das Gas verunreiniget wird, und wovon es durch Umschütteln mit Wasser nicht befreit werden kann, weil beide Gasarten ziemlich gleich löslich darin sind. In diesem Falle muſs es daher mit einer Lauge von ätzendem Kali, oder mit Kalkwasser umgeschüttelt werden.

Diese Gasart wurde von Priestley im Jahre 1776 entdeckt. Davy entdeckte im J. 1800 deren Wirkungen auf das Einathmen und mittelte die Eigenschaften derselben aus, wodurch sie höchst merkwürdig wird. Sie ist schwerer, als die atmosphärische Luft, da ihr specifisches Gewicht sich zu dem der Luft, wie 1,527 zu 1,00 verhält. Ihre specifische Wärme, mit der eines gleichen Volumens Luft verglichen, beträgt 1,3503; mit gleichem Gewicht Luft verglichen, 0,8878 und mit einem gleichen Gewicht Wasser verglichen 0,2369. — Es wird vom Wasser aufgelöst, welches davon $\frac{3}{4}$ seines Volumens aufnimmt. Das Wasser bekommt davon einen schwach süfslichen Geschmack und einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Der Alkohol nimmt davon etwas mehr als das $1\frac{1}{2}$fache seines Volumens auf. (M. s. die Tabelle S. 344.)

Es wird vom Salpetergase nicht verändert, auch nicht, wie dieses, von Eisenoxydulsalzen aufgelöst. Mit Wasserstoffgas gemengt und angezündet, verbrennt es mit einem starken Knalle. Vermischt man reines gasförmiges Stickstoffoxydul mit selbstentzündlichem Phosphor-Wasserstoffgas, so verändert es sich nicht; öffnet man aber die Flasche, worin die Mischung geschehen ist, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit einem Knalle. Die Ursache davon ist, dafs das Phosphor-Wasserstoffgas sich in diesem Gase nicht von selbst entzünden kann; wird aber das Gefäfs geöffnet und das Gemisch von der Luft berührt, so entzündet es sich in der Oeffnung und verbrennt dann auf Kosten des Stickstoffoxyduls augenblicklich. Der Versuch ist schön und leicht ausführbar, ohne Gefahr des Zerspringens des Glases, besonders wenn er in einer Flasche geschieht, die nur 2 bis 3 Cubikzoll Inhalt hat.

Ein angezündeter Spahn, welchen man in dieses Gas bringt, brennt darin mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, und ein glimmender Spahn entzündet sich mit Heftigkeit. Angezündeter Schwefel, der mit einer schwachen Flamme brennt, verlischt darin gänzlich; brennt er aber mit starker Flamme, oder sitzt er auf ei-

nem Hölzchen, welches sich sogleich mit entzündet, so fährt er fort zu brennen, aber nicht mit einer hellblauen Flamme, wie im Sauerstoffgas, sondern mit einer gelblich rothen, an den Kanten rosenroth gefärbten Flamme. Phosphor, den man angezündet hineinbringt, brennt mit denselben Phänomenen, wie im Sauerstoffgas, kann aber nicht darin entzündet werden, selbst wenn er von glühenden Körpern berührt wird. Ist aber das Gas von atmosphärischer Luft verunreiniget, so entzündet er sich sehr leicht. Kohle und Eisen können in diesem Gase mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgase, verbrannt werden. Im Allgemeinen erfordern jedoch die Körper, die in diesem Gase verbrennen sollen, einen höheren Wärmegrad, als zur Entzündung im Sauerstoffgase.

Thiere und Menschen, welche dieses Gas einathmen, empfinden dabei einen eigenen angenehmen süfslichen Geschmack, der die ganze Lunge auszufüllen scheint, und wenn das Gas frei von atmosphärischer Luft ist, auch die Lunge vor dem Einathmen desselben gut von der Luft entleert wird, so fallen sie in eine Art von behaglichen Rausch, der eine oder ein Paar Minuten dauert, und ohne nachtheilige Folgen wieder verschwindet. Das Einathmen geschieht aus einem Beutel von Goldschlägerblättchen, der mit einem hinlänglich weiten, passenden Mundstücke versehen ist, auf die Weise, dafs man aus dem Beutel ein- und in ihn ausathmet, auch die Nasenlöcher gut zuhält. Das Volumen des Gases nimmt dabei schnell ab, und von 3 bis 4 Quart bleibt nach einer Minute Ein- und Ausathmen wenig mehr als einige Cubikzoll zurück. Der Rausch kann durch lang fortgesetztes Einathmen bis zum Verlust der Besinnung gehen. Man hat übrigens nicht gefunden, dafs das Gas einen schädlichen Einflufs auf die Gesundheit hätte, und die Nachtheile, die mancher davon empfunden hat, rühren von beigemengtem Salzsäure-Superoxydul her, wenn bei der Entwickelung unreines Salz gebraucht worden ist. Wegen dieser berauschenden Eigenschaften hat man das Gas auch Lustgas genannt. Es wird vom Blute aufgelöst, welches

davon eine purpurrothe Farbe annimmt und ein ganz kleiner Theil desselben wird beim Einathmen zersetzt. Ein in dieses Gas eingesperrtes Thier stirbt an den fortwährenden Wirkungen des Berauschens. Ich verweise übrigens deshalb auf meine Vorlesungen über die Thier-Chemie. (*Föreläsningar i Djurkemien.* 1 *Del.* S. 202. f.)

Mit den feuerfesten Alkalien kann das Stickstoffoxydul, nach Davy's Versuchen, verbunden werden, und damit eigene Salze geben, die einen eigenen, scharfen, ätzenden, alkalischen Geschmack besitzen. Diese Verbindungen können nur dargestellt werden, wenn ein Gemenge von ätzendem und schweflichtsaurem Alkali in Salpetergas gebracht wird; dieses giebt nämlich seinen Sauerstoff an die schweflichte Säure ab, und das Stickstoffoxydul verbindet sich in dem Augenblicke, wo es gebildet wird, mit dem freien Alkali. Die Vereinigung kann indessen nicht unmittelbar geschehen, und die Aetzlauge löst von diesem Gase nicht mehr, als das reine Wasser, auf. Diese Verbindungen krystallisiren und werden durch die schwächsten Säuren zerlegt, mitunter selbst von der Kohlensäure der Luft, wobei das Stickstoffoxydul ausgetrieben wird. Sie detoniren schwach mit brennbaren Körpern und sind übrigens wenig bekannt. — Die Verbindung des Stickstoffoxyduls mit Ammoniak und alkalischen Erden hat nicht gelingen wollen.

Zusammensetzung des Stickstoffs und seiner Oxydationsstufen.

Ich habe im Vorhergehenden von der quantitativen Zusammensetzung des Stickstoffs und seiner Oxyde und Säuren nichts erwähnt, um dem Leser diese wichtige und delikate Frage im Zusammenhange vorlegen zu können.

Aus dem, was ich sowohl über den Stickstoff, als über das Ammoniak angeführt habe, ergiebt sich, dafs die Zusammensetzung der Salpetersäure auf zweierlei Weise betrachtet werden kann, nämlich entweder als aus Stickstoff und Sauerstoff, oder aus Nitricum und Sauer-

stoff zusammengesetzt. Wir werden nun beide Fälle näher betrachten und mit dem anfangen, wo der Stickstoff als Radikal der Salpetersäure betrachtet wird.

Es ist eigentlich Gay-Lussac, welchem wir die genauere Kenntniſs von der Zusammensetzung der beiden Oxyde zu verdanken haben, indem er fand, daſs Kalium, wenn es in einem der beiden Gase erhitzt wird, sich entzündet und brennt, und daſs dabei Kali und Stickstoff gebildet wird. 100 Volumentheile des Oxyduls lassen dabei 100 gleiche Theile Stickstoffgas zurück; 100 Theile des Oxyds aber nur 50 Theile. Durch die Untersuchung, wieviel Kalium dabei oxydirt werde, fand Gay-Lussac, daſs das gasförmige Stickstoffoxydul aus einer Verbindung von zwei Volumentheilen Stickstoffgas mit 1 Theil Sauerstoffgas bestehe, die sich im Augenblicke der Verbindung von 3 zu 2 Volumentheilen zusammenziehen. Das Stickstoff-Oxydgas hingegen besteht, nach seinen Versuchen, aus gleichen Volumentheilen beider Gasarten, die sich bei der Vereinigung nicht zusammenziehen; und ein strenger Beweis für die Richtigkeit dieser Schlüsse ist, daſs das specifische Gewicht beider Gasarten genau so viel beträgt, als es betragen müſste, wenn man annimmt, daſs sie so zusammengesetzt sind.

Was die Zusammensetzung der salpetrichten Säure betrifft, so ist man nicht ganz einig darüber gewesen, weil diese Säure den analytischen Untersuchungen nicht in absolut isolirter Gestalt unterworfen werden kann, und weil man einige Zeit lang ihre Verbindungen mit der Salpetersäure, welche man durch die Vermischung des gasförmigen Stickstoffoxyds mit Sauerstoffgas erhält, für reine salpetrichte Säure angesehen hat. Seitdem man aber gefunden hat, daſs die salpetrichte Säure, wenn sie mit Ammoniak neutralisirt wird, die Eigenschaft hat, daſs eine Auflösung ihres Salzes im Wasser, sich mit Entwikkelung von reinem Stickstoffgase zersetzt, ohne daſs eins von den Oxyden des Stickstoffs dabei zum Vorschein kommt, und ohne daſs das Salz seiner Neutralität dadurch beraubt wird; so muſs diese Säure dem Volumen nach

aus 2 Theilen Stickstoffgas und 3 Theilen Sauerstoffgas bestehen, weil unter diesen Umständen kein anderes Verhältnifs möglich ist, so dafs dadurch alle, durch ungleiche Resultate unmittelbarer Versuche entstandene Streitigkeiten, geschlichtet sind. Da man auf dieselbe Weise gefunden hat, dafs salpetersaures Ammoniak, ohne Veränderung seiner Neutralität, in Wasser und Stickstoffoxydul zerlegt, und dafs dabei weder Stickstoffgas, noch Stickstoffoxydgas zugleich mit entwickelt wird, auch ohne dafs das Salz seine Neutralität dabei verliert; so folgt daraus, dafs in der Salpetersäure 2 Volumentheile Stickstoffgas mit 5 Volumentheilen Sauerstoffgas verbunden sein müssen, wie überdiefs auch durch direkte Versuche bestimmt ausgemittelt ist.

Verwandelt man diese Maafstheile in Gewichtstheile, so bestehen die Oxydationsstufen des Stickstoffs aus:

	Stickstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.
Stickstoffoxydul	63,93	36,07	100	56,414
Stickstoffoxyd	46,99	53,01	—	112,828
Salpetrichte Säure	37,14	62,86	=	169,242
Salpetersäure	26,17	73,83	—	282,071

Diese Zahlen fallen etwas höher im Sauerstoffgehalte aus, wenn man sie nach Biot's und Arrago's Wägung des Stickstoffgases berechnet, dessen specifisches Gewicht dabei etwas zu leicht bestimmt worden zu sein scheint. Sie sind durch Berechnung aus der, durch unmittelbare Versuche bestimmten Sättigungs-Capacität der Salpetersäure ausgemittelt.

Wir sehen sonach hieraus, dafs die Progression, in welcher der Stickstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet, sich verhält, wie die Zahlen 1 zu $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$, oder wie 2 zu 1, 2, 3 und 5. Das nachfolgende Schema zeigt die relativen Volumina der Bestandtheile der verschiedenen Stickstoffoxyde, in kleinen Quadraten. Die mit R ausgefüllten Vierecke bezeichnen die Volumina des Radikals, die leeren aber die Volumina des Sauerstoffs.

R	R	1						Stickstoffoxydul,
R	R	2						Stickstoffoxyd,
R	R	3						Salpetrichte Säure,
R	R	5						Salpetersäure.

Wir haben auch gesehen, daſs die Sättigungs-Capacität bei der Salpetersäure 14,75 und bei der salpetrichten Säure 20,953 beträgt, d. h. daſs sich in der Salpetersäure 5 mal, in der salpetrichten Säure 3 mal soviel Sauerstoff befindet, als in irgend einem Oxyde enthalten ist, welches mit diesen Säuren neutrale Verbindungen geben kann.

Es ist eine, bis auf sehr wenige Ausnahmen gültige Regel, daſs, wenn zwei oxydirte Körper sich verbinden, der Sauerstoff des Einen entweder dem Sauerstoff des Andern gleich, oder ein Vielfaches desselben mit einer ganzen Zahl, z. B. 2, 3, 4, 5 u. s. w. ist. Die Zusammensetzung der neutralen salpetersauren und salpetrichtsauren Salze stimmt folglich vollkommen mit dieser Regel überein, selbst wenn man den Stickstoff als das einfache Radikal der Säure betrachtet.

Allein beide Säuren können sich mit gröſseren Quantitäten gewisser Oxyde verbinden, als ihre Neutralisation gerade erfordert. Die Salpetersäure kann sich z. B. mit Bleioxyd in vier verschiedenen Verhältnissen vereinigen, die sich gegen einander verhalten, wie die Zahlen 1, 2, 3 und 6. In der ersten dieser Verbindungen enthält die Säure 5 mal den Sauerstoff des Bleioxyds; in der andern $2\frac{1}{2}$ mal; in der dritten $1\frac{2}{3}$ mal und in der vierten enthält das Bleioxyd $1\frac{1}{3}$ mal soviel Sauerstoff als die Säure.

Eben so kann sich die salpetrichte Säure in drei verschiedenen Verhältnissen mit dem Bleioxyd verbinden, die sich wie 1, 2 und 4 zu einander verhalten. In dem ersten enthält die Säure 3 mal soviel Sauerstoff als das

Bleioxyd, in dem zweiten $1\frac{1}{2}$ mal soviel, und im dritten enthält das Bleioxyd $1\frac{1}{3}$ mal soviel Sauerstoff als die Säure.

Von solchen Abweichungen von der allgemeinen Regel treffen wir auch Beispiele bei den Arsenik- und Phosphorsäuren; doch mit Ausnahme der letzten Grade, wo das Oxyd $1\frac{1}{3}$ und $1\frac{1}{2}$ mal soviel Sauerstoff als die Säure enthält, welche bis jetzt noch bei keiner andern Säure, als bei der Salpetersäure, aufgefunden worden sind.

Vom ersten Ursprunge der antiphlogistischen Chemie an, bis zu der Entdeckung, dafs sich das Ammoniak durch die elektrische Säule zu einem, mit Quecksilber amalgamirbaren metallartigen Körper reduciren lasse, haben mancherlei Umstände zu der Vermuthung Anlafs gegeben, dafs auch der Stickstoff zusammengesetzt sei. Es war daher natürlich, zu untersuchen, in wiefern die Ansichten über die Zusammensetzung des Stickstoffs, die im Vorhergehenden erwähnt worden sind, etwas dazu beitragen könnten, jene Abweichungen der Salpetersäuren von dem gewöhnlichen Verhalten anderer Körper zu erklären.

Wir haben gesehen, dafs der Stickstoff eine bestimmte Menge Sauerstoff enthalten könnte, welche, nach der Zusammensetzung des Ammoniaks berechnet, 56,414 Prozent vom Gewichte des Stickstoffs ausmacht. Bringt man dieses Gewicht auf das Volumen, so findet man, dafs dasselbe als Sauerstoff betrachtet, genau die Hälfte von dem Volumen des Stickstoffgases beträgt. Denn wenn das specifische Gewicht des letztern, nach meiner und Dulong's Wägung, 0,976 beträgt, das des Sauerstoffgases aber 1,1026 ist, wovon die Hälfte 0,5513 ausmacht, so müssen auf 9,76 Theile Stickstoff 5,513 Theile Sauerstoff kommen, und es verhält sich $9{,}76 : 5{,}513 = 100 : 56{,}464$. In diesem Falle bestände sonach der Stickstoff aus 1 Volumen Nitricum mit 1 Volumen Sauerstoff, und die Oxydationsstufen des Nitricum würden gebildet aus 1 Volulumen Nitricum mit 1, 2, 3, 4 und 6 Volumina Sauerstoff. Diefs giebt für die Zusammensetzung dieser Oxy-

dationsstufen dem Gewicht und Volumen nach folgende Reihe:

	Nitricum.	Sauerst.	Nitr.	Sauerst.	Nitr.	Sauerst.
	dem Gewichte nach				d. Vol. nach.	
Stickstoff	43,536	56,464.	100	129,694	1	1
Stickstoffoxydul	27,87	72,13.	—	258,809	1	2
Stickstoffoxyd	20,48	79,52.	—	388,281	1	3
Salpetrichte S.	16,19	83,81.	—	517,665	1	4
Salpetersäure	11,41	88,59.	—	776,424	1	6

Nach dieser Ansicht über die Zusammensetzung der Salpetersäure *stellt sich* das oben über die Oxyde des Stickstoffs gegebene Schema *folgendergestalt* dar:

R	1						- Stickstoff,
R	2						- Stickstoffoxydul,
R	3						- Stickstoffoxyd,
R	4						- Salpetrichte Säure,
R	6						- Salpetersäure.

Wenden wir nun diese durch Berechnung gefundenen hypothetischen Zusammensetzungen dazu an, die oben erwähnten *anscheinenden Anomalien in den Verbindungen der Salpetersäuren mit verschiedenen Oxyden*, z. B. des Bleies, auszugleichen; so finden wir, dafs in den neutralen Verbindungen die salpetrichte Salpetersäure 6 mal, die Säure aber 4 mal soviel Sauerstoff enthalte, als das Bleioxyd; wogegen in den nachfolgenden Verbindungen, in der Salpetersäure 3 mal, 2 mal oder einmal, und in der salpetrichten Säure zweimal und einmal soviel Sauerstoff, als im Bleioxyd, enthalten ist.

So lange die bei der Arsenik- und Phosphorsäure eintretende ähnliche Ausnahme nicht auf genügende Weise so erklärt werden kann, dafs sie mit der oben angeführ-

ten Regel für die Verbindungen der oxydirten Körper übereinstimmt; so lange kann die gegebene Berechnung allerdings wohl nicht als entscheidender Beweis angesehen werden. Wenn man indessen alle Umstände, welche für die Zusammensetzung des Stickstoffs aus Sauerstoff und einem bis jetzt in isolirter Gestalt unbekannten Körper sprechen, zusammenstellt, und in Erwägung zieht, daſs dieselben insgesammt ein und dasselbe Resultat geben; so wird eine solche Ansicht wohl einige Aufmerksamkeit verdienen.

Diejenigen, welche eine ausführlichere Entwickelung der hier vorgetragenen Ideen wünschen, verweise ich auf den 5ten Theil der *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi.* Seite 193. folg. *).

3. Phosphorsäure.

Der Phosphor kann bei zwei verschiedenen Temperaturen brennen und bildet dabei zwei verschiedene Säuren. — Wenn Phosphor in trockenem Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft angezündet wird und mit einer hellen Flamme brennt, so entsteht ein dicker Rauch, der in verschlossenen Gefäſsen aufgesammelt werden kann. Er setzt sich in Gestalt eines weiſsen lockern Schnees an, der, wenn er ins Wasser kommt, sich erhitzt, und dabei ein Zischen verursacht, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Diese Flocken sind wasserfreie Phosphorsäure, die auf keine andere Weise erhalten werden kann. Zur Aufsammlung aller durch Verbrennen erzeugten Phosphorsäure wird aber ein weitläuftiger Apparat erfordert, wodurch die Arbeit erschwert wird.

Am besten und leichtesten erhält man diese Säure, wenn man 1 Theil Phosphor bei gelinder Wärme mit 12 Theilen verdünnter reiner Salpetersäure (die z. B. aus 4 Thei-

*) Das deutsche Original des hier angeführten Aufsatzes befindet sich in Gilberts Annalen der Physik. Febr. 1814.

4 Theilen rauchender Säure und 8 Theilen Wasser besteht) kocht. Es wird dabei der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und Stickstoffoxydgas in Menge entwickelt. Am besten macht man diese Arbeit in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, um die Säure aufzufangen, die zugleich mit dem Gase übergeht. Ist der Phosphor verschwunden, so wird die Destillation noch so lange fortgesetzt, als noch etwas von Salpetersäure übergeht. Die Phosphorsäure bleibt dann in der Retorte zurück und bildet eine syrupartige, ungefärbte Flüssigkeit. Sie enthält noch viel Wasser, und ein wenig Salpetersäure, wovon sie durch Brennen im Platintiegel befreit werden kann. Die gebrannte Säure schmilzt und fließt wie Oel, erstarrt aber beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase, welches nun wasserhaltige Phosphorsäure ist. Sie löst sich im Wasser leicht auf und zieht aus der Luft in wenigen Augenblicken Feuchtigkeit an. Schmelzt man die Säure in einem gewöhnlichen Thontiegel, so werden dessen Bestandtheile aufgelöst und man erhält ein unlösliches Gas, welches aus Phosphorsäure, Thon- und Kieselerde besteht.

Man kann die Phosphorsäure aus Knochen und Urin bereiten. Die Knochenerde besteht nämlich zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsaurem Kalk, und aus diesem läßt sich die Phosphorsäure auf folgende Weise ausscheiden. Die Knochen werden weiß gebrannt und in Salpetersäure aufgelöst, so lange sich noch etwas auflösen kann; hierauf wird die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt, und mit einer Auflösung von essigsaurem und salpetersaurem Blei gemengt, bis das Gemenge einen süßen Geschmack annimmt. Geschieht die Fällung mit essigsaurem Blei, so enthält der Niederschlag bisweilen zugleich einen kleinen Antheil von phosphorsaurem Kalk, der sich jedoch sehr leicht zerlegen läßt, wenn man dem Gemenge einen geringen Ueberschuß von essigsaurem Blei zusetzt und dasselbe nachher einige Stunden digerirt. Die Phosphorsäure verbindet sich hier mit dem Bleie zu einem im Wasser unlöslichen Salze, welches sich niederschlägt, während der

Kalk mit der Salpetersäure verbunden bleibt. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum gebracht, mit kochendheifsem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Blei wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleioxyd mit der letztern zu unlöslichem schwefelsauren Bleie verbindet und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, womit die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Theile geglühtes phosphorsaures Blei erfordern 33,25 Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 12 bis 16 Theilen Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird filtrirt und bis zur Syrupsdicke abgedunstet, worauf sie durch Brennen im Platintiegel vom Wasser und der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure befreit werden kann. Findet man die Säure bleihaltig, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder sie, nach der Abdunstung bis zur Syrupsdicke, in Alkohol auflösen, wodurch das aufgelöste Bleisalz gefällt wird.

Eine andere Art, diese Säure zu medicinischem Gebrauch zu bereiten, ist die Digestion 1 Theils gebrannter Knochen mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt ist. Man erhält dadurch schwefelsauren Kalk, der zum gröfsten Theile unlöslich bleibt, und eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk, die durch das Filtrum von dem Unaufgelösten abgeschieden wird. Die Lösung wird mit ätzendem Ammoniak vermischt, welches basisch-phosphorsauren Kalk niederschlägt, und in Verbindung mit der überschüssigen Säure als phosphorsaures Ammoniak in der Lösung zurückbleibt. Diese wird nachher abgedampft und durch Filtriren von dem Gypse gereiniget, der sich von Zeit zu Zeit niederschlägt, darauf das Salz eingetrocknet und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Flufs gebracht, wobei das Ammoniak unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben wird, die Säure aber zurückbleibt.

Aus Urin kann man Phosphorsäure bereiten, wenn man ihn mit Bleiessig mengt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag besteht aus schwefelsaurem, salzsaurem und phosphorsaurem Blei, und wird gewaschen, gebrannt und durch Schwefelsäure zerlegt.

Den sauren phosphorsauren Kalk kann man auch zerlegen, wenn man ihn bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampft, und dann mit Schwefelsäure, welche mit Alkohol verdünnt worden ist, so lange mengt, bis die Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile digerirt worden, Schwefelsäure im Ueberschusse enthält, worauf sie filtrirt und ausgedrückt wird. Der Alkohol wird nahher in einer Retorte mit Vorlage abdestillirt, und die liquide Säure in Platingefäfsen abgedampft, bis die überflüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist wenig gekannt. Die wasserhaltige Phosphorsäure ist feuerbeständig und verflüchtiget sich sehr unbedeutend, selbst beim Weifsglühen. Sie kann durch Schmelzen nicht vom Wasser befreit werden, und hält einen bedeutenden Theil davon zurück, dessen Menge jedoch noch nicht sicher bestimmt ist. Im geschmolzenen Zustande ähnelt sie einem Glase; ist sie rein, so löst sie sich allmählig im Wasser auf. Dieses Auflösen ist oft von einem fortwährenden Prasseln des ungelösten Theils begleitet, welches wahrscheinlich vom Zerspringen des Glases herrührt. Enthält hingegen die Säure eine geringe Menge Kalk oder andere fremde Stoffe, so löst sie sich nach der Verglasung im Wasser entweder gar nicht mehr, oder doch nur sehr langsam auf. Diese Auflösung hat einen angenehmen, scharf sauren Geschmack und ist eine von den stärkeren Säuren. Auf nassem Wege, d. h. im aufgelösten Zustande, weicht sie der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure; allein bei höherer Temperatur treibt sie dieselben aus, weil die Phosphorsäure, als feuerbeständig, unaufhörlich durch ihre Masse fortwirken kann, wogegen die von ihr ausgetriebenen Theile der übrigen Säuren sich sogleich verflüchtigen. Die Phosphorsäure wird nicht blofs vom Wasser, son-

dern auch vom Alkohol aufgelöst. Von der Kohle und den Metallen wird sie bei höherer Temperatur zerlegt.

Die Phosphorsäure besteht aus 44 Theilen Phosphor und 56 Theilen Sauerstoff, oder 100 Theile Phosphor vereinigen sich mit 127,45 Theilen Sauerstoff. Die Sättigungs-Capacität derselben beträgt 22,4; sie weicht von dem Verhalten anderer Säuren darin ab, dafs sie mit Alkalien keine neutrale krystallisirende Salze giebt, sondern dafs die anschiefsenden Salze immer einen Ueberschufs entweder von Säure, oder von Alkali enthalten. Im ersteren Falle enthält die Säure 5 und im zweiten $2\frac{1}{2}$mal den Sauerstoff des Alkali's, welches letztere ihr gewöhnliches Verhältnifs ist. Dieser Umstand hat, wie beim Stickstoff, zu der Vermuthung Anlafs gegeben, dafs der Phosphor Sauerstoff enthalte; indessen scheinen die bisherigen Versuche diese Vermuthung nicht zu rechtfertigen.

Phosphorichte Säure.

Wenn man den Phosphor, bei einer nicht über + 20° ansteigenden Wärme, der freien Luft aussetzt, so leuchtet er mit einem blassen und schwachen Scheine und giebt einen weifsen, knoblauchartig riechenden Rauch von sich, welcher Wasser aus der Luft anzieht, sich damit verdichtet und eine schwache flüssige Säure bildet, welche phosphorichte Säure genannt wird.

Man sammelt diese Säure auf die Weise, dafs man kleine Stückchen Phosphor an Dräthen (die man am besten einschmilzt) über einem Glastrichter so aufhängt, dafs sie frei hängen und keines das andere berührt *). Oder man steckt auch jedes Stückchen Phosphor in eine offene Glasröhre, deren untere Oeffnung etwas zusammengezogen ist, so dafs der Phosphor nicht herausfallen kann, und mit diesen Röhren füllt man sodann den

*) Man kann sie auch in einer gewissen Entfernung von einander an einem Golddrathe anreihen.

Trichter an. Der Trichter wird in die Oeffnung einer Flasche gestellt, diese in ein Wasserfafs gesetzt und über dieselbe eine tubulirte Glasglocke gestürzt. Der Phosphor oxydirt sich hierbei zur phosphorichten Säure, welche allmählig durch den Trichter in die Flasche hinabtropft. Die Phosphorstückchen dürfen einander nicht berühren, weil sonst in den Berührungspunkten oft eine solche Hitze entsteht, dafs die ganze Masse sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Die Glocke wird defshalb übergestürzt, um die Luft um den Trichter herum stets feucht zu erhalten und durch Oeffnung oder Verschliefsung des Pfropfes das Verbrennen besser reguliren, auch die Entzündung verhindern zu können. Indessen bedarf es dieser Vorsichtsmaafsregel nicht, sobald der Phosphor in Glasröhren eingeschlossen ist. Die Vorrichtung mufs daher auch auf eine kühle Stelle, vorzüglich aber nicht in die Sonne gestellt werden.

Zur völligen Verwandlung des Phosphors in die phosphorichte Säure vergehen oft mehrere Wochen. Die erhaltene Säure ist wasserhell, von Syrupsdicke, riecht unangenehm nach Phosphor und hat einen eigenen stinkendsauren Geschmack. 1 Theil Phosphor giebt 3 Theile tropfbarflüssige phosphorichte Säure, welche jedoch durch Phosphorsäure stark verunreiniget ist. Nach Davy's Versuchen soll man wasserfreie phosphorichte Säure erhalten, wenn der Phosphor bei mäfsiger Hitze in verdünnter Luft brennt. *Diese Säure bildet eine weifse Masse und ist flüchtig.*

Eine andere Art, die phosphorichte Säure zu erhalten, hat ebenfalls Davy auf folgende Weise angegeben: Man läfst Dämpfe von Phosphor durch eine erhitzte Glasröhre streichen, in welche man vorher grob zerstofsenes salzsaures Quecksilberoxydul (Calomel) eingelegt hat, wobei der Phosphor auf Kosten des Oxyduls zu phosphorichter Säure oxydirt wird und sich mit der Salzsäure zu einer flüchtigen Flüssigkeit verbindet, die in einer, am Ende des Rohres angebrachten Vorlage aufgesammelt werden kann. Diese Verbindung, von welcher ich bei der

Salzsäure ausführlicher sprechen werde, wird vom Wasser zersetzt; wenn man nämlich einen geringen Antheil Wasser hinzugiefst, so entweicht die wasserhaltige Salzsäure in Gasgestalt, während die Masse sich erhitzt. Nachdem die Säuren mit Wasser versetzt worden, wird das Gemenge abgedunstet, wobei die Salzsäure entweicht, die phosphorichte Säure aber in Gestalt eines dicken Liquidums zurückbleibt, welches unter langsamen Verdunsten durchscheinende parallelepipedische Krystalle ansetzt, die aus wasserhaltiger phosphorichter Säure mit Krystallwasser bestehen. — Wird diese krystallisirte Säure erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, und fängt darauf an, sich so zu zerlegen, dafs die phosphorichte Säure in Phosphor und Phosphorsäure verwandelt wird, der Phosphor aber, im Augenblicke seiner Ausscheidung, einen Theil Wasser zerlegt, und theils mit dessen Sauerstoffe Phosphorsäure, theils mit dem Wasserstoffe Phosphor-Wasserstoffgas bildet, welches letztere in Blasen durch die Flüssigkeit emporsteigt und bei Berührung der Luft sich entzündet. Am Ende kann aber auch die ganze Masse Feuer fangen und brennen. In freier Luft wird sie sehr langsam oxydirt und in Phosphorsäure verwandelt; diese Oxydation geht aber desto schneller von statten, jemehr die Säure verdünnt ist. Sie mufs daher so stark concentrirt, wie möglich, und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Zuletzt bleibt nur Phosphorsäure zurück.

Wird die phosphorichte Säure mit Metalloxyden oder Metallsalzen vermischt, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, wie z. B. von Quecksilber; so verwandelt sie sich auf Kosten des Oxyds oder Salzes in Phosphorsäure und die Metalle werden reduzirt. Mit Hülfe der Wärme geschieht diese Veränderung oft augenblicklich. Versucht man leicht oxydirbare Metalle, z. B. Eisen oder Zink, in phosphorichter Säure aufzulösen, so wird Phosphor-Wasserstoffgas entwickelt, und die Lösung enthält ein phosphorsaures Metallsalz.

Die phosphorichte Säure besteht aus 56,67 Theilen

Phosphor und 43,33 Sauerstoff; oder 100 Theile Phosphor verbinden sich mit 76,446 Sauerstoff. Bei den meisten Körpern tritt der Fall ein, dafs der Sauerstoff in zwei aufeinander folgenden Oxyden sich wie 1 : $1\frac{1}{2}$, d. h. wie 2 : 3, oder doch wie 1 : 2 verhält. Von diesen Verhältnissen machen die beiden Säuren des Phosphors eine Ausnahme. Wir haben gesehen, dafs die gewöhnliche Sättigungs-Capacität der Phosphorsäure $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts beträgt, und wir finden hier ein ähnliches Verhältnifs wieder, weil der Phosphor in der Phosphorsäure $\frac{2}{5}$ Sauerstoff mehr, als in der phosphorichten Säure aufnimmt und der Sauerstoff in jener zu dem Sauerstoffe in letzterer sich verhält = 5 : 3. In dieser Hinsicht haben diese Säuren viel Analogie mit den beiden Salpetersäuren, wenn man diese als aus Stickstoff und Sauerstoff bestehend ansieht; und alle Anomalien, welche die Phosphorsäure darbietet, würden verschwinden, wenn der Phosphor ein oxydirter Körper wäre, wie man beim Stickstoff hypothetisch annimmt. Indessen ist durch Versuche ausgemittelt worden, dafs sich der Phosphor mit anderen brennbaren Körpern, z. B. mit Metallen, verbindet, ohne etwas Sauerstoff zu verlieren, und der Phosphor im Phosphoreisen giebt dieselbe Menge Phosphorsäure, welche ein gleiches Gewicht Phosphor in gewöhnlicher Gestalt liefert.

Die Sättigungs-Capacität der phosphorichten Säure ist 28,914, oder die Basis, durch welche sie neutralisirt wird, enthält $\frac{2}{3}$ soviel Sauerstoff, als die phosphorichte Säure. Sie gehört zu den schwächeren Säuren.

Man hat allen Grund zu vermuthen, dafs die beiden Phosphorsäuren sich mit einander verbinden können, und dafs das, was man vor Davy als phosphorichte Säure betrachtete, eigentlich nichts anderes, als eine solche Verbindung gewesen sei. Thenard fand, dafs in der Phosphorsäure, welche durch das Leuchten des Phosphors in feuchter Luft gebildet wird, 100 Theile Phosphor 100 Theile Sauerstoff, also mehr, als in der phosphorichten, und weniger, als in der Phosphorsäure, aufnehmen. Ob diefs übrigens eine chemische Verbindung, oder blofs

eine gleichzeitige Bildung und ein dadurch entstehendes Gemenge sei, ist noch nicht durch entscheidende Versuche bestimmt.

Unterphosphorichte Säure.

Dulong hat entdeckt, daſs der Phosphor noch eine dritte Säure bilden kann, die noch weniger Sauerstoff als die phosphorichte Säure enthält und von ihrem Entdecker *Acide hypophosphoreux*, im Deutschen unterphosphorichte Säure, genannt wird.

Man erhält sie, wenn Phosphor-Baryt mit Wasser übergossen und digerirt wird, wobei ein Theil des Phosphors auf Kosten des Wassers oxydirt und in diese Säure verwandelt wird, während ein anderer Theil desselben mit dem Wasserstoffe des Wassers Phosphor-Wasserstoffgas bildet. Die Säure verbindet sich mit der Baryterde zu einem im Wasser sehr leicht löslichen Salze, aus welchem, nach Abscheidung des ungelösten Rückstandes auf dem Filtrum, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure leicht niedergeschlagen werden kann. Die Säure bleibt dabei in der Lösung zurück, und kann durch vorsichtige Abdunstung bis zur Stärke eines dünnen Syrups concentrirt, zum Krystallisiren aber nicht gebracht werden. Versucht man durch stärkere Hitze das Wasser auszutreiben, so wird die Säure zersetzt, stöſst Phosphor-Wasserstoffgas aus und verwandelt sich in Phosphorsäure. Die Lösung dieser Säure im Wasser hat einen beiſsenden und scharfen sauren Geschmack. Sie verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metallen zu eigenen Salzen, welche sich im Allgemeinen durch ihre groſse Leichtlöslichkeit auszeichnen, so daſs selbst diejenigen Körper, welche mit den beiden andern Phosphorsäuren schwerlösliche Salze geben, mit dieser leichtlösliche bilden.

Dulong giebt an, daſs er durch eine etwas verwikkelte, und folglich nicht ganz zuverlässige analytische Untersuchung gefunden habe, daſs sich der Phosphor in dieser Säure mit halb soviel Sauerstoff, als in der phospho-

richten verbinden möchte; fügt aber hinzu, daſs er es als möglich ansehe, daſs diese Säure in ihrer Zusammensetzung auch Wasserstoff enthalten, und daher eine Säure von zusammengesetztem Radikale sein könne.

4. Kohlensäure.

Die Kohlensäure entsteht, wenn Kohle bei vollem Zutritte von Sauerstoffgas verbrennt, wobei das Volumen des letztern durch die Verbindung mit der Kohle nicht verändert wird, sondern 100 Maaſstheile Sauerstoffgas genau 100 Maaſstheile Kohlenstoffgas hervorbringen. Das Verbrennen von Holzkohle ist indessen nicht die beste Art, diese Säure zu gewinnen; denn man kann den Kohlen in verschlossenen Geſäſsen selten einen so hinreichenden Zutritt von Sauerstoffgas verschaffen, daſs sie wirklich in Kohlensäure verwandelt würden. Vielmehr entsteht gewöhnlich, sobald die Kohle in volle Glut kommt, ein gasförmiges Kohlenoxyd, welches keine von den Eigenschaften der Kohlensäure besitzt. Dagegen kommt sie in der Natur reichlich verbreitet vor, und macht, in Verbindung mit Kalkerde, einen Hauptbestandtheil der Kreide, des Marmors, Kalksteins, der Muschelschaalen u. s. w. aus, aus welchen wir sie, mit Hülfe stärkerer Säuren, erhalten, welche sich mit der Kalkerde verbinden und die Kohlensäure austreiben.

Sie kann für sich selbst, bei keinem bekannten Grade von Kälte oder Druck, in fester oder flüssiger Gestalt dargestellt werden, sondern erhält sich immer in Gasform; und da sie auch durch das Athmen der Thiere und bei den meisten Verbrennungen gebildet wird, so macht die gasförmige Kohlensäure auch einen Bestandtheil der Atmosphäre aus, wie schon oben gezeigt worden ist.

Das kohlensaure Gas ist beträchtlich schwerer als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht beträgt nach meiner und Dulong's Wägung 1,524, nach de Saussure's 1,5269 und nach Biot's 1,51961. Seine absolute Strahlenberechnung ist = 0,000899573 und die relative

= 1,00476. Die specifische Wärme desselben beträgt 1,2583; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen: 0,828, und mit gleichem Gewichte Wasser 0,221. Weil es schwerer als die Luft ist, kann man kohlensaures Gas aus einem Gefäſse mit weiter Oeffnung in ein anderes füllen. Sperrt man ein kleines Thier, z. B. eine Maus, in ein gläsernes Gefäſs, und gieſst aus einem andern Gefäſs kohlensaures Gas hinein, so erstickt das Thier von dem herabflieſsenden Gase und stirbt unter Zuckungen; oder wenn man es über ein brennendes Licht gieſst, so verlöscht dieses, so daſs der Docht völlig zu glühen aufhört. — Man darf sich indessen nicht vorstellen, daſs das kohlensaure Gas bei diesen Versuchen wie Wasser in Oel fällt; vielmehr vermengt es sich sehr schnell mit der Luft, so daſs der Versuch gänzlich miſslingt, wenn man es aus einer Flasche oder Bouteille herausgieſst.

Das kohlensaure Gas hat einen unbestimmt sauren Geruch, gerade wie gährendes Bier, aus welchem es sich in groſser Menge entwickelt, einen sauren und etwas zusammenziehenden Geschmack, und röthet die blaue Farbe des Lakmus; doch verschwindet diese Röthe wieder, sowie das Gas verfliegt. Es verlöscht das Feuer, und erstickt die Thiere. Es findet sich an manchen Orten in unterirdischen Höhlen, und dringt bisweilen in Grubenbauen hervor, wo es die Arbeiter tödtet und ihre Lichter auslöscht. Dessen ungeachtet kann die atmosphärische Luft bis auf $\frac{1}{20}$ ihres Volumens kohlensaures Gas enthalten, ohne schädlich zu werden, und man hat eine solche Luft hier und da sogar in der Lungensucht für nützlich gehalten.

In der Glühhitze wird das kohlensaure Gas von brennbaren Körpern in Kohlenoxydgas verwandelt. Leitet man elektrische Ladungsfunken durch das kohlensaure Gas, so wird dessen Volumen erweitert, und das Gas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt; doch geht dieſs nur bis zu einer gewissen Stufe. Läſst man nun die unzerlegt gebliebene Kohlensäure von Kalkwasser einsaugen und leitet sodann einen elektrischen Funken durch den

Rückstand, so verbrennt dieser mit Explosion und es wird von neuem Kohlensäure gebildet. Leitet man Dämpfe von Phosphor durch glühenden kohlensauren Kalk, so wird die Kohlensäure zerstört; der Phosphor verbindet sich mit ihrem Sauerstoffe zu Phosphorsäure, und die Kohle wird reduzirt und bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, sobald der phosphorsaure Kalk aufgelöst wird.

Wegen ihrer Flüchtigkeit und schwächeren Verwandtschaftsgrade wird die Kohlensäure von den meisten anderen Säuren ausgetrieben. Sie entweicht dabei in Gasgestalt, und wenn sie aus einer Flüssigkeit ausgetrieben wird, so entsteht durch die vielen kleinen Luftblasen, welche aufsteigen, und auf der Oberfläche zerspringen, ein brausender Laut. Geschieht die Entwickelung des kohlensauren Gases langsam und an freier Luft, so verdunstet es ohne Brausen auf der Oberfläche. Das stärkste Brausen geht übrigens immer von den Wänden des Gefäfses, oder von festen Körpern aus, die sich in der Flüssigkeit befinden, und überhaupt wird es durch Umrühren und Schütteln vermehrt.

Das kohlensaure Gas wird vom Wasser bis zu 1,06 vom Volumen des letztern aufgenommen; allein dasselbe Volumen kann bei niedrigerer Temperatur und bei vermehrtem Drucke eine weit gröfsere Menge Kohlensäure enthalten, als bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur der Luft und bei mittlerem Barometerstande, und daher kann man das Wasser mit seinem 2 und 3 fachen Volumen an kohlensaurem Gase verbinden, wenn es bei + 16° und 25 Zoll Barometerhöhe gemessen ist.

Das Wasser läfst sich mit kohlensaurem Gase, in einem von J. G. Gahn erfundenen Apparat, auf folgende Weise verbinden. Auf eine Flasche mit zwei Oeffnungen (Fig. 2. Taf. III.), wovon die eine a b etwas weit sein mufs, wird ein Trichter (Fig. 3.) hineingesteckt, und mittelst eines Kautschuckbeutels daran befestiget, welcher unten abgeschnitten und luftdicht an den Hals der Flasche angebunden, oben aber mit seiner kleineren, flaschenähn-

lichen Oeffnung in einer schmalen Verengerung unterhalb des Trichters festgeknüpft wird. In die andere Oeffnung wird ein guter Kork eingesetzt, in welchen man vorher ein gekrümmtes Glasrohr (Fig. 2. d) eingepaſst hat. Diese Röhre wird mit zwei oder mehreren anderen zusammengefügt, und zwar mittelst kleiner Kautschuckbeutel, die an beiden Enden offen sind, und worin die Röhren eingeschoben und luftdicht festgebunden werden. In den Trichter wird ein haltbares hölzernes Stäbchen hineingesteckt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. Dieser Apparat dient zur Entwickelung der Säure.

Mit dem Wasser wird sie in einem kupfernen Kessel (Fig. 6.) verbunden, welcher inwendig gut verzinnt sein muſs. Im Boden dieses Kessels ist ein Loch, in welches eine Kupfertute, d, von 6 bis 8 Linien Durchmesser und 2 Zoll Länge, eingelöthet wird. In diese Tute wird ein guter Kork eingepaſst, der erst in geschmolzenes Wachs eingetaucht und dann mit einem Schlägel hineingetrieben wird. In den Kork macht man vorher ein Loch, durch welches man den Schaft einer eisernen Gabel (Fig. 4. c) durchsteckt, der mit etwas Talg eingeschmiert werden und streng hineingehen muſs, so daſs er vollkommen wasserdicht schlieſst. Auf die Zinken der Gabel a b, die sich im Kessel befinden, wird eine Schwinge (Fig. 5.) von verzinntem Kupferblech aufgesetzt. Bei d Fig. 4. wird eine kleine Metallscheibe angesteckt, die unten auſserhalb des Kessels zu stehen kommt und durch eine kleine Schraubenmutter fest gehalten wird. Dieſs alles wird wie in Fig. 8. zusammengesetzt.

Der Kessel wird auf ein hölzernes Gestelle (Fig. 7. d d d d) gesetzt, auf welchem man mit Hülfe einer Schnur, die um ein groſses Rad (c c c) geführt wird, die kleine Scheibe f, unter dem Boden des Kessels so in Bewegung setzen kann, daſs die Schwinge (Fig. 5.) im Kessel mit Heftigkeit umgedreht wird. Bei a a sind Bänder angebracht, damit der Apparat, wenn er nicht gebraucht wird, zusammengelegt werden kann und weniger Platz

einnimmt. Bei b ist eine Schraube, mittelst deren man das grofse Rad dem Kessel nähern oder es von ihm entfernen, und dadurch die Schnur anspannen oder schlaffer machen kann. Fig. 9. stellt eine Glocke von verzinntem Kupferblech *) vor, die gleiche Höhe mit dem Kessel, aber einen etwas geringeren Durchmesser hat, damit man sie leer in denselben hineinlassen kann. Ihr Boden ist in a b, und bei d e ist sie offen. Sie mufs so eingepafst werden, dafs beim Einsetzen derselben in den Kessel ihr Boden a b ein oder ein Paar Linien unter die Oberfläche des Wassers zu stehen kommt. Der obere Kranz der Glocke, a d c b, dient nur zur Unterstützung des gebogenen Rohres c b, durch welches das Gas unter die Glocke geleitet werden soll und welches sonst leicht abgebrochen werden könnte.

Soll nun Wasser mit kohlensaurem Gase verbunden werden, so giefst man soviel, mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts zerflossenen Eises gemengtes Wasser in den Kessel, bis es nahe am Rande desselben steht. Hierauf wird die Glocke so in den Kessel eingesenkt, dafs sie völlig vom Wasser angefüllt wird. Die Gasentwickelungsflasche Fig. 2. füllt man zum vierten Theil mit grob gestofsener Kreide oder fein gepulvertem Marmor und giefst durch den Trichter Schwefelsäure darauf, welche vorher mit 6 bis 8 mal soviel Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu Gyps und treibt die Kohlensäure aus, welche mit Brausen in Gasgestalt fortgeht. Das Gas, welches zuerst entwickelt wird, führt die atmosphärische Luft der Flasche mit sich und wird nicht aufgefangen; dann aber wird das freie Ende des Ableitungsrohres, Fig. 2. e, mittelst eines Korks in der Oeffnung des Rohres c b an der Glocke Fig. 9. auf dieselbe Weise wie an der Flasche, befestiget. Die Schwefelsäure wird dann in kleinen Portionen durch den Trich-

*) Sie kann auch aus verzinntem Eisenblech bestehen; doch erhält man dann niemals ein vollkommen eisenfreies kohlensaures Wasser.

ter zugesetzt, (aus welchem kein Gas entweichen kann, weil seine untere Oeffnung am Boden der Flasche durch die flüssige Masse bedeckt ist), und dabei das Gemenge mit Hülfe des Holzstäbchens und des beweglichen Trichters fleifsig umgerührt, damit die Säure gleichförmig auf den kohlensauren Kalk wirken kann. In dem Maafse, wie das Gas sich entwickelt, steigt die Glocke in die Höhe, und sobald sie sich soweit erhoben hat, dafs ihr unterer Rand nur etwa $\frac{1}{2}$ Zoll noch unter Wasser steht, fängt man an, das Rad zu drehen, wodurch die Schwinge im Kessel in Bewegung gesetzt und das Wasser so umgerührt wird, dafs es der Berührung des Gases stets eine neue Oberfläche darbietet. Das Eis kühlt dasselbe bis 0°, oder einige Grad drüber, ab, vermindert dadurch das Volumen des im Wasser aufgenommenen Gases und bewirkt daher, dafs das Wasser eine gröfsere Menge Kohlensäure aufnehmen kann. Während des Umdrehens sinkt die Glocke, theils durch die Absorption des Gases, theils durch die Centralbewegung des Wassers, wodurch dieses nach dem oberen Rande des Kessels getrieben wird, daher dieser auch, wie Fig. 6. zeigt, eingebogen sein mufs, um dem Ueberlaufen des Wassers vorzubeugen.

Ein Handgriff mit einer Schnur, welche an der Glocke Fig. 8. befestiget ist, dient dazu, theils die Glocke zurückzuhalten und dadurch das Uebertreten des Wassers über die Seitenwände während des Drehens zu verhindern, theils die Glocke bei ihrem Aufsteigen während der Gasentwickelung aufrecht zu erhalten, zu welchem Behufe die Handhabe am anderen Ende auch mit einem kleinen Gewichte versehen wird. Sinkt die Glocke nicht mehr, so hört man auf zu drehen und läfst die uneingesaugt zurückgebliebene Luft heraus, die aus kohlensaurem Gase und atmosphärischer Luft, welche aus dem Wasser und Apparate herrührt, besteht.

Hierauf wird mehr Gas durch Schwefelsäure entwikkelt, die Glocke von neuem emporgetrieben und das Wasser in Bewegung gesetzt, und diefs alles 4 bis 5 Male wiederholt, jedesmal aber die nicht eingesogene Luft

sorgfältig herausgelassen. Wenn endlich nach langem Drehen die Glocke nicht mehr sinken will und noch zur Hälfte oder $\frac{2}{3}$ mit Gas gefüllt ist, so ist das Wasser gesättiget und enthält, wenn alle Fugen luftdicht verschlossen waren und der Versuch mit gehöriger Umsicht bewerkstelliget wurde, ein gleiches Volumen Gas, beide beim Frostpunkte, oder bei dem höheren Wärmegrade, gemessen, welchen das Wasser angenommen hat. Das Wasser wird nun auf kalte Flaschen gefüllt, die, wenn man das Wasser mit seinem vollen Gasgehalte haben will, vorher mit kohlensaurem Gase gefüllt werden müssen, weil sonst beim Abfüllen ein Theil davon verdunstet. Dieſs ist indessen so unbedeutend, daſs man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht, wenn die Bereitung im Groſsen geschieht. — Uebrigens verweise ich hierbei auf die, über die Mischung der Gase mit Wasser S. 347 ff. vorgetragenen Lehrsätze, aus welchen man die Nothwendigkeit ersehen wird, daſs das kohlensaure Gas, hauptsächlich bei den letzten Umdrehungen, vollkommen rein sein muſs.

Das mit kohlensaurem Gase gesättigte Wasser hat einen angenehmen, stechenden und schwach säuerlichen Geschmack, röthet das Lakmuspapier, fällt das Kalkwasser, und giebt alle seine Kohlensäure beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder von sich. Sein specifisches Gewicht ist 1,0015. Man nennt es gewöhnlich kohlensaures Wasser. *Ein solches bei 0° bereitetes Wasser, welches in einer gut verkorkten Flasche bis zu + 10°* erwärmt wird, giebt beim Oeffnen des Korkes einen Theil seiner Kohlensäure mit Aufbrausen von sich. Läſst man es gefrieren, so wird die Kohlensäure in dem nicht gefrorenen Theile condensirt; bis endlich auch dieser gefriert, wo sie dann in Gasgestalt entweicht und das Geſäſs zersprengt. Ein schwach kohlensaures Wasser kann gefrieren und sein kohlensaures Gas behalten, wenn das Geſäſs aushält. Verschiedene Metalle, besonders das Eisen, werden im kohlensauren Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, in geringer Menge aufgelöst.

In mehreren Ländern Europens, vorzüglich in Deutschland, kommen natürliche kohlensaure Wasser vor, die mit kohlensaurem Alkali, kohlensauren Erden, kohlensaurem Eisen oder Mangan, und mit mehreren anderen fremdartigen Salzen vermischt sind. Solche Quellwasser findet man zu Pyrmont, Fachingen, Selters u. a. Wenn man zu dem künstlich bereiteten kohlensauren Wasser die Salze, die in jenen natürlichen enthalten sind, in gleichen Verhältnissen zusetzt; so erhält man künstliche Mineralwasser, die an Güte und Heilkraft die natürlichen vollkommen aufwiegen.

Geistige Getränke, die beim Ausgiefsen schäumen, enthalten Kohlensäure, welche mit langsamen Aufbrausen entweicht. Von dieser Art sind Bouteillenbier, Ale, der Champagnerwein u. m. a. In diesen ist die Kohlensäure durch Gährung gebildet worden und wird durch die verkorkte Flasche in der Flüssigkeit zurückgehalten. Diese Getränke brausen und schäumen noch stärker, wenn man sie mit Zucker mengt, und diefs rührt theils von der Luft her, welche in den Zwischenräumen des Zuckers enthalten ist, und worin die Kohlensäure abdunstet, theils von der Neigung des Gases, auf der Oberfläche eingelegter fester Körper ihre Gasgestalt wieder anzunehmen.

Das Aufbrausen, welches durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht wird, wurde von den Alten Effervescentia genannt, und unter die wichtigsten Erscheinungen gerechnet. Black zeigte, dafs es von der Entwickelung einer Luftart herrühre, welche er fixe Luft nannte, weil er fand, dafs sie in verschiedenen Körpern in fester Gestalt vorhanden sei. Bergman bewies, dafs diese Luft eine gasförmige Säure sei, und gab ihr den Namen Luftsäure. Er erfand die Art und Weise, sie mit dem Wasser zu verbinden, und bestimmte gröfstentheils ihr Verhalten zu den Alkalien, Erden und Metallen.

Die Kohlensäure besteht nach Saussure's Versuchen aus 27,36 Theilen Kohlenstoff und 72,64 Theilen Sauerstoff. Man kann ihre Zusammensetzung auch nach dem spe-

specifischen Gewichte des kohlensauren Gases berechnen. Da man nämlich weiſs, daſs der Sauerstoff bei seiner Umwandlung in kohlensaures Gas sein Volumen nicht verändert, so folgt daraus, daſs Alles, was das kohlensaure Gas mehr als ein gleiches Volumen Sauerstoffgas wiegt, Kohlenstoff sei. Hiernach fällt der Sauerstoffgehalt auf 72,62 aus; oder 100 Theile Kohlenstoff nehmen 265,23 Theile Sauerstoff auf.

Ihre Sättigungs-Capacität beträgt 36,31, d. h. die Säure enthält zweimal soviel Sauerstoff, als die Basis, durch welche sie neutralisirt wird.

Oxydirtes Kohlenstoffgas. Gasförmiges Kohlenstoffoxyd. Kohlenoxydgas.

Wenn man kohlensaures Gas durch eine glühende eiserne Röhre über Kohle leitet, so wird die Kohle zum Theil auf Kosten der Kohlensäure oxydirt und bildet eine eigene brennbare Gasart, die aus Kohle mit weniger Sauerstoff, als in der Kohlensäure, besteht, und genau ein zweimal so groſses Volumen, als das angewandte kohlensaure Gas, einnimmt.

Man erhält dieses Gas auch, wenn man Metalloxyde mit mehr Kohle brennt, als zu deren Reduktion erforderlich ist. In der gröſsten Menge aber und am leichtesten bekommt man es, wenn man 3 Theile feingestoſsene Kreide oder Marmor mit 1 Theil feingepulverter und gut ausgebrannter Holzkohle mengt, und in einem solchen Apparate brennt, wie ich oben bei der Entwickelung des Sauerstoffgases aus Braunstein beschrieben habe. Die Kohlensäure wird hier durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt und die Kalkerde wird frei und ätzend. Ich habe schon erwähnt, daſs man auf diese Weise auch die Baryterde ätzend macht.

Das Kohlenoxydgas ist beinahe unlöslich im Wasser, welches davon nur $6\frac{1}{3}$ Prozent seines Volumens aufnimmt; auch hat es weder Geruch, noch Geschmack. Es ist etwas weniger leichter als die atmosphärische Luft; sein

specifisches Gewicht beträgt 0,9727. Die specifische Wärme desselben ist 1,034, und mit einem gleichen Gewicht Luft verglichen, 1,0805, mit einem gleichen Gewicht Wasser verglichen aber, 0,2884. Es ist entzündlich und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme, welche stärker, als die des brennenden Alkohols, leuchtet. Mit Sauerstoffgas gemischt brennt es langsam, und erfordert genau ein halb so grofses Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Maafs Kohlenoxydgas und 50 Maafs Sauerstoffgas werden 100 Maafs kohlensaures Gas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um $\frac{1}{3}$ ihres vorherigen Volumens condensiren. Auch ersieht man hieraus, dafs das Volumen des Sauerstoffgases gerade verdoppelt werden mufs, wenn es sich mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden soll. Vermischt man es mit weniger Sauerstoffgas und entzündet es durch den elektrischen Funken, so verbrennt es zum Theil; allein das Sauerstoffgas wird dabei nicht völlig verzehrt, sondern das Gemisch kann durch erneute und stärkere Funken noch ein oder ein Paar Male entzündet werden. Mengt man es in einem länglichen Gefäfse, z. B. im Wasserstoffgase-Eudiometer (Fig. 15. A, Taf. II.), mit atmosphärischer Luft, und zündet es durch den elektrischen Funken an, so brennt es schwach und zwar so, dafs sich eine blaue Feuerzunge langsam in dem Gefäfse herabsenkt. Während der Verbrennung des Kohlenoxydgases im Sauerstoffgas wird kein Wasser gebildet, und es enthält also keinen Wasserstoff. Mischt man es mit Wasserstoffgas und leitet das Gemisch durch eine weifsglühende Glasröhre, so wird diese geschwärzt, was, wie man sonst glaubte, von reduzirtem Kohlenstoffe herrühren sollte, der sich in einer Kruste am Glase anlegte, aber wohl eigentlich blofs von der Einwirkung der brennbaren Gasart auf das im Glase befindliche Bleioxyd herkommt, das von brennbaren Stoffen stets geschwärzt wird. Mit Schwefel-Wasserstoffgas gemengt und durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt es etwas Schwefel ab.

Thiere sterben sogleich im Kohlenoxydgase, und

Menschen, die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Man hat geglaubt, dafs dieses Gas den schädlichen Stoff bilde, welchen man Kohlendampf nennt; allein diefs ist unrichtig, wie schon S. 251. gezeigt worden ist. Das oxydirte Kohlengas wird bei jeder Verbrennung von Kohle gebildet, wenn der hinzutretende Sauerstoff nicht hinreichend ist, die Kohle bis zur Bildung von Kohlensäure zu oxydiren. Die kleine blaue Farbe, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unseren Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gas, welches durch irgend einen Luftzug aus der inneren Glut emporgedrängt wird und auf der oberen Fläche verbrennt.

Mit Alkalien, Erden und Metalloxyden geht dieses Gas keine bekannte Verbindung ein, verändert sich auch nicht, wenn es mit Säuren, selbst mit den concentrirtesten, umgeschüttelt wird. Es besteht aus 42,96 Theilen Kohlenstoff und 57,04 Theilen Sauerstoff; oder 100 Theile Kohlenstoff nehmen darin 132,665 Theile Sauerstoff, d. h. halb soviel, als in der Kohlensäure, auf.

5. Boraxsäure.

Diese Säure findet sich in der Natur theils frei, theils mit Alkalien oder Erden verbunden, besonders aber mit dem Natron, in welcher letztern Verbindung sie das im Handel als Borax vorkommende Salz bildet. Freie Boraxsäure findet man in der Gegend von Toscana, bei Sasso *), (woher sie bei den Mineralogen den Namen Sassolin erhalten hat) in Gruben und Sümpfen, am Abhange einiger Anhöhen. Unter diesen Gruben ist der *Lagone cerchiajo* auf dem *Monte rotondo* die gröfste, ungeachtet sie nur 10 Klafter lang und 7 Klafter breit

*) Neuerdings ist sie von Lucas auch auf dem Krater des Vulkans der Insel Vulcano bei Sizilien entdeckt worden, wo sie in kleinen und dünnen Krusten von blendender Weifse vorkommt. M. s. *Annales de Chemie et de Physique. Août* 1819. S. 443.

ist. Um diese Wasserbehälter herum strömen aus dem Berge Dämpfe aus, die, wie das Wasser der Sümpfe selbst, Boraxsäure enthalten, welche von boraxsaurem und schwefelsaurem Ammoniak, Eisenvitriol, Gyps u. m. a. Salzen verunreiniget ist. Im Erdboden rund umher, und besonders am Rande der Gruben, wittert ein Salz aus, dessen Hauptmasse Boraxsäure ist, das aber zugleich Ammoniaksalze enthält, die mit borax- und schwefelsaurer Thonerde und mit Eisenoxyd gemengt sind.

Gewöhnlich erhält man die Boraxsäure aus dem Borax, der in 4 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, filtrirt und mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure gemengt wird. Diese verbindet sich mit dem Natron zu Glaubersalz und die Boraxsäure krystallisirt beim Abkühlen. Sie wird dann herausgenommen, auf Löschpapier abgetropft, von neuem in kochend heifsem Wasser aufgelöst und wieder krystallisirt. Sie enthält dessen ungeachtet noch Schwefelsäure, und zwar wahrscheinlich chemisch gebunden; um sie davon zu befreien, mufs die Boraxsäure bei Glühhitze in einem Platintiegel geschmolzen, dann wieder aufgelöst und umkrystallisirt werden. Sie schiefst in glänzenden Schuppen an, ist fett im Anfühlen, hat keinen Geruch und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack. Das Lakmuspapier wird davon schwach geröthet. Sie wird in 20 Theilen Wasser von + 15° aufgelöst, ist aber in kochendem Wasser leichter löslich. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und ein geringer Theil der Boraxsäure kann damit sublimirt werden. Für sich selbst ist sie feuerbeständig und schmilzt vor dem Glühen zu einem Glase, das man im Wasser auflösen kann.

Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,480. Sie löst sich im Alkohol auf und die Lösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Die Auflösung färbt das Kurkumepapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Die Boraxsäure verflüchtiget sich mit den Dämpfen des Alkohols, wie mit denen des Wassers, und der überdestil-

lirte Alkohol enthält bedeutend viel Boraxsäure. Sie ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine der schwächsten Säuren, vertreibt aber in der Glühhitze die meisten flüchtigeren Säuren. Die krystallisirte Boraxsäure ist wasserhaltige Boraxsäure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das, mit der Säure als Basis näher verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Boraxsäure nimmt Wasser aus der Luft auf und zerfällt in offenen Gefäſsen von selbst. 100 Theile krystallisirte Boraxsäure enthalten 45 Theile Wasser, wovon die Hälfte Krystallisationswasser ist.

Die quantitative Zusammensetzung der Boraxsäure ist noch nicht ausgemittelt. Ich hatte aus einigen Versuchen über ihre Sättigungs-Capacität den Sauerstoffgehalt zu 74 Prozent berechnet, die Versuche aber von Gay-Lussac und Thenard und jüngst von Arfvedson scheinen einen weit geringeren Sauerstoffgehalt anzudeuten, der zwischen 30 und 40 Prozent liegen möchte.

6. Salzsäure.

Die Salzsäure kommt in der Natur sehr häufig mit Natron verbunden vor und bildet in dieser Verbindung unser gemeines Kochsalz. Man erhält sie daraus durch Schwefelsäure, die sie vom Natron austreibt. Die beste Art ihrer Bereitung ist folgende: Man füllt einen Krug von Steingut zur Hälfte mit Kochsalz, und verschlieſst die Oeffnung desselben mit einem Pfropf von Speckstein, Meerschaum oder Graphittiegelmasse, in welchen man vorher zwei Löcher für zwei Röhren gemacht hat. In diese Löcher wird ein Sicherheitsrohr und eine in einem etwas spitzigen Winkel gebogene Glasröhre eingesetzt, deren längeres Ende 5 bis 6 Zoll hat. Der Pfropf wird mit einem Kitt aus gutem Leinölfirniſs und Thon, welcher nicht so trocken sein darf, daſs er sich bröckelt, befestiget, und die Röhren werden mit demselben Kitte eingesetzt. Sollten die Löcher etwas zu weit für die

Röhren sein, so werden diese vorher mit etwas Werg umwickelt, das aber nicht nafs gemacht werden darf. Dieser Kitt braucht nicht zu trocknen, sondern schliefst sogleich dicht, und gewährt den Vortheil, dafs man die Röhren im Pfropfe drehen, erhöhen und senken kann, ohne dafs die Verdichtung undicht wird. Gewöhnlich legt man noch eine, einige Linien dicke Lage von diesem Kitte rund um den Pfropf und den oberen Falz des Kruges, so dafs das ganze eine kleine Kugel bildet. Der längere Schenkel des in einem Winkel gebogenen Rohres wird mittelst eines guten Korks in eine kleine tubulirte Vorlage eingepafst, aus deren Tubulus eine zweite, ebenfalls mit Kork eingepafste, niederwärts gebogene Glasröhre das Gas in eine mit Wasser gefüllte Flasche hinab leitet, welche beständig eiskalt erhalten wird, wie bei Bereitung des Ammoniaks gesagt worden ist.

100 Theile trockenes Kochsalz erfordern 84 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht. Die Säure wird durch das Sicherheitsrohr in kleinen Portionen von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ Pfund einzeln zugesetzt, weil sonst im Anfange der Arbeit leicht der Fall eintritt, dafs bei Entwickelung des salzsauren Gases die Masse übersteigt und das Ableitungsrohr verstopft.

Der Krug wird in eine eiserne Kapelle mit Sand so tief eingefüttert, als inwendig das Salz geht; man thut am besten, die Säure den einen Tag zuzusetzen und den folgenden Tag bei guter Zeit den Anfang mit dem Feuern zu machen, und damit dann ununterbrochen fortzufahren, bis kein Gas mehr übergeht. Dazu werden bei einer Vorrichtung, die etwa 6 Pfund Salz enthält, 18 bis 20 Stunden Zeit erfordert. Das Feuer braucht nicht stark zu sein, aber anhaltend, damit die Hitze gehörig mitten in die Masse eindringt.

Man kann diese Arbeit auch in Glasgefäfsen vornehmen, doch gehn die Retorten gewöhnlich entzwei, wogegen ein steinerner Krug nur durch Nachläfsigkeit entzwei gehen kann. Das im Kruge zurückbleibende schwefelsaure Natron wird in kochend heifsem Wasser aufgelöst und

kann aus dieser Lösung wieder erlangt und weiter benutzt werden. — Ich habe die Bereitung der Salzsäure umständlich beschrieben, weil sie beinahe das wichtigste Reagens in der Hand des Chemikers ist, und weil derjenige, welcher sichere Resultate bei seinen Versuchen erlangen will, die Bereitung seiner Salzsäure keinem Fabrikanten anvertrauen kann.

Die Salzsäure bildet für sich eine beständige Gasart, die durch keinen bekannten Grad von Druck oder Kälte in flüssige oder feste Gestalt gebracht werden kann. Dieses Gas ist dessen ungeachtet nicht Salzsäure in freier und isolirter Gestalt, sondern wasserhaltige Salzsäure, welche dadurch entsteht, dafs die zu ihrem Austreiben benutzte Schwefelsäure ihr Wasser gegen das Natron des Kochsalzes austauscht, dafs also, weil das Gemisch vor der Zerlegung aus wasserhaltiger Schwefelsäure und salzsaurem Natron bestand, nachher wasserhaltige Salzsäure und schwefelsaures Natron gebildet wird. Auch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die Salzsäure in wasserfreier isolirter Gestalt darzustellen, und man hat gefunden, dafs sie nur durch wasserhaltige Säuren aus ihren wasserfreien Verbindungen ausgetrieben werden kann. Durch wasserfreie Säuren wird sie dagegen nicht ausgetrieben, wenn sie nicht irgend einen andern Körper findet, mit welchem sie sich verbinden kann; solche Körper können übrigens sowohl Sauerstoff und Wasser, als andere Oxyde sein. *Will man sie in Gasgestalt erhalten, so mufs man sie über Quecksilber auffangen, weil sie* vom Wasser, eben so schnell wie das Ammoniakgas, eingesogen wird und damit flüssige Salzsäure giebt.

Das salzsaure Gas hat einen stechenden sauren Geruch und giebt, wenn es sich mit feuchter Luft mengt, einen weifsen Dampf, weil es sich mit dem in der Luft enthaltenen Wassergas zu flüssiger Salzsäure condensirt. Es ist durchsichtig; hat 1,278 specifisches Gewicht, erstickt die Thiere und verlöscht das Feuer. Ein brennendes Licht, welches man hineinbringt, verlöscht mit einem grünlichen Scheine.

Das salzsaure Gas läſst sich, wenn man es durch Glas- oder Porzellan-Röhren über weiſsglühende Kohle leitet, nicht zerlegen, wenn man aber, statt der Kohle, sich solcher Metalle bedient, welche auf Kosten des Wassers oxydirt werden können; so oxydiren sich dieselben wirklich und zerlegen das im salzsauren Gase enthaltene Wasser, wobei sich neutrale salzsaure Salze bilden und Wasserstoff entwickelt wird. Legt man, statt des Metalls, ein Oxyd, z. B. Bleioxyd, in das Rohr ein, so wird die Säure vom Oxyde eingesogen, salzsaures Bleioxyd gebildet, und Wasser abgesondert, das sich in einer passenden Vorrichtung verdichten läſst.

Das salzsaure Gas besteht aus 75,31 Theilen Salzsäure und 24,69 Theilen Wasser. Man hat dieſs dadurch ausgemittelt, daſs wenn ein Metall, gleichviel welches, sich auf Kosten des Wassers in trockenem salzsauren Gase oxydirt, das Wasser genau diejenige Menge Sauerstoff abgiebt, die dazu erfordert wird, um mit einem Theile des Metalls und der wasserfreien Säure ein neutrales Salz zu bilden, so daſs das Wasser in dieser Verbindung dieselbe Menge Sauerstoff, wie jedes andere Oxyd enthält, durch welches die Säure neutralisirt werden kann. Die Entdeckung dieses Umstandes mit der wasserhaltigen Salzsäure leitete nachher zu der Entdeckung desselben Verhaltens bei anderen wasserhaltigen Säuren.

Es giebt jedoch auch noch eine andere Art, den Wassergehalt des salzsauren Gases unmittelbar zu bestimmen. Wir haben gesehen, daſs dessen specifisches Gewicht 1,278 beträgt. Die Erfahrung hat gelehrt, daſs wenn Zink oder Eisen das wasserhaltige salzsaure Gas zerlegen, von 100 Cubikzollen dieses Gases 50 Cubikzoll, oder genau die Hälfte seines Volumens, Wasserstoffgas zurückbleibt. Das specifische Gewicht des Wassergases ist 0,62177, und wir haben (S. 290.) gesehen, daſs bei Verwandlung des Wasserstoffgases in Wassergas das letztere ein eben so groſses Volumen wie jenes einnimmt, so daſs 50 Cubikzoll Wasserstoffgas im salzsauren Gase 50 Cubikzollen Wassergas entsprechen, welche mit der Salzsäure

chemisch verbunden sind. Zieht man nun die Hälfte des specifischen Gewichts des Wassergases, das heifst: $0,62\frac{1}{2}77 = 0,31089$, vom specifischen Gewichte des salzsauren Gases ab, welches 1,278 beträgt, so erhält man die relativen Gewichte der Salzsäure und des Wassers, und

$1,278 : 0,31089 = 100 : 24,326$. Dieses Resultat unterscheidet sich von dem Vorhergehenden um 0,364 oder ungefähr $\frac{1}{3}$ Prozent; allein man hat wohl Ursache, das aus der Wägung der Gasarten abgeleitete für weniger zuverläfsig zu halten, weil es höchst schwierig ist, das specifische Gewicht des salzsauren Gases bis auf die letzten Ziffern mit völliger Sicherheit zu bestimmen, besonders da dieses Gas die dabei gebrauchten Metallhähne so leicht anfrifst und von dem Fette, womit dieselben bestrichen sind, eingesogen wird, wodurch das Resultat etwas höher ausfällt, als es eigentlich sollte.

Es ist bisher auf keinerlei Weise möglich gewesen, die Salzsäure von ihrem Sauerstoffe zu scheiden, oder sie auf eine niedrigere Stufe der Oxydation zu bringen; und eben so wenig hat man durch das Verbrennen irgend eines brennbaren Körpers jemals Salzsäure erzeugen können. Weil die gasförmige Salzsäure Wasser enthält, das bei den Zerlegungs-Versuchen zerstört wird und Wasserstoffgas giebt, so fing man an zu glauben, die Salzsäure bestehe aus Wasserstoff, mit einer gröfseren Menge Sauerstoff, als im Wasser, verbunden, und das um so mehr, als der Wasserstoff übrigens der einzige brennbare Körper ist, welcher durch das Verbrennen nicht sauer wird. Späterhin glaubte Berthollet gefunden zu haben, dafs die Salzsäure aus Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehe, weil er sehr deutliche Spuren von Salzsäure erhielt, wenn er Eisenfeilspähne in Salpetersäure auflöste; allein man erklärte diese Erscheinung durch den sonderbaren Umstand, dafs Eisenfeilspähne, die einige Zeit an der freien Luft gelegen haben, wenn sie nachher in Wasser abgespült werden, diesem eine Spur von freier Salzsäure mittheilen, die sich bei Bertholletes Versuchen mit der Salpetersäure vermischt haben

könnte. Ob sich diefs immer so verhalte und woher die Salzsäure hier komme, ist uns unbekannt.

Die Menge der wasserhaltigen Salzsäure, welche in einer flüssigen Salzsäure, nach Verschiedenheit ihres specifischen Gewichts, enthalten ist, zeigt folgende Tafel von Edmund Davy:

Spec. Gew.	Wasserhaltige Salzsäure in Prozent.	Spec. Gew.	Wasserhaltige Salzsäure in Prozent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Folgende von Ure berechnete Tabelle zeigt die Menge der wasserfreien Salzsäure, welche in 100 Theilen einer liquiden Salzsäure von einem gegebenen specifischen Gewichte enthalten ist:

Spec.Gew.	Säure in Prozent.	Spec.Gew.	Säure in Prozent.	Spec.Gew.	Säure in Prozent.
1,1920	28,30	1,1715	25,19	1,1510	22,07
1,1900	28,02	1,1698	24,90	1,1491	21,79
1,1881	27,72	1,1679	24,62	1,1471	21,51
1,1863	27,45	1,1661	24,34	1,1452	21,22
1,1845	27,17	1,1642	24,05	1,1431	20,94
1,1827	26,88	1,1624	23,77	1,1410	20,66
1,1808	26,60	1,1605	23,49	1,1391	20,37
1,1790	26,32	1,1587	23,20	1,1371	20,09
1,1772	26,04	1,1568	22,92	1,1351	19,81
1,1753	25,75	1,1550	22,64	1,1332	19,53
1,1735	25,47	1,1531	22,36	1,1312	19,24

Spec. Gew.	Säure in Prozent.	Spec. Gew.	Säure in Prozent.	Spec. Gew.	Säure in Prozent.
1,1293	18,96	1,0844	12,45	1,0399	5,94
1,1272	18,68	1,0823	12,17	1,0380	5,66
1,1253	18,39	1,0805	11,88	1,0361	5,38
1,1233	18,11	1,0785	11,60	1,0342	5,09
1,1214	17,83	1,0765	11,32	1,0324	4,81
1,1194	17,55	1,0746	11,04	1,0304	4,53
1,1173	17,26	1,0727	10,75	1,0285	4,24
1,1154	16,98	1,0707	10,49	1,0266	4,96
1,1134	16,70	1,0688	10,19	1,0247	3,68
1,1115	16,41	1,0669	9,90	1,0228	3,39
1,1097	16,13	1,0649	9,62	1,0209	3,11
1,1077	15,85	1,0629	9,34	1,0190	2,83
1,1058	15,56	1,0610	9,05	1,0171	2,35
1,1037	15,28	1,0590	8,77	1,0152	2,26
1,1018	15,00	1,0571	8,49	1,0133	1,98
1,0999	14,72	1,0552	8,21	1,0114	1,70
1,0980	14,43	1,0533	7,92	1,0095	1,41
1,0960	14,15	1,0514	7,64	1,0076	1,13
1,0941	13,87	1,0495	7,36	1,0056	0,85
1,0922	13,58	1,0477	7,07	1,0037	0,56
1,0902	13,30	1,0457	6,79	1,0019	0,28
1,0883	13,02	1,0438	6,51	1,0000	0,00
1,0863	12,73	1,0418	6,23		

Wünscht man die in dieser Tabelle angegebenen in Prozente der wasserhaltigen Salzsäure zu verwandeln, so darf man sie nur mit 1,329 multipliciren, wodurch man ziemlich genau die in der vorhergehenden Davy'schen angegebenen Ziffern erhält. Will man aus dem Gehalte der wasserfreien Säure den Gehalt des Superoxyduls, welches sich aus der flüssigen Säure erhalten läſst, berechnen, so braucht man nur die Menge der wasserfreien Säure mit 1,29 zu multipliciren.

Uebrigens kann man aus dieser Tabelle die Menge der Säure durch ein sehr einfaches Verfahren ziemlich

genau berechnen, wenn man die Decimalstellen der Zahl, welche das specifische Gewicht der Säure ausdrücken, mit 148, oder wenn man den Gehalt an wasserhaltiger Säure sucht, mit der Zahl 1,97 multiplicirt.

Z. B. das specifische Gewicht der Säure sei 1,141, so ist 0,144 . 148 = 20,86, wofür die Tabelle 20,66 nachweist. — Wenn das specifische Gewicht der Säure 1,096 ist; so ist 1,096 × 148 = 14,2; nach der Tabelle 14,15.

Nach dieser Tabelle kann das salzsaure Gas, welches man aus einem Pfunde wasserfreien Kochsalze erhält, 32¼ Loth Wasser sättigen, welche dabei 19⅘ Loth wasserhaltige Säure geben, so dafs man aus 1 Pfund Kochsalz 1 Pfund 20 Loth rauchende Salzsäure von 1,192 specifischem Gewichte erhält.

Die concentrirte flüssige Säure ist farbenlos, raucht stark, wenn sie in die freie Luft kommt, riecht nach salzsaurem Gase, schmeckt brennend sauer, und zerfrifst Leinenzeug, wirkt aber nicht zerstörend auf die Haut und thierische Substanzen. Sie kocht bei + 60°, und es entweicht dabei salzsaures Gas, so dafs die Flüssigkeit immer weniger salzsäurehaltig wird, während der Siedepunkt sich zugleich erhöht. Sie nimmt dabei, nach Dalton, bis zu 1,094 specifischen Gewichts ab, wo dann ihr Siedepunkt sein Maximum, nämlich + 111° erreicht.

Sie wird sehr häufig in den Künsten und besonders zu chemischen Versuchen benutzt, wo sie den Vortheil gewährt, dafs sie nicht zersetzt wird und leicht verflüchtiget werden kann. Die Sättigungscapacität der Salzsäure beträgt 29,184. Man hat diese Säure bisher noch nicht zerlegen können, daher ist der Sauerstoffgehalt dieser Säure nur eine hypothetische Annahme, welche von der Analogie der Salzsäure mit den sauerstoffhaltigen Säuren veranlafst wird. Nach dieser Hypothese läfst es sich aber berechnen, dafs sie doppelt soviel Sauerstoff, als die Oxyde enthalte, durch welche sie neutralisirt wird, d. h. 29,184 × 2 = 58,368 Sauerstoff gegen 41,632 Radikal.

Höhere Oxydationsstufen der Salzsäure.

Die Salzsäure als Sauerstoffsäure betrachtet, kann sich mit gröſseren Mengen Sauerstoff verbinden. Sie kann in 5 verschiedenen Verhältnissen überoxydirt werden, von welchen die beiden, welche zunächst auf die Säure folgen, alle Kennzeichen einer Säure entbehren, und dagegen die meisten Merkmale der Superoxyde besitzen; von den drei folgenden Stufen haben die erste die Eigenschaften einer unvollkommenen, die zweite und dritte aber die der vollkommenen Säuren.

1. Das Superoxydul der Salzsäure (gewöhnlich oxydirte Salzsäure genannt, ein Name, den sie nicht länger behalten kann, da ihr die Eigenschaften einer Säure ganz abgehen,) wird erhalten, wenn Salzsäure mit einem Metalloxyde gemengt und digerirt wird, welches zuviel Sauerstoff enthält, als daſs es sich mit der Säure zu einem Salze verbinden könnte. Es verbindet sich dann ein Theil der Säure mit dem überflüssigen Sauerstoffe des Oxyds zu Salzsäure-Superoxydul, und der andere Theil der Säure giebt mit dem dadurch gebildeten Metalloxydul ein Metallsalz. Man bedient sich dazu am gewöhnlichsten des Mangan-Superoxyds oder des sogenannten Braunsteins, weil es den meisten Sauerstoff enthält und am wenigsten kostet.

Will man hierbei, um noch mehr Kosten zu sparen, auch zugleich Salzsäure bereiten, so bediene man sich zu der Entwickelung eines Gemenges von 3 Theilen Kochsalz, $\frac{2}{3}$ bis 1 Theil Braunstein und $2\frac{1}{2}$ Theil concentrirte Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Die Mischung geschieht in einer Glasretorte, wie Fig. 1. Tafel II., wenn man das Superoxydul in Gasgestalt bereiten, oder wie Fig. 1. Tafel III., wenn man es in Wasser auffangen will. Beim gelinden Erwärmen der Retorte kommt die Masse bald ins Kochen und entwickelt ein gelbliches, stinkendes Gas. Die Schwefelsäure entbindet dabei die Salzsäure des Kochsalzes, welche mit

einem Theile des Sauerstoffs vom Mangan-Superoxyde die oben angegebene Veränderung erleidet.

Das Superoxydul der Salzsäure ist bei der Mitteltemperatur und beim gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre ein beständiges Gas. Es löst sich im Wasser bis zu etwas mehr, als dem gleichen Volumen des Wassers auf, und muſs daher, wenn man es in Gasgestalt sammeln will, über warmem Wasser oder einer gesättigten Auflösung von Kochsalz in Wasser aufgefangen werden. Es hat eine dunkelgelbe Farbe, wenn es rein von atmosphärischer Luft ist. Sein Geruch ist unbehaglich und erstickend, und sein Geschmack zusammenziehend, aber durchaus nicht sauer. Das specifische Gewicht ist 2,47. Es kann das Athmen nicht unterhalten, sondern tödtet die Thiere, die man hineinbringt, augenblicklich. Mit atmosphärischer Luft verdünnt, kann es eingeathmet werden, erregt aber Schnupfen, und zieht zuweilen ein gewöhnliches Schnupfenfieber mit Kopfschmerz nach sich. In geringerer Menge in der atmosphärischen Luft vermengt, theilt es derselben einen weniger unbehaglichen Geruch mit, ist aber der Gesundheit durchaus nicht nachtheilig, Lungensüchtige etwa ausgenommen, welche es zum Husten reizt.

Das Salzsäure-Superoxydul wird, wenn es mit Wasser in Berührung ist, im feuchten Zustande beim Zutritt des Sonnenlichts sehr schnell in Sauerstoffgas und gewöhnliche Salzsäure zerlegt. Wenn es in Berührung mit Wasser zu einem oder ein Paar Graden über 0° abgekühlt wird, so verdichtet es sich, und schieſst in kleinen, schuppigen, weiſsen, undurchsichtigen Krystallen an, die bei derselben Temperatur in freier Luft allmählig zu zerflieſsen anfangen. Das Salzsäure-Superoxydul unterhält das Verbrennen brennbarer Körper und manche entzünden sich darin von selbst. Wenn man gleiche Theile Wasserstoffgas und Salzsäure-Superoxydul mit einander mengt, und das Gemenge in einer gut verkorkten Flasche eine Zeitlang auf einer warmen Stelle stehen läſst, so verwandelt sich das Wasserstoffgas in Wasser und die Flasche wird, wenn man sie über Wasser öffnet, völlig ausge-

füllt. Stellt man dieses Gemenge ins Dunkle, so geht die Verbindung höchst langsam vor sich; wird es aber unmittelbar von den Sonnenstrahlen berührt, so explodirt es augenblicklich mit einem Knalle. Man steckt zu diesem Behuf die Flasche, worin sich das Gemenge befindet, in ein undurchsichtiges Futteral, bringt dieses dann in die Sonne, und hebt, nach genommenen Vorsichtsmaaſsregeln, den Deckel ab, wo die Explosion sogleich eintritt. Ich habe schon S. 11. angeführt, daſs eigentlich nur der violette Strahl das Gemenge entzündet, und daſs daher die Entzündung nicht vor sich geht, wenn man es in einem rothen, gelben oder grünen Glase verwahrt. Wird das Gemenge mittelst der Flamme eines brennenden Körpers oder durch Elektricität entzündet, so verbrennt es ebenfalls sogleich mit einem Knalle, und in allen diesen Fällen wird wasserhaltiges salzsaures Gas gebildet.

Mit ölbildendem Kohlen-Wasserstoffgas gemengt verdichtet es sich augenblicklich, auch bei Abwesenheit des Lichts, zu einer Art von flüchtigem Oele. Mit gemeinem Kohlen-Wasserstoffgas geht es im Dunkeln, nach Henry's Versuchen, gar keine Verbindung ein, wodurch man die beiden Kohlen-Wasserstoffgase leicht von einander trennen kann. Beim Tageslicht verdichten sie sich nach und nach gegenseitig. Wenn das Kohlen-Wasserstoffgas in Ueberschuſs vorhanden ist, so tritt der Fall ein, daſs theils Kohle niedergeschlagen, theils ölbildendes Gas mit seinem Oele erzeugt wird, weil nur ein Theil des Wasserstoffgases Gelegenheit findet, sich auf Kosten des Superoxyduls zu oxydiren. Phosphor entzündet sich im Salzsäure-Superoxydul und brennt mit einer blendenden Flamme; eben so geschmolzener Schwefel. Ist das Gas über warmem Wasser aufgefangen und hat noch eine Temperatur von + 25° behalten, so entzünden sich darin verschiedene Metalle in fein gepulvertem Zustande, als Arsenik, Antimon, Wismuth, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Eisen und Kupfer, eben so Zinnober und geschwefeltes Antimon. — Die meisten Farben vegetabilischen Ursprungs werden vom Salzsäure-Superoxydul augenblick-

lich und zwar so zerstört, dafs sie nicht wieder hergestellt werden können.

Ich habe erwähnt, dafs das Salzsäure-Superoxydul im Wasser löslich sei; um aber dieses vollständig damit zu sättigen, werden dieselben Vorsichtsmaafsregeln in Hinsicht auf das Ausschliefsen der Luft und die Temperatur des Wassers erfordert, die beim kohlensauren Gase erwähnt worden sind. Umgiebt man die Flasche, worin die Vereinigung des Gases vor sich gehen soll, mit Wasser und Eis, so dafs sie unter + 5° abgekühlt wird, so sättiget sich erst das Wasser mit Gas, und der Ueberschufs des letztern krystallisirt dann in glänzenden, weifsen, etwas ins Gelbliche fallenden Blättchen. Sobald aber die Temperatur erhöht wird, lösen sich diese Krystalle wieder in Gas auf und verschwinden bei + 15° bis 20° gänzlich. Eine gesättigte Auflösung von Salzsäure-Superoxydul in Wasser hat eine gelbliche Farbe und den unangenehmen Geschmack und Geruch des Gases; sie oxydirt alle Metalle und ist das eigenthümliche Auflösungsmittel für Gold und Platin. Das Sonnenlicht entwickelt daraus Sauerstoffgas und bildet theils Salzsäure, theils oxydirte Salzsäure. — Durch Kochen wird das Gas unverändert ausgetrieben.

Ein grofser Theil der von der Zersetzung des Salzsäure-Superoxyduls angeführten Erscheinungen findet nur dann statt, wenn dasselbe mit Wasser in Berührung, oder von beigemengtem Wassergas feucht ist. Man glaubte lange, dafs die Verbindung der Salzsäure mit dem Ueberschusse an Sauerstoffe sehr schwach sei; allein spätere Versuche haben erwiesen, dafs die Salzsäure diesen Sauerstoff nicht fahren läfst, wenn sie nicht mit einem andern Körper wieder zusammen kommt, zu welchem derselbe eine stärkere Verwandtschaft hat. Wenn das Salzsäure-Superoxydul feucht oder sonst mit Wasser in Berührung ist, so tauscht die Salzsäure diesen Sauerstoff gegen Wasser um, und verbindet sich damit zu wasserhaltiger Salzsäure. Ist hingegen das Gas trocken und man bringt einen solchen Körper hinein, dessen Oxyd sich mit der Salz-

Salzsäure chemisch nicht verbinden kann, und durch dessen desoxydirende Wirkung daher freie und ungebundene Salzsäure in wasserfreiem Zustande ausgeschieden werden sollte; so läſst das Superoxydul seinen überschüssigen Sauerstoff nicht fahren, sondern bleibt unzersetzt.

Die meisten brennbaren Körper können im oxydirten Zustande sich mit der Salzsäure verbinden, und daher kann auch das trockene Superoxydul durch sie zerlegt werden. Die Kohle ist bis jetzt der einzige brennbare Körper, dessen Oxyd keine Verbindung mit der Salzsäure eingeht (wir haben gesehen, daſs dieses Oxyd überhaupt mit anderen oxydirten Körpern sich nicht verbindet und alle Charaktere eines Suboxyds besitzt); wenn man daher Salzsäure-Superoxydul in Gasform über glühende Kohle leitet, so wird dasselbe nicht zerlegt, und weder kohlensaures Gas, noch Kohlenoxydgas gebildet. Humphry Davy lieſs zwei Stücken Kohle in diesem Gas bis zum höchsten Grade erhitzen, der mit einem 2000 paarigen elektrischen Trogapparate hervorgebracht werden konnte, und die Hitze, die man sonst zu erzeugen im Stande ist, weit überstieg; allein das Salzsäure-Superoxydul wurde dadurch nicht verändert. Es ist daher bis jetzt unmöglich gewesen, sowohl die Salzsäure in isolirter Gestalt zu erhalten, als das brennbare Radikal aus ihr auszuscheiden, welches wir, nach der Analogie mit anderen Sauerstoffsäuren, in dieser Säure zu vermuthen Anlaſs haben. Die brennbaren Körper, welche eine gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Kohlenstoff haben, besitzen im oxydirten Zustande insgesammt Verwandtschaft zur Salzsäure, welche nach erfolgter Verbindung mit den neugebildeten Oxyden der Zerlegung noch kräftiger, als vorher, widersteht.

Wenn Kalium, Zink, Eisen, oder ein ähnlicher Körper der Einwirkung des Superoxyduls ausgesetzt wird, so verbindet sich der brennbare Körper gewöhnlich unter Feuererscheinung mit dem Sauerstoffe und das neugebildete Oxyd mit der Salzsäure, und es bildet sich ein neutrales Salz, ohne daſs vom Sauerstoffe, vom Oxyde oder

der Salzsäure etwas übrig bliebe. Auf dieselbe Weise wird, wenn man gleiche Maafstheile Superoxydul und Wasserstoffgas mit einander mischt und mittelst eines Lichts oder der Elektricität entzündet, wasserhaltige Salzsäure gebildet, ohne dafs etwas Wasser übrig bliebe, welches nicht in die Zusammensetzung des salzsauren Gases einginge.

Aus allen diesen Umständen ergiebt sich, dafs die Salzsäure, um zum Superoxydul zu werden, stets dieselbe Menge Sauerstoff aufnehme, welche in irgend einem Oxyde enthalten ist, durch welches dieselbe Menge Salzsäure neutralisirt wird; das heifst: dafs 100 Theile Salzsäure 29,184 Theile Sauerstoff aufnehmen, so dafs das Superoxydul aus 77,4 Theilen Salzsäure und 22,6 Theilen Sauerstoff, oder aus 32,23 Theilen Radikal und 67,77 Theilen Sauerstoff besteht, welche, wie ich weiter unten zeigen werde, auf eine gegebene Menge Radikal $1\frac{1}{2}$ mal soviel Sauerstoff ausmachen, als in der Salzsäure enthalten ist.

Was die relativen Volumina der Bestandtheile des Superoxyduls betrifft, so finden wir auf folgende Weise, dafs dasselbe genau zur Hälfte seines Volumens aus Sauerstoff, und zur anderen Hälfte aus Salzsäure in isolirter Gestalt besteht. *a)* Wir haben gesehen, dafs das specifische Gewicht des wasserhaltigen salzsauren Gases 1,278 beträgt, und dafs es dem Volumen nach zur Hälfte aus gasförmigem Wasser besteht, dessen specifisches Gewicht 0,31 ist. Zieht man dieses von 1,278 ab, so bleibt für das andere halbe Volumen, welches Salzsäure ist, 0,968 übrig, welches verdoppelt das Gewicht eines Volumens der reinen isolirten Säure, also $0{,}968 \times 2 = 1{,}936$, giebt. Rechnet man nun dazu $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas $= \frac{1{,}10359}{2} = 0{,}55179$, und nimmt an, dafs die Gase im Augenblicke ihrer Vereinigung sich zu gleichem Volumen mit dem Sauerstoffgase zusammenziehen (was die Erfahrung auch häufig gelehrt hat); so mufs das specifische Gewicht der daraus entstandenen gasförmigen Verbindung $1{,}936 + 0{,}55179 = 2{,}48879$ betragen, welches

sehr nahe mit dem durch Wägung erhaltenen Resultate übereinstimmt, wonach das specifische Gewicht = 2,47 ist. *b)* Da man weiſs, daſs 2 Volumina Wasserstoffgas 1 Volumen Sauerstoffgas aufnehmen, und daſs gleiche Maaſstheile Salzsäure-Superoxydul und Wasserstoffgas sich zu wasserhaltiger Salzsäure verbinden; so ist es klar, daſs der Sauerstoff, welchen das Wasserstoffgas aus dem Salzsäure-Superoxydul aufnahm, der Hälfte seines Volumens gleich sein müsse; auch wird das Gas dabei nicht condensirt, sondern man erhält aus 1 Volumen Superoxydul und 1 Volumen Wasserstoffgas 2 Volumina wasserhaltiges salzsaures Gas.

Berechnet man die Zusammensetzung des Superoxyduls nach diesen Angaben, so findet man dasselbe aus 77,7 Theilen Salzsäure und 22,3 Theilen Sauerstoff zusammengesetzt, was um $\frac{1}{3}$ Prozent von der vorigen Bestimmung abweicht, die ich indessen für jetzt noch als die, der Wahrheit am nächsten kommende ansehe, besonders da die Versuche mit dem Wägen dieser ätzenden Gasarten in den letzten Ziffern leicht unrichtig ausfallen können.

2. Das Superoxyd der Salzsäure wurde im J. 1811 von H. Davy entdeckt, welcher, in Folge einer neuen Hypothese über die Natur der Salzsäure, die ich weiter unten anführen werde, dasselbe Euchlorine nannte, eine Benennung, der ich meinen Beifall, wegen des Grundsatzes, auf welchen sich diese Nomenclatur gründet, durchaus nicht schenken kann.

Dieses Superoxyd ist ebenso, wie das Superoxydul, eine beständige Gasart, und wird erhalten, wenn man oxydirt salzsaures Kali ungefähr mit zweimal soviel, als zu dessen Bedeckung erforderlich ist, von einem Gemenge aus gleichen Maaſstheilen Salzsäure und Wasser übergieſst. Erwärmt man dieses Gemenge sehr gelind im Wasserbade, so entwickelt sich daraus das Superoxyd in Gasgestalt und muſs über Quecksilber aufgefangen werden, weil es vom Wasser eingesogen wird. Es hat eine tiefer dunkelgelbe Farbe als das Superoxydul, und einen unbe-

haglichen stechenden Geruch, wie ein Gemenge von salpetrichter Säure mit Salzsäure-Superoxydul. Davy vergleicht ihn mit dem Geruche des gebrannten Zuckers. Das specifische Gewicht des Gases ist nach Davy's Wägung 2,4, und es ist also wegen seines stärkeren Sauerstoffgehalts leichter als das Superoxydul.

Bei Bereitung des Superoxyds wird auch ein Theil Superoxydul mit entwickelt; letzteres aber bald von dem Quecksilber eingesogen, mit welchem es salzsaures Quecksilberoxydul bildet. Kaltes Wasser saugt das Superoxyd bis zum 8 bis 10 fachen seines Volumens ein, und nimmt davon eine gelbe Farbe und einen scharfen, fast säuerlichen Geschmack an. Wenn das Gas des Superoxyds über salzsaurem Kalke getrocknet und dann ein Streifen stark getrockneten Lakmuspapieres hineingebracht wird, so röthet sich dieses anfangs, bleicht aber dann wieder.

Dieses Gas hat die sonderbare Eigenschaft, dafs es bei einer Erhitzung zwischen + 34° und + 40° mit Feuererscheinung und einem starken Knalle sich entzündet, ohne dafs ein anderer fremder Körper dazu mitzuwirken braucht. Das Gas hat sich dabei nach der Explosion und wenn es bis zu seiner vorigen Temperatur wieder abgekühlt ist, um $\frac{1}{3}$ seines ursprünglichen Volumens ausgedehnt, und besteht nunmehr aus $\frac{2}{3}$ gasförmigem Superoxydul und $\frac{1}{3}$ Sauerstoffgas, so dafs aus 100 Theilen Superoxydgas 120 Theile werden, welche aus 80 Theilen Superoxydul und 40 Theilen Sauerstoffgas bestehen. Man ersieht hieraus, dafs die 40 Maafstheile Sauerstoffgas im Superoxyde zur Hälfte ihres Volumens condensirt waren, woraus wieder folgt, dafs das specifische Gewicht, hiernach berechnet, = 2,417 ist, welches mit Davy's Wägung so genau wie möglich zusammenstimmt. Es verdient hierbei bemerkt zu werden, dafs, wenn die Salzsäure sich mit Sauerstoff zum Superoxydul verbindet, die Verbindung (nach dem oben Angeführten) sich um das ganze Volumen des Sauerstoffgases condensirt, und dafs, wenn nun dieses Superoxydul noch einen solchen Antheil Sauerstoff aufnimmt, die Gase sich auch noch um die

Hälfte des Volumens dieser Sauerstoffmenge zusammenziehen.

Die Leichtigkeit, womit dieses Gas explodirt, macht es nothwendig, äufserst vorsichtig damit umzugehen. Bei Davy, der es zuerst untersuchte, ereignete es sich, dafs das Gas einmal durch blofse Erwärmung mit der Hand explodirte und das Gefäfs gewaltsam zertrümmerte. Es ist in der That eine sehr überraschende Erscheinung, dafs ein Körper, der allem Ansehen nach keine andere Veränderung erleidet, als dafs seine Bestandtheile von einander geschieden werden, mit solcher Heftigkeit und sogar mit dem Phänomene des Feuers zerlegt wird, welches sonst einen ganz entgegengesetzten Procefs, nämlich die chemische Verbindung der Körper, zu begleiten pflegt. Da aufser diesem Falle nur bei der Zerlegung des Wasserstoff-Superoxyds und der beiden Doppelsäuren, welche die salpetrichte Säure mit der Salzsäure und mit der Jodsäure (von welcher weiter unten) bildet, eine etwas erhöhte Temperatur eintritt, sonst aber kein anderer Fall bekannt ist, wo bei einer chemischen Scheidung eine erhöhte Temperatur einträte; so ist man auch im vorliegenden Falle nicht zu der Vermuthung berechtiget, dafs das Feuer von der Ausscheidung des Sauerstoffs herrühre, und dafs dieser mit einer positiven Kraft vom Superoxydul sich losreifsen könne. Wir müssen daher die Erklärung dieses Phänomens in irgend einem anderen Umstande suchen.

Eine später gemachte Erfahrung hat uns gelehrt, dafs sich sowohl einfache als zusammengesetzte Körper in verschiedenen Graden der Innigkeit mit einander vereinigen können, und dafs diefs statt finden könne, sowohl wenn die Körper ihre relativen Verhältnisse beibehalten, als auch, wenn sich diese verändern. Im letzteren Falle kann sich z. B. A mit 2 B in einem niedrigeren, mit einem einzigen B aber in einem höheren Grade von Innigkeit verbinden. Wenn zwei verbundene Körper von einer niedrigeren zu einer höheren Stufe von Innigkeit übergehen, so geschieht diefs mit einer Erhöhung der Temperatur,

die unter günstigen Umständen bis zum Ausbruche von Feuer gesteigert werden kann. Geht eine solche innigere Vereinigung ohne Veränderung der Proportionen der vorher weniger innig verbundenen Körper vor sich, so bricht Feuer aus und die Verbindung nimmt einen veränderten Charakter an, ohne dafs ihr Gewicht verändert, und ohne dafs sie einen wägbaren Stoff aufnimmt oder verliert. Wenn hingegen die verschiedenen Innigkeitsstufen bei ungleichen Verhältnissen der vereinigten Körper eintreten, und z. B. A + B die innigere, A + 2 B aber die weniger innige Verbindung bilden, so mufs beim Uebergange der letztern in die erstere Feuer entstehen, und ein B ausgeschieden werden, während A mit dem andern B eine innigere Verbindung eingeht. Sind nun beide Verbindungen gasförmig, so mufs durch die Ausdehnung der Gase im Augenblicke ihres Glühens eine Explosion entstehen. Wenn nun A Salzsäure (als ein Körper betrachtet, ohne Rücksicht auf den in ihr enthaltenen Sauerstoff) und B Sauerstoff ist, A + B aber das Superoxydul und A + 2 B das Superoxyd bedeutet, so ist die Erklärung gegeben, und man sieht ein, dafs das Feuer und die dadurch verursachte Explosion daher rühre, dafs die Salzsäure mit der Hälfte des Sauerstoffs, den sie aufgenommen hat, um das Superoxyd zu bilden, sich inniger verbindet, und so zu sagen auf dessen Kosten zum Superoxydul verbrennt, während die andere Hälfte in Freiheit gesetzt wird. Wir sehen hieraus, dafs das Feuer nach dieser Ansicht nicht durch einen besonderen Scheidungsakt zwischen dem Sauerstoffe und dem Superoxydule, sondern durch eine eingegangene innigere Vereinigung zwischen der Salzsäure und einem Theile des Sauerstoffs im Superoxyde, hervorgebracht wird *).

---

*) Eine ausführlichere Entwickelung dieses Gegenstandes findet man in den *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*. Bd. 5. S. 326 fg. Ingl. in Gilbert's Annalen der Physik, neue Folge Bd. 20 S. 391 fg., wo die Ursachen der freiwilligen Explosion des Superoxyduls umständlicher untersucht sind.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, daſs die Salzsäure im Superoxyde mit zweimal soviel Sauerstoff, als im Superoxydule verbunden ist, und da das letztere genau diejenige Menge Sauerstoff enthält, welche erfordert wird, um mit einem Metalle die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge Oxyd zu bilden; so muſs das Superoxyd einen Antheil Sauerstoff enthalten, der in einem solchen Falle nicht mit in das Salz eingehen kann, sondern davon getrennt bleiben muſs. Dieser Antheil Sauerstoff arbeitet daher, durch sein Bestreben, sich in der Verbindung zu erhalten, der Zersetzung des Superoxyds entgegen, und das Superoxyd wird deſshalb bei der gewöhnlichen Lufttemperatur von den meisten Metallen nicht zersetzt. Erhitzt man es aber, so verwandelt sich das Superoxyd in Superoxydul, und die Verbindung geht vor sich, während das überschüssige Sauerstoffgas in Freiheit gesetzt wird. Durch dieses Verhalten kann das Superoxyd durch Berührung mit Quecksilber vom Superoxydul gereiniget werden.

Ich habe schon oben erwähnt, daſs die höchsten Oxydationsstufen der Salzsäure die Merkmale der Säuren besitzen, und sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu eigenen Salzen verbinden können. Wir nennen dieselben oxydirte Säuren, und unterscheiden sie in der Benennung dadurch, daſs wir die erste oxydirte salzigte Säure, die zweite oxydirte Salzsäure und die dritte überoxydirte Salzsäure nennen. Alle drei sind in ihren Verwandtschaften zu anderen Oxyden schwächer als die Salzsäure; doch stehen ihre Verwandtschaftsstufen mit ihren verschiedenen Sauerstoffmengen im Verhältniſs; denn die oxydirte Salzsäure ist eine beträchtlich stärkere Säure, als die oxydirte salzigte Säure, und die überoxydirte ist noch stärker als die oxydirte.

3. Oxydirte salzigte Säure. Erst vor nicht langer Zeit fing man an zu vermuthen, daſs die bleichende Flüssigkeit, die man erhält, wenn alkalische Auflösungen Salzsäure-Superoxydul aufnehmen, ein Salz von einer bis dahin unbeachteten Verbindung der Salzsäure mit

Sauerstoffe sei, die mehr Sauerstoff, als das Superoxyd, und weniger als die oxydirte Salzsäure enthalten möchte. In ihrer isolirten Gestalt wurde diese Verbindung im Jahre 1814 vom Grafen Stadion in Wien und von H. Davy in London zu gleicher Zeit entdeckt.

Die oxydirte salzigte Säure bildet für sich eine bei der gewöhnlichen Luftwärme beständige Gasart, von einer weit dunkler gelben Farbe als das Gas des Superoxyds. Man erhält sie, wenn man mit gehöriger Vorsicht oxydirt salzsaures Kali entweder mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit concentrirter Salpetersäure, destillirt. Stadion giebt folgende Vorschrift für die Bereitung: Man erhitze in einer kleinen Glasretorte 50 Gran oxydirt salzsaures Kali bis zum Schmelzen, lasse es sodann erkalten, und übergiefse das Salz darauf mit 180 Gran concentrirter Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht. Das Schmelzen geschieht blofs in der Absicht, um die Berührungspunkte zwischen der Säure und dem Salze zu vermindern und dadurch der Gefahr der Explosion vorzubeugen, die jedesmal vorhanden ist, wenn concentrirte Schwefelsäure auf oxydirt salzsaures Kali wirkt. Die Retorte wird hierauf im Wasserbade bis zwischen + 50° und 60°, aber nicht drüber, erwärmt, weil sonst die Masse sehr leicht explodirt. Dabei entwickelt sich ein dunkelgelbes Gas, welches über Quecksilber aufgefangen wird. Dieses Gas hat einen eigenthümlichen, von dem Geruche des Superoxyduls bestimmt verschiedenen Geruch und bringt die Symptome des Schnupfens und Katarrh's weniger heftig, als dieses, hervor. Im Dunklen kann es aufbewahrt werden, ohne dafs es sich zersetzt, im Sonnenscheine aber wird es mit Erweiterung seines Umfanges zerlegt und in Superoxydul und Sauerstoffgas verwandelt. Beim Erhitzen oder Durchschlagen des elektrischen Funkens geschieht diese Zersetzung augenblicklich, mit Erscheinung von Feuer und einer gewaltsamen Explosion.

Beim Aufsammeln der Produkte findet man, dafs 100 Theile oxydirte salzigte Säure in Gasgestalt 100 Th.

Sauerstoffgas und 66⅔ Theile gasförmiges Superoxydul geben, wobei also das Volumen des Gases um ⅔ seines ursprünglichen Umfanges erweitert wird. — Das specifische Gewicht dieses Gases beträgt 2,7. 100 Theile desselben verbrennen 266⅔ Theile Wasserstoffgas und es wird dabei Wasser und wasserhaltige Salzsäure gebildet. In Berührung mit Schwefel und Phosphor bringt es heftige und gefährliche Explosionen hervor. Auf regulinische Metalle wirkt es wenig. Lakmuspapier wird davon gebleicht, ohne erst roth zu werden.

Das Gas der oxydirt salzigten Säure wird vom Wasser leicht und bis zum 7fachen Volumen des letztern eingesaugt. Die gesättigte Auflösung hat eine hochgelbe Farbe, einen scharfen, weder säuerlichen, noch alkalischen Geschmack, und den eigenthümlichen Geruch des Gases. In der Luft stößt sie Dämpfe aus, welche das Lakmuspapier bleichen, ohne es zu röthen. Ein einziger Tropfen davon ist hinreichend, eine große Menge Lakmustinktur gelb zu färben; setzt man dann mehr Lakmustinktur zu, so wird die Flüssigkeit roth, allein diese rothe Farbe wird durch Alkali nicht wieder in Blau verwandelt.

Mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt die flüssige oxydirt salzigte Säure einen schwachen Niederschlag, der nach einer Weile zunimmt. Durch Zutritt des Lichts wird sie so zerlegt, daß Superoxydul und oxydirte Salzsäure gebildet wird, wobei die Flüssigkeit ihre Farbe verliert und den Geruch des Superoxyduls annimmt. Im Sonnenscheine geschieht diese Veränderung binnen wenigen Stunden, am bloßen Tagelichte dauert es länger, und im Finstern geht gar keine Veränderung vor sich. Wenn man die durch Einwirkung des Lichts zerlegte Flüssigkeit abdunstet, so verflüchtiget sich das Superoxydul mit dem Wasser, und es bleibt zuletzt eine Lösung der reinen oxydirten Salzsäure zurück.

Die oxydirt salzigte Säure giebt mit Alkalien, Erden und verschiedenen Metalloxyden eigene Salze; diese können aber nicht durch unmittelbare Vereinigung mit der

Säure erhalten werden, weil diese sonst, wie die salpetrichte Säure, gröſstentheils zerlegt wird und man dann salzsaure und oxydirt salzsaure Salze erhält. Am besten gewinnt man sie, wenn man das Superoxydul in einer Auflösung von Kali oder in einem Gemenge von Kalk und Wasser auffängt. Im ersteren Falle wird oxydirt salzigtsaures Kali gebildet, welches in der Lösung zurückbleibt, während das oxydirt salzsaure Kali sich meistens durch Krystallisation absondert; im letztern Falle aber wird fast gar kein oxydirt salzsaures Salz gebildet.

Die Verbindungen der oxydirt salzigten Säure zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, daſs sie die Pflanzenfarben bleichen und zerstören, und zwar selbst dann, wenn das Kali in ihnen vorherrscht; auch besitzen sie überdieſs einen eigenen, von dem Geschmacke der Säure herrührenden Geschmack, ganz analog mit dem Geschmacke der schweflichtsauren, phosphorichtsauren und salpetrichtsauren Salze. Man glaubte anfangs, daſs diese Eigenschaften von der Verbindung des Superoxyduls mit den Alkalien und Erden herrühre; allein ein Beweis gegen diese Meinung ist, daſs, wenn man eine Lauge von Aetzkali mit salzsaurem Kali sättiget, und das Superoxydul hineinleitet, die bleichende Flüssigkeit während des fortdauernden Niederschlags von salzsaurem Kali gebildet wird, zum Beweis, daſs der Sauerstoff des Superoxyduls einen Theil der Salzsäure fahren läſst, um einen anderen Theil derselben höher zu oxydiren.

Die Sättigungscapacität der oxydirt salzigten Säure ist 13,5, und sie enthält 6mal soviel Sauerstoff, als die Basis, durch welche sie neutralisirt wird.

4. Oxydirte Salzsäure. Wenn das Superoxydul der Salzsäure von einer gesättigten alkalischen Auflösung eingesogen wird, so wird es auf die so eben angeführte Weise zersetzt, der überschüssige Sauerstoff des Superoxyduls bildet mit einem Theile der Salzsäure oxydirte Salzsäure, mit einem anderen Theile derselben oxydirt salzigte Säure, der gröſste Theil der Salzsäure aber verbindet sich in Gestalt der gewöhnlichen Salzsäure mit dem Alkali zu einem salzsauren Salze. Diese Erscheinung

wurde von Berthollet entdeckt, welcher auch die Erklärung davon gab, die man bis jetzt noch für die richtige hält. Indessen waren die oxydirt salzsauren Salze schon lange vorher bekannt, ehe man ihren Unterschied von den oxydirt salzigtsauren kennen lernte, und ehe man die oxydirte Salzsäure im ungebundenen Zustande, oder wenigsten aufser Verbindung mit einem anderen Körper, als Wasser, darzustellen vermochte. Chenevix versuchte das oxydirt salzsaure Kali durch concentrirte Schwefelsäure zu zerlegen, und erhielt dabei jedesmal ein Gemenge der vorerwähnten gasförmigen niedrigeren Oxydationsstufen, und vermuthlich meist oxydirt salzigte Säure, an deren näheren Untersuchung er jedoch dadurch verhindert wurde, dafs in den meisten seiner Versuche die Masse bei + 70° mit einem blitzähnlichen Scheine explodirte und den Apparat zertrümmerte. Späterhin entdeckte Gay-Lussac, dafs diese Säure unzerlegt erhalten werden könne, wenn oxydirt salzsaure Baryterde in Wasser aufgelöst und die Baryterde aus dieser Lösung genau mit der dazu erforderlichen Quantität Schwefelsäure niedergeschlagen, nachher aber das Liquidum filtrirt und durch vorsichtiges Abdampfen concentrirt wird. Man erhält dadurch eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, von scharfem und rein saurem Geschmack, welche das Lakmuspapier röthet, ohne es zu bleichen, die Farbe des in Schwefelsäure aufgelösten Indigs nicht verändert, vom Sonnenlicht gar nicht, oder doch höchst langsam zerlegt und durch den Zutritt der Luft nicht verändert wird. Bei vorsichtiger Erhitzung im Destillationsgefäfse kann sie zum Theil ohne Zersetzung überdestillirt werden, obgleich ein grofser Theil davon in Sauerstoffgas und oxydirt salzigte Säure umgewandelt wird. Diese Säure wird zerlegt und verliert einen Theil ihres Sauerstoffs durch Zumischung von Salzsäure, welche sich auf ihre Kosten mit Superoxydul verwandelt, eben so durch Vermischung mit schweflichter und phosphorichter Säure, mit Schwefel- und Phosphor-Wasserstoffgas, und mit m. a. brennbaren Körpern.

H. Davy giebt an, dafs die durch Schwefelsäure aus dem Barytsalze abgeschiedene oxydirte Salzsäure immer Schwefelsäure chemisch gebunden enthält, welche davon nicht anders, als durch Sättigung beider Säuren durch Baryterde, getrennt werden kann. Er behauptet, dafs die oxydirte Salzsäure noch nicht in unverbundenem Zustande erhalten worden ist.

Die Zusammensetzung der oxydirten Salzsäure ist leicht auszumitteln. Wenn oxydirt salzsaures Kali gebrannt wird, entweichen 39,15 Prozent seines Gewichts an Sauerstoffgas, und das zurückbleibende Salz ist völlig neutral. Das Gewicht des verflüchtigten Sauerstoffs beträgt genau das sechsfache des Sauerstoffs, welchen die im Salze enthaltene Menge Salzsäure aufnehmen würde, um zum Superoxydul zu werden, oder 6mal soviel als das im Salze befindliche Kali Sauerstoff enthält. Diefs giebt 1 Volumen gasförmiges Superoxydul gegen $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist 10,64, und sie enthält, vom Radikal angerechnet, 8 Mal, von der Salzsäure angerechnet aber 6 Mal, und vom Superoxydul angerechnet 5 Mal diese Menge Sauerstoff.

5. Ueberoxydirte Salzsäure. Den beschriebenen Verbindungen hat Graf Stadion noch eine andere hinzugefügt, welche eine noch gröfsere Menge Sauerstoff, als die oxydirte Salzsäure, enthält.

Sie bildet sich bei Bereitung der oxydirt salzigten Säure durch Destillation des oxydirt salzsauren Kali's mit Schwefelsäure. Der Sauerstoff, welchen die oxydirte Salzsäure bei ihrer Verwandlung in oxydirt salzigte Säure abgiebt, oxydirt einen andern Theil jener Säure noch höher, und bildet ein Salz, auf welches die Schwefelsäure eine weit geringere zersetzende Kraft ausübt, als auf das eingelegte Salz, und welches daher, mit dem während der Destillation gebildet werdenden sauren schwefelsauren Kali vermengt, unzerlegt zurückbleibt. Stadion giebt die Vorschrift, dafs man auf jeden Gran des oxydirt salzsauren Kali's 3 bis 4 Gran einer völlig concentrirten Schwefelsäure anwenden, und nachdem die Säure auf das Salz aufgegossen worden und die heftigste Wir-

kung vorüber ist, das Gemenge solange gelind erwärmt werden solle, bis es die von der oxydirt salzigten Säure herrührende gelbe Farbe verloren hat. Die erkaltete Salzmasse wird darauf mit kochendem Wasser aufgelöst und dem Krystallisiren überlassen. Dabei schiefst zuerst die Verbindung der neuen Säure mit Kali an, und in der Mutterlauge bleibt saures schwefelsaures Kali zurück. Jene mufs noch einigemale umkrystallisirt werden, um sie von allem anhängenden sauren schwefelsauren Kali zu befreien. Mischt man dieses Salz mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt es langsam im Destillationsapparat bis zu ungefähr + 138°, so geht eine farbenlose Flüssigkeit über, welches diese Säure ist, jedoch mit Schwefelsäure verunreiniget, wovon man sie durch Zusatz von etwas Barytwasser und Umdestilliren befreien kann.

Man kann auch diese Säure erhalten, wenn man concentrirte flüssige oxydirt salzigte Säure der zerlegenden Wirkung der elektrischen Säule aussetzt und sich Platindräthe zum Ausladen bedient. Die Zerlegung geht anfangs langsam von statten, endlich aber wird die Flüssigkeit farbenlos und kann durch Abdampfen concentrirt werden, wodurch die überoxydirte Säure hergestellt wird. Man erkennt sie vorzüglich daran, dafs das Salz, welches sie mit Kali bildet, schwerer löslich ist, als das von der oxydirten Salzsäure. Die übrigen Eigenschaften dieser Säure sind zur Zeit noch nicht untersucht.

Unsrer chemischen Nomenclatur fehlte es bisher noch an einer Benennung für dieselbe, und ich habe daher, um nicht neue Namen zu machen, die vorher angenommenen Benennungen etwas anders gebrauchen müssen, so dafs der Name, oxydirte Salzsäure, womit man vorher das Superoxydul belegte, nunmehr das bezeichnet, was wir früher überoxydirte Salzsäure nannten, welchen letztern Namen ich dem höchsten Grade der Oxydation der Salzsäure beilegen zu müssen geglaubt habe.

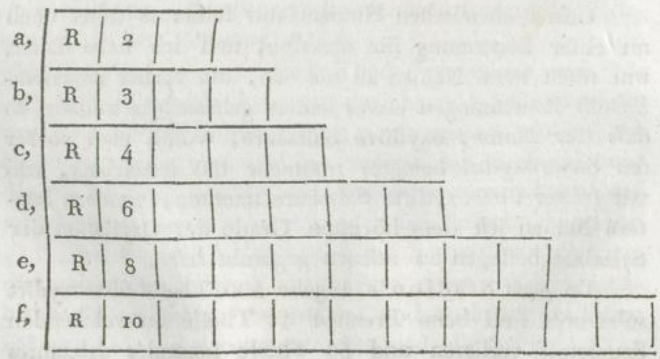
Da nach Stadion's Angabe 100 Theile überoxydirt salzsaures Kali beim Brennen 44 Theile entweichenden Sauerstoff verlieren und 56 Theile neutrales salzsaures

Kali zurücklassen; so ist in der überoxydirten Salzsäure die gemeine Salzsäure mit 7mal soviel Sauerstoff verbunden, als sie im Superoxydul, und als jedes Oxyd aufnimmt, welches mit ihr ein neutrales Salz bilden kann. Stadion berechnet indessen den Sauerstoffgehalt höher, so dafs nach seiner Rechnung die Salzsäure darin mit 8mal soviel Sauerstoff, als sie im Superoxydul aufnimmt, verbunden sein soll, und er nimmt hiernach an, dafs das überoxydirt salzsaure Kali 46,2 Prozent Sauerstoff fahren lasse, und nur 54 Prozent salzsaures Kali zurücklasse. Beiderlei Zusammensetzungen haben Wahrscheinlichkeit für sich; welche aber die richtigere sei, kann nur durch neue Untersuchungen bestimmt werden.

Die Verbindungen des hypothetischen Radikals der Salzsäure mit Sauerstoff sind also, nach Gewichtstheilen gerechnet, auf folgende Art zusammengesetzt:

	Rad.	Sauerst.	Rad.	Sauers.	Salzs.	Sauers.	Salze.	Sauer.
Salzsäure	41,63	58,37	100,00	140,20				
Superoxydul	32,23	67,77	100,00	210,30	77,410	22,59	100,00	29,18
Superoxyd	26,29	73,71	100,00	280,40	63,14	36,86	100,00	58,37
Oxyd. salzigte S.	19,21	80,79	100,00	420,60	46,14	53,86	100,00	116,73
Oxydirte Salzs.	15,13	84,87	100,00	560,80	36,35	63,65	100,00	175,10
Ueberoxyd. Salzs. (n. Stad. Annah.	12,48	87,52	100,00	701,00	29,99	70,01	100,00	233,47)

Folgendes Schema (in welchem die mit R bezeichneten Vierecke wieder das Volumen des Radikals, die leeren aber die Volumina des Sauerstoffs andeuten) stellen die Bestandtheile der Salzsäure und ihrer Oxyde bildlich dar



a, Salzsäure; b, Salzsäure - Superoxydul; c, Salzsäure-Superoxyd; d, oxydirt salzigte Säure; e, oxydirte Salzsäure; f, überoxydirte Salzsäure.

Neue Erklärungsart der Natur der Salzsäure und ihrer Oxyde.

Die Erscheinungen, welche die Salzsäure hervorbringt, besonders der Umstand, dafs das Salzsäure-Superoxydul nicht durch Kohle zersetzt werden kann, haben Anlafs zu einer, von der hier vorgetragenen, abweichenden Ansicht gegeben, welche bei den einsichtsvollsten Chemikern unsres Zeitalters Beifall gefunden hat.

Gay-Lussac und Thénard, denen wir eine, mit ungewöhnlichem Scharfsinne durchgeführte Entwickelung mehrerer, bis dahin weniger bekannten chemischen Eigenschaften der Salzsäure und ihres Superoxyduls verdanken, zeigten, dafs diese Erscheinungen auch auf eine andere Weise erklärt werden könnten, wenn man nämlich das Superoxydul als einen einfachen Körper, das gemeine salzsaure Gas aber als eine Verbindung dieses einfachen Körpers mit Wasserstoff betrachtete, statt dafs man nach der alten Theorie diese als eine Verbindung der Salzsäure mit Wasser ansieht. Beide Chemiker fanden indessen bei der Vergleichung zwischen beiden Erklärungsarten, dafs die ältere Vorzüge vor der neuen besitze.

Davy, welcher gefunden hatte, dafs das Superoxydul, selbst bei der höchsten Temperatur, die er hervorzubringen vermochte, von der Kohle nicht zerlegt werde, folgerte daraus, dafs es keinen Sauerstoff enthalte, sondern ein einfacher Körper sein müsse. Er fand ferner, dafs, wenn er bei Glühhitze das Superoxydul von einem oxydirten Körper, z. B. Bleioxyd, verschlucken liefse, dabei eine Quantität Sauerstoffgas, welche immer der im Oxyde enthaltenen gleich sei, entwickelt und zugleich salzsaures Blei gebildet werde. Davy kannte aber damals die Lehre von den bestimmten Proportionen noch

nicht, deren Resultate erst nachher allgemeiner bekannt zu werden anfingen, und konnte daher nicht wissen, dafs dieser Lehre zufolge, der Sauerstoff, welchen wir angenommen haben und den die Salzsäure, bei der Vereinigung mit Bleioxyd, vom Superoxydul fahren läfst, dem, in dem aufgenommenen Bleioxyde enthaltenen Sauerstoffe der Quantität nach gleich sein müsse. Er erklärte daher diese Erscheinung so, dafs der frei werdende Sauerstoff vom Bleioxyd herkomme, und dafs das metallische Blei zu dem einfachen Körper eine stärkere Verwandtschaft besitze, daher der letztere, wenn er mit dem Bleioxyde in Berührung komme, den Sauerstoff daraus vertreibe. Er nannte diesen einfachen Körper Chlorine, (von dem griechischen Worte χλωρος, blafsgrün, gelblichgrün), welches man nachher, der Kürze wegen, mit Chlor vertauscht hat.

Wenn man salzsaures Gas über Bleioxyd leitet, und die Säure, um sich mit dem Bleioxyd zu verbinden, ihr Wasser fahren läfst, so geht, nach der neuen Lehre, nach welcher die Salzsäure eine Verbindung des Chlors mit Wasserstoff (Chlorwasserstoff) ist, ganz eine ähnliche Veränderung vor, als wenn man Schwefelwasserstoff über Bleioxyd leitet (wo der Wasserstoff das Blei reducirt und Wasser bildet, während der Schwefel sich mit dem Metalle verbindet,) und das salzsaure Bleioxyd, (wiewohl es dem Geschmacke und übrigen Kennzeichen nach, anderen Bleioxydsalzen, z. B. dem salpetersauren, oder ameisensauren Bleioxyde, sehr ähnlich ist,) besteht dieser Theorie nach, analog dem Schwefelbleie, aus einer, keinen Sauerstoff enthaltenden, Verbindung des Chlors mit metallischem Blei.

Folgendes Schema zeigt, wie man sich nach der neuen Theorie die Zusammensetzungen der Säuren und Superoxyde der Salzsäure vorzustellen hat, wenn das Superoxydul als einfacher Körper betrachtet wird. R bedeutet der Chlor, der hier, wie der Stickstoff in dem oben gegebenen Schema für die Salpetersäure, zu zwei Maafstheilen in seine Verbindungen eingeht.

Chlor-

Chloroxyd,	R	R	1						
Chlorichte S.	R	R	3						
Chlor-Säure,	R	R	5						
oxyd. Chlor-Säure,	R	R	7						

Bei einer genaueren Prüfung dieser neuen Erklärungsweise hat man einerseits gefunden, dafs, mit Ausnahme der nicht gelungenen Zerlegung des Superoxyduls durch glühende Kohle, nicht eine einzige Erscheinung zur Verwerfung der älteren Theorie Anlafs giebt, dafs aber andrerseits die neue auch nicht anders widerlegt werden kann, als durch die noch nicht bewirkte Reduktion der Salzsäure und ihres Superoxyduls auf niedrigere Oxydationsstufen oder auf ihr brennbares Radikal selbst. Wenn man aber beiderlei Erklärungen in Bezug auf die übrige chemische Theorie mit einander in Vergleichung stellt, so findet man, dafs sie die Erscheinungen auf eine gleich wahrscheinliche Weise erklären, so dafs es ganz gleich sein kann, welcher von den beiden man vorzugsweise folgt, nur mufs man sich immer der nämlichen bedienen. Ich habe hier vorzugsweise die Salzsäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet, theils weil ich lange der Meinung war, dafs diese Ansicht entschiedene Vorzüge hätte, theils weil diese Erklärungsart vom ersten Anfange dieses Lehrbuchs an darin angewandt war, und so zu sagen, zu dieser ganzen systematischen Aufstellung gehörte.

Das Entstehen der Chlorsäure, wenn Chlor mit einer Base, z. B. Kali, in Berührung kommt, wird folgendermafsen erklärt. Der Chlor strebt sich mit einem Antheil des metallischen Radikals, d. h. des Kaliums, zu verbinden, treibt daher den Sauerstoff davon aus, der sich mit einem andern Antheil Chlor, zu chlorichter oder zu Chlorsäure verbindet, welche wiederum mit noch unzerlegtem Kali zu chlorsaurem Kali in Verbindung tritt. Das näm-

liche ist auch mit dem Schwefel der Fall, wie wir im 2ten Theil beim Schwefelkalium sehen werden. Wenn man Schwefel mit Kali zusammenschmelzt, so werden $\frac{3}{4}$ des Kali's zu Schwefelkalium reduzirt, indem ein Theil des Schwefels mit deren Sauerstoff Schwefelsäure bildet, die sich mit dem rückständigen Viertel zu schwefelsaurem Kali vereinigt. Wenn eine Auflösung von Chlor in Wasser den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so zerlegt der Chlor das Wasser, mit dessen Wasserstoff er sich verbindet. Da aber keine Basis gegenwärtig ist, welche die Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoffe erhöhen kann, so wird der Sauerstoff in Freiheit gesetzt und entweicht.

Nach der neuen Lehre giebt es keine salzsauren Salze, weil die Salzsäure, dieser neuen Lehre zufolge, eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff ist, und wenn sie sich mit anderen Oxyden, z. B. mit Kali, Natron, Baryterde u. a. m. verbindet, so wird das Alkali oder die Erde zerlegt und durch den Wasserstoff der Salzsäure zu Metall reduzirt, welches sich mit dem Chlor verbindet. Daher ist das salzsaure Natron oder Kochsalz nicht eine Verbindung einer oxydirten Salzbasis mit einer Sauerstoffsäure, sondern es ist Chlor-Natrium, dem Phosphor- und Schwefel-Natrium analog.

Einige Anhänger der neuen Theorie nehmen salzsaure, d. h. chlor-wasserstoffsaure Salze an, indem sie glauben, dafs das Kochsalz in fester Gestalt zwar kein Salz sei, dafs aber, bei dessen Auflösung im Wasser, dieses zerlegt, das Natrium auf dessen Kosten zum Natron oxydirt, und der Chlor mit dem Wasserstoffe des Wassers in Salzsäure verwandelt werde. Man sieht aber leicht ein, dafs diese Erklärung nicht richtig sein könne, weil in diesem Fall, wenn das Wasser von dem festen Kochsalze chemisch gebunden werden sollte, Wärme entwickelt werden müfste, wie bei allen anderen ähnlichen Prozessen. Statt dessen aber entsteht, beim Uebergiefsen des Kochsalzes mit Wasser, Kälte, auf dieselbe Weise, wie wenn Salpeter u. m. a. mit Wasser übergossen werden, woraus sich ergiebt, dafs dabei nur eine ganz gewöhnliche

Auflösung eines festen Körpers im Wasser vor sich gehe.

Mehrere mit dem Chlor analoge Körper sind in den späteren Zeiten entdeckt, und stellen Wasserstoffsäuren dar, deren Natur nur durch eine mit dieser vollkommen analogen Ansicht erklärt werden kann, und durch welche die Einfachheit des Chlors bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Ich verweise den Leser daher auf diese unten zu beschreibenden Wasserstoffsäuren.

Die Salzsäure kann sich mit den Oxyden mehrerer brennbaren Körper, von welchen wir bereits gesprochen haben, vereinigen, und bringt mit ihnen höchst merkwürdige Körper hervor, unter welchen die meisten vom Wasser zerlegt werden.

1. Verbindungen der Salzsäure mit den Oxyden des Schwefels.

Wenn ein Strom gasförmiges Salzsäure-Superoxydul durch trockene Schwefelblumen geleitet wird, so wird das Gas, wiewohl langsam, davon eingesogen, und schmilzt damit zu einer tropfbaren Flüssigkeit, die, sobald sie nichts vom Superoxydul mehr aufnimmt, eine grünlichgelbe Farbe hat, die aber beim Durchsehen roth ist. Sie ist schwerflüssig, flüchtig und kann bei $+ 93\frac{1}{2}°$ überdestillirt werden, wobei sie unverändert wieder condensirt wird. Ihr specifisches Gewicht ist 1,699. In der Luft raucht sie und stöſst einen übelriechenden Dampf aus. Dieses Liquidum ist eine Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit der niedrigsten Säure des Schwefels. Der Schwefel wird dabei auf Kosten des Sauerstoffs im Superoxydul in diese Säure verwandelt, welche sich mit der wasserfreien Säure verbindet.

Dieselbe Verbindung läſst sich herstellen, wenn man ein Gemenge von Schwefel mit salzsaurem Quecksilberoxyd oder wasserfreiem salzsauren Zinnoxyd destillirt.

100 Theile Schwefel nehmen 222 Theile Superoxydul auf, worin sich 50 Theile überschüssiger Sauerstoff befinden, so dafs in dieser Säure, wie wir vorher gesehen haben, der Schwefel mit halb soviel Sauerstoff, als in der schwefelichten Säure, verbunden ist.

Vermischt man diese Doppelsäure mit Wasser, so sinkt sie zu Boden; beim Umschütteln des Gemenges aber wird dasselbe so zerlegt, dafs die Salzsäure, welche eine stärkere Verwandtschaft zum Wasser, als zu der niedrigsten Säure des Schwefels, besitzt, das letztere fahren läfst und sich in wasserhaltige Säure verwandelt. Die niedrigste Schwefelsäure wird dabei zugleich mit zerlegt, indem die eine Hälfte ihres Schwefels sich mit der ganzen Sauerstoffmenge in schweflichte Säure umwandelt, die sich in Wasser auflöst, die andere Hälfte des Schwefels aber sich niederschlägt.

Wenn die in Rede stehende Doppelsäure mit einer neuen Quantität Schwefel digerirt wird, so löst es diesen auf, und man hat gefunden, dafs dieselbe genau noch einmal soviel Schwefel auflösen kann, als sie vorher enthielt. Man kann zu demselben Resultate gelangen, wenn man die Doppelsäure einer schwachen, aber lange fortgesetzten Digestionswärme aussetzt, wobei Salzsäure-Superoxydul gebildet wird und ein mehr Schwefel enthaltendes Liquidum zurückbleibt. Man bekommt es in diesem Falle oft krystallisirt, besonders wenn die Abdampfung hinreichend langsam und in trockener Luft geschieht. Die Verbindung ist das salzsaure Schwefeloxyd. 100 Theile Schwefel sind darin mit 111 Theilen Superoxydul verbunden, deren überschüssiger Sauerstoff 25 Theile, und folglich die Hälfte des Sauerstoffs ausmacht, mit welchem der Schwefel in der Doppelsäure vereiniget war; diefs beträgt $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffgehalts der schweflichten Säure, und $\frac{1}{6}$ des Sauerstoffgehalts der Schwefelsäure.

Das salzsaure Schwefeloxyd wird vom Wasser eben so wie das Oxyd zerlegt, nur mit dem Unterschiede, dafs es mehr Schwefel absetzt.

Diese Verbindungen bestehen nach der neuen Ansicht

aus Chlor und Schwefel, und können Chlorschwefel im Maximum und im Minimum von Chorgehalt genannt werden. Wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht werden, wird dieses zerlegt, ein Theil des Schwefels verbindet sich mit dem Sauerstoffe desselben und entbindet eine Menge Wasserstoff, die hinreichend ist, den Chlor zu Chlor-Wasserstoffsäure (Salzsäure) zu sättigen. Ein anderer Theil des Schwefels wird ausgeschieden.

2. Salzsäure mit den Säuren und Oxyden des Phosphors.

Wenn man in einem Glasrecipienten von 40 bis 50 Cubikzoll Rauminhalt 4 Gran Phosphor bringt, die Luft auspumpt, und dann über salzsaurem Kalke getrocknetes gasförmiges Salzsäure-Superoxydul hineinläfst, so entzündet sich der Phosphor und brennt mit Funkensprühen und einem dicken weifsen Rauche, der sich an den Wänden des Glases in Gestalt einer weifsen Masse verdichtet. Ein Gran Phosphor nimmt dabei ungefähr 9 Cubikzoll des Gases auf. Die neue Verbindung besteht aus Salzsäure und Phosphorsäure, beide in wasserfreiem Zustande. Sie ist schneeweifs, flüchtiger als Wasser, läfst sich in verdeckten Gefäfsen schmelzen und krystallisirt beim Erstarren. Setzt man eine geringe Menge Wasser zu, so verbinden sich die Säuren damit unter starker Wärmeentwickelung, verwandeln sich in wasserhaltige Säuren und scheiden sich von einander, indem die Salzsäure entweicht, die Phosphorsäure aber zurückbleibt. Setzt man mehr Wasser zu, so bleibt zwar die Salzsäure in der Flüssigkeit zurück, kann aber durch Abdampfung ausgeschieden werden. Bringt man stark getrocknetes Lakmuspapier in die gasförmige Doppelsäure, so wird es stark davon geröthet. Diese Doppelsäure ist so zusammengesetzt, dafs die Salzsäure doppelt soviel Sauerstoff, als die Phosphorsäure enthält. Sie besteht aus 65,75 Salzsäure und 34,25 Theilen Phosphorsäure, oder 100 Theile Salzsäure verbinden sich mit 52,09 Theilen Phosphorsäure.

Mit der phosphorichten Säure kann sich die Salzsäure verbinden, wenn man bei dem so eben beschriebenen Versuche 10 bis 12 Gran Phosphor auf 40 bis 50 Cubikzoll Salzsäure-Superoxydul nimmt. Man erhält dann, aufser einer geringen Menge Sublimat, eine flüssige Verbindung, die man von dem überflüssigen Phosphor abdestilliren mufs. Am bequemsten erhält man diese Verbindung, wenn man salzsaures Quecksilberoxydul (Calomel) in kleinen Stückchen in eine Glasröhre einlegt, darin erhitzt, und sodann Dämpfe von Phosphor durchstreichen läfst. Diefs geht am besten, wenn man die Röhre an dem einen Ende zubläst, und den Phosphor da hineinlegt, dann aber erst das Quecksilbersalz hineinbringt. Man neigt die Röhre so, dafs der Phosphor nach unten kommt, feuert sodann ringsum mit Kohlen, jedoch so schwach, dafs das Quecksilbersalz sich nicht verflüchtiget, und wenn dieses endlich gehörig erhitzt ist, erwärmt man auch den Phosphor, so dafs er nach und nach durch die Röhre destillirt, deren offenes Ende niederwärts gebogen und mittelst eines Korkes luftdicht in eine kleine Vorlage von Glas geführt ist, die mit Wasser oder Eis abgekühlt wird. Dabei sammlet sich in der Vorlage eine farbenlose Flüssigkeit, die zuweilen mit etwas Phosphor und Quecksilber gemengt ist, wovon sie aber durch Umdestilliren bei gelinder Hitze leicht gereiniget werden kann. In der Röhre bleibt eine dunkel zinnoberrothe Masse zurück, die noch nicht genau untersucht ist, jedoch ein Phosphorquecksilber zu sein scheint, das mit ein wenig salzsaurem Quecksilberoxydul mechanisch gemengt ist.

Die umdestillirte Doppelsäure ist wasserhell, leichtflüssig, wie Aether, stöfst in der Luft einen dicken Rauch aus und hinterläfst im Glase eine weifse, salzähnliche Kruste. Sie hat einen eigenen, unangenehmen, stechenden Geruch, der anders als bei der Salzsäure ist. Ihr specifisches Gewicht ist = 1,45. Sie röthet das stark getrocknete Lakmuspapier nicht, wohl aber das nicht gut getrocknete. Die Dämpfe dieser Säure können sich an der Flamme eines Lichts entzünden und brennen.

Ich habe schon bei der phosphorichten Säure davon gesprochen, wie sie durch das Wasser zerlegt und wie die phosphorichte Säure daraus abgeschieden wird. Leitet man einen Strom von Salzsäure-Superoxydul hindurch, so wird dasselbe verschluckt, die Masse erstarrt und verwandelt sich in die vorher beschriebene Verbindung der Salzsäure mit Phosphorsäure. Läſst man Ammoniakgas mit der rauchenden flüssigen Doppelsäure in Berührung kommen, so wird dieselbe zerlegt, Phosphor ausgeschieden, und ein Doppelsalz von wasserfreiem phosphorsauren und salzsauren Ammoniak gebildet, von dessen ausgezeichneten Eigenschaften bei den Ammoniaksalzen die Rede sein wird.

Diese Doppelsäure besteht aus 59,76 Theilen Salzsäure und 40,24 Theilen phosphorichter Säure. Wenn dieselbe mit noch mehr Phosphor digerirt wird, so wird er aufgelöst, und es entsteht eine andere, bis jetzt noch wenig untersuchte Verbindung, welche aus Salzsäure und entweder Phosphoroxyd, oder unterphosphorichter Säure *(Acide hypophosphoreux)* besteht. Durch Zusatz von Wasser wird sie in wasserhaltige phosphorichte Säure und Phosphor zerlegt, welcher letztere sich in reducirter Gestalt absetzt.

Nach der neuen Ansicht giebt der Phosphor mit dem Chlor Verbindungen, die mit den drei Säuerungsstufen des Phosphors proportional sind. Wenn diese Verbindungen mit Wasser in Berührung kommen, so zerlegen sie dieses. Der Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoffe zu Salzsäure, und der Sauerstoff bringt mit dem Phosphor Phosphorsäure oder phosphorichte Säure hervor. Wenn die Verbindung noch mehr Phosphor enthält, so entsteht nicht unterphosphorichte Säure, sondern nur phosphorichte Säure und der überschüssige Phosphor scheidet sich aus.

3. Salzsäure und Kohlensäure.

Wir haben gesehen, daſs das Salzsäure-Superoxydul bei keinem bekannten Feuersgrade von der Kohle zerlegt

oder gebunden werden könne, wodurch sich die Kohle von allen anderen, bis jetzt mit dem Superoxydul versuchten, brennbaren Körpern unterscheidet. Die Ursache davon scheint darin zu liegen, daſs das Kohlenoxyd, welches alle Merkmale eines Suboxyds besitzt, mit anderen oxydirten Körpern, und also mit der Salzsäure, sich nicht verbinden kann; ferner darin, daſs die Kohlensäure mit der Salzsäure sich nicht in einem solchen Verhältnisse zu vereinigen vermag, daſs der Sauerstoff der letztern doppelt soviel als in der erstern beträgt, d. h. in dem Verhältnisse, in welchem sich die Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs im Superoxydule bilden würde.

Wenn aber Kohlenoxydgas mit einem gleichen Volumen gasförmigen Salzsäure-Superoxydul gemengt, und dieses der unmittelbaren Berührung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird; so verbinden sich beide Gasarten, die Farbe verschwindet allmählig, und nach ganz kurzer Zeit ist das Gasgemenge farbenlos und hat sich bis zur Hälfte seines vorherigen Umfanges zusammengezogen. Das Gas hat dabei ganz andere Eigenschaften angenommen; es hat einen eigenthümlichen, sauren, stechenden Geruch, welcher dem des Superoxyduls nicht ähnlich ist, und Augen, Nase und Luftröhre stark reizt. Es macht nunmehr eine aus Salzsäure und Kohlensäure bestehende gasförmige Doppelsäure aus, und entsteht dadurch, daſs das Kohlenoxyd auf Kosten des Superoxyduls in Kohlensäure verwandelt wird, die sich mit der Salzsäure verbindet. Beide Gasarten müssen aber wasserfrei sein, weil sich sonst die Salzsäure mit dem Wasser zu wasserhaltiger Salzsäure vereiniget und die Kohlensäure fahren läſst. Die Mischung dieser Gase geschieht am besten so, daſs man aus einem Glaskolben die Luft auspumpt, und dann den Kolben mit Kohlenoxydgas füllt, welches durch eine Glasröhre hineingeleitet wird, die ihrer ganzen Länge nach mit salzsaurem Kalke angefüllt ist, damit dieser die Feuchtigkeit des Gases einsauge. Der Glaskolben wird hierauf noch einmal ausgepumpt, um ihn von der atmosphärischen Luft zu befreien, welche nach dem ersten Auspumpen zurück-

geblieben ist und sich mit dem einströmenden Gase vermischt hat. Ist diefs geschehen, so läfst man soviel gasförmiges Kohlenoxyd in den Kolben, dafs er zur Hälfte damit angefüllt wird, füllt ihn sodann vollends mit Salzsäure-Superoxydul voll, welches ebenfalls durch eine Glasröhre mit salzsaurem Kalke geleitet werden mufs, schliefst endlich das Ventil, und setzt den Kolben eine kleine Weile dem Sonnenscheine aus. Hat das Gas seine Farbe verloren, so kann man noch $\frac{1}{4}$ vom Volumen des Kolbens Salzsäure-Superoxydul zusetzen und dann den Kolben vollends mit Kohlenoxydgas anfüllen, worauf dann eine neue Quantität Doppelsäure im Sonnenscheine gebildet wird. Wenn man kein völlig genaues Maafs hat, thut man immer am besten, einen kleinen Ueberschufs von Kohlenoxydgas anzuwenden, indem der Charakter der Doppelsäure dadurch nicht verändert wird.

Die gewonnene gasförmige Doppelsäure hat ein specifisches Gewicht von 3,438 und ist also eine der schwersten Gasarten. Alkohol saugt sie bis zu seinem 12fachen Volumen ein, zerlegt sie nicht, und nimmt ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack an. Vom Wasser wird dieses Gas hingegen in wenigen Augenblicken zersetzt; es bildet sich wasserhaltige Salzsäure, die vom Wasser aufgenommen wird, und wenn das Volumen des zugegossenen Wassers nicht zu grofs war, so bleibt ein eben so grofses Volumen kohlensaures Gas zurück, als die Doppelsäure vorher einnahm.

Wird das Gas dieser Doppelsäure der Einwirkung verschiedener Metalle ausgesetzt, und zwar selbst solcher, die sonst nicht eine ausgezeichnet starke Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben, z. B. Arsenik und Antimon; so wird dennoch die Kohlensäure durch die Metalle zerlegt und zu Kohlenoxyd reducirt, weil die Salzsäure zu den Metalloxyden eine stärkere Verwandtschaft als zur Kohlensäure hat. Es wird dabei ein neutrales salzsaures Metallsalz gebildet. Wirkt hingegen das Gas der Doppelsäure auf oxydirte Metalle, so wird dasselbe, nach der verschiedenen Natur der letztern, entweder völlig absor-

birt, und bildet dann eigene Doppelsalze, oder es wird auch nur die Salzsäure von dem Metalloxyde aufgenommen, und es bleibt ein eben so grofses Volumen kohlensaures Gas zurück, als das Gas der Doppelsäure ausmachte.

Mischt man die gasförmige Doppelsäure mit Ammoniakgas, so condensiren sich auf 1 Volumen der erstern 4 Volumina des letztern, und es wird ein wasserfreies Doppelsalz mit Ueberschufs an Ammoniak gebildet, welches vom Wasser zersetzt wird, und dabei ein neutrales wasserhaltiges salzsaures Ammoniak erzeugt, welches sich von dem kohlensauren Ammoniak, sowie vom überschüssigen Ammoniak abscheidet.

In dieser Doppelsäure sind die Säuren in solchem Verhältnisse mit einander vereiniget, dafs beide gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. Das Kohlenoxydgas findet nämlich in einem gleichen Volumen Salzsäure-Superoxydul genau die Menge Sauerstoff, die zu seiner Verwandlung in Kohlensäure erforderlich ist, und die der Quantität des Sauerstoffs im Kohlenoxyd gleich ist, von dem Sauerstoffe der Salzsäure aber die Hälfte beträgt.

Dem Gewichte nach besteht sie aus 55,45 Theilen Salzsäure und 44,55 Theilen Kohlensäure; dem Volumen nach aber aus gleichen Theilen kohlensaurem Gase und wasserfreier, gasförmiger Salzsäure, die sich bei ihrer Verbindung zu einem einfachen Volumen zusammenziehen, so dafs aus zwei Maafstheilen nach der Vereinigung nur eins entsteht. Damit stimmt auch das specifische Gewicht des Gases überein. Denn wir haben (S. 498.) gesehen, dafs das specifische Gewicht der wasserfreien gasförmigen Salzsäure 1,931 und (S. 473.) das des kohlensauren Gases 1,519 beträgt; das Gewicht der Doppelsäure mufs daher der Summe dieser beiden Gewichte gleich sein, d. h. $1,931 + 1,519 = 3,45$ betragen. Die unmittelbare Wägung hat aber 3,438 gegeben.

Diese Doppelsäure wurde von John Davy entdeckt, welcher ihr dann den ganz unpassenden Namen Phosgène beilegte. Er wollte dadurch die Bildung derselben

durch das Sonnenlicht andeuten, was aber diese Benennung, ihrer Etymologie nach, nicht ausdrückt, indem man eher glauben könnte, daſs damit der lichtbildende Grundstoff gemeint werde, so wie z. B. Hydrogène der wasserbildende Grundstoff bedeutet.

Die Natur dieser Verbindung wird nach der neuen Theorie weniger consequent erklärt, als nach der älteren, wo eine Verbindung von zwei Säuren in einem solchen Verhältniſs, daſs beide eine gleiche Menge Sauerstoff enthalten, etwas ganz Natürliches ist. In der neuen Theorie besteht sie aber aus einem einfachen Körper, mit dem Oxyde eines anderen verbunden, wovon wir in der ganzen unorganischen Natur kein anderes recht bestätigtes Beispiel haben. Um folgerecht zu sein, muſs man sie dann als eine doppelte Verbindung von Kohlensäure mit Chlorkohlenstoff betrachten, in welcher sich der Kohlenstoff zwischen dem Sauerstoff und dem Chlor gleichförmig vertheilt.

Man glaubte lange, daſs diese die einzige Verbindung des Chlors mit dem Kohlenstoffe wäre; Faraday hat aber nicht weniger als drei andere Verbindungen von Kohle mit Chlor entdeckt, welche, nach der neuen Ansicht, keinen Sauerstoff enthalten.

Wenn man die ätherartige Flüssigkeit, welche vom ölbildenden Gas und Salzsäure-Superoxydul erzeugt und gewöhnlich Chloräther genannt wird, in einem mit gasförmigem Salzsäure-Superoxydul angefüllten Gefäſse dem Sonnenlichte aussetzt, so verliert das Gas nach und nach seine Farbe und wird in salzsaures Gas verwandelt. Läſst man dieses durch Wasser absorbiren, und Superoxydul statt dieses hineintreten, so lange als noch salzsaures Gas gebildet wird, so verwandelt sich der Chloräther in eine solide, krystallinische Masse. Der Chloräther verliert dabei gänzlich seinen Wasserstoff und der krystallinische Körper enthält nunmehr bloſs Kohlenstoff und Salzsäure-Superoxydul. Um ihn von anhängender Salzsäure zu reinigen, spült man ihn erst mit Wasser ab, löst ihn dann in Alkohol auf und läſst endlich diese Auf-

lösung tropfenweise in Wasser fallen, wozu etwas Kali gemischt ist. Er wird dadurch aus der Flüssigkeit niedergeschlagen, man süfst ihn mit Wasser aus, drückt ihn stark zwischen Löschpapier und läfst ihn trocknen. Dieser Körper ist farbenlos, beinahe ohne Geschmack, hat aber einen aromatischen, kampherartigen Geruch. Er ist leicht zerreiblich und beinahe doppelt so schwer als Wasser. Bei + 160° wird er flüssig und kocht bei + 180°. Die Dämpfe verdichten sich zu durchscheinenden Krystallen, deren Grundform ein Octaeder ist. Im flüssigen Zustande ist er durchsichtig und farbenlos. Er ist schwer zu verbrennen, bei der Glühhitze aber dem Sauerstoffgas ausgesetzt, brennt er mit Lebhaftigkeit, und verwandelt sich in kohlensaures Gas und in Salzsäure-Superoxydul. In der Flamme einer Weingeistlampe brennt er fort, und stöfst salzsaures Gas aus, verlöscht aber, wenn er aus der Flamme genommen wird. Er löst sich weder im warmen noch im kalten Wasser auf, ist aber in Alkohol und noch leichter in Aether auflöslich. Diese Auflösungen werden nicht vom salpetersauren Silberoxyd getrübt. In fetten und flüchtigen Oelen löst er sich ebenfalls auf. In Dampfgestalt, mit Wasserstoffgas gemischt, wird er durch den elektrischen Funken nicht angezündet. Wird aber die Mischung durch eine glühende Röhre getrieben, so erhält man salzsaures Gas, und es setzt sich Kohle in der Röhre ab. Werden Dämpfe von diesem Körper über glühende Metalle geleitet, so zersetzen sie sich und man erhält ein salzsaures Metallsalz und Kohle. Werden sie über glühende Metalloxyde geleitet, so werden salzsaures Metallsalz, kohlensaures Gas und reduzirtes Metall erhalten. Von den wasserfreien alkalischen Erden (die Talkerde ausgenommen) werden die Dämpfe unter Feuererscheinung verschluckt, die Masse wird schwarz und man erhält ein mit Kohle gemengtes salzsaures Erdsalz. Bei keinem von diesen Versuchen wird Wasser oder salzsaures Gas erhalten. Die Zusammensetzung dieses Körpers hat Faraday folgendermaafsen ausgemittelt. Ein Maafs ölbildendes Gas condensirt 5 Maafs Salzsäure-Superoxydul

und giebt 4 Maaſs salzsaures Gas wieder. Diese 4 Maaſs salzsaures Gas enthalten aber nur 2 Maaſs Salzsäure-Superoxydul (weil das salzsaure Gas aus $\frac{1}{2}$ Maaſs Superoxydul und $\frac{1}{2}$ Maaſs Wasserstoffgas besteht). Es sind daher 3 Maaſs Salzsäure-Superoxydul mit dem Kohlenstoffe des ölbildenden Gases in Verbindung getreten. Nach der Hypothese, daſs die Salzsäure Sauerstoff enthält, besteht daher diese Verbindung aus 69,4 Theilen wasserfreier Salzsäure und 30,6 Theilen Oxalsäure *). In der, für diese Verbindung weit wahrscheinlicheren Ansicht, daſs der Chlor einfach ist, besteht sie aus einem Maaſs Kohlenstoff mit 3 Maaſs Chlor verbunden, welches dem Gewicht nach 89,82 Theile Chlor gegen 10,18 Theile Kohlenstoff giebt. Es ist in der That nicht leicht einzusehen, warum, wenn der Chlor Sauerstoff enthalten sollte, zwei so starke Säuren, wie die Salzsäure und die Oxalsäure, ihre Verwandtschaften zum Wasser und zu den Salzbasen gegenseitig aufheben sollten, da hingegen, nach der neuen Theorie, diese Säuren darin nicht enthalten sind und zu ihrem Hervorbringen eine Zerlegung des Wassers erfordern, die wahrscheinlich nicht statt findet.

Läſst man die eben beschriebene Verbindung in Dampfgestalt durch eine glühende Porzellanröhre, welche mit kleinen Stücken von Porzellan angefüllt ist, in eine erkaltete Vorlage streichen, so zersetzt sie sich, es wird Salzsäure-Superoxydul entbunden, und in der Vorlage verdichtet sich eine ätherartige Flüssigkeit. Diese ist durch ein wenig Salzsäure-Superoxydul gelblich gefärbt, und zugleich mit einem unzerlegten Theil der vorhergehenden Verbindung verunreinigt. Von diesen muſs sie durch wiederholte Destillationen befreit werden. Im reinen Zustande ist sie farbenlos und wasserhell. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 1,5526. Sie bricht das Licht ungefähr wie geschmolzener Kampher, ist ein Nichtleiter der Elektricität,

*) Die Oxalsäure besteht, wie wir unten finden werden, aus Kohlenstoff mit $\frac{2}{3}$ soviel Sauerstoff, wie in der Kohlensäure, verbunden.

und läſst sich im trocknen Sauerstoffgas nicht anzünden, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist. In der Flamme einer Weingeistlampe brennt sie mit einer leuchtenden, gelblichen Flamme, giebt vielen Rauch und riecht nach salzsaurem Gas. Bei einer Kälte von — 18° bleibt sie noch flüssig. Unter Wasser erhitzt, nimmt sie zwischen + 71° und + 77° Dampfgestalt an und bleibt in diesem Zustande, bis daſs die Temperatur erniedrigt wird. In Wasser ist sie unauflöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, in fetten und flüchtigen Oelen auf. Sie absorbirt das Salzsäure-Superoxydul oder den Chlor, verbindet sich aber nicht eher damit, als bis sie dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, da sie dann in die chlorreichere, krystallinische Verbindung übergeht. Dieses ist eine sehr merkwürdige Thatsache, weil hier Licht und Wärme ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen, indem der Wärmestoff die Trennung, und der Lichtstoff die Wiedervereinigung begünstigt. Diese Verbindung besteht, nach der älteren Ansicht, aus 66,2 Theilen Salzsäure und 33,8 Theilen Kohlenoxydgas, von welchem dieses die Hälfte soviel Sauerstoff als jenes enthält. Nach der neuern Ansicht besteht sie aus 2 Maaſs Chlor und 1 Maaſs Kohlenstoff, d. h. 85,5 Theile des ersten und 14,5 Theilen des letzten. Zu den Metallen, dem Wasserstoffgas und den Salzbasen verhält sich diese Verbindung vollkommen wie die vorher erwähnte.

Julin in Åbo hatte bei einer Destillation von Scheidewasser ein Sublimat erhalten, welches dem vorhergehenden ähnlich war. Es wurde daher Faraday und Phillips zur Untersuchung überlassen. Sie entdeckten, daſs es noch eine dritte Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff war. Sie fanden darin ein gleiches Maaſs von Chlor und Kohlenstoff, oder dem Gewicht nach 74,8 Theile Chlor und 25,2 Theile Kohlenstoff. Nach der älteren Theorie wäre sie eine Verbindung von Salzsäure mit einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, worin die Kohle mit der Hälfte soviel Sauerstoff wie in dem Kohlenoxydgas verbunden wäre, und die sich mit

der Salzsäure in einem solchen Verhältnifs verbunden hatte, dafs diese doppelt soviel Sauerstoff als jene enthalten sollte. — Diese Verbindung ist der Ersterwähnten sehr ähnlich, krystallinisch, leicht schmelzbar, flüchtig, schwer zu verbrennen, im Alkohol und Aether, aber nicht im Wasser, auflöslich u. s. w. Es gelang Faraday und Phillips nicht, sie künstlich hervorzubringen.

Der Kohlenstoff läfst sich also mit dem Chlor oder dem Salzsäure-Superoxydul in drei Verhältnissen verbinden, in welchen 1 Maafs Kohlenstoff mit 1, 2 und 3 Maafs Chlor vereiniget ist. —

4. Salzsäure mit schweflichter Säure und Kohlensäure.

Wenn man 1 Gewichtstheil geschwefelten Kohlenstoff mit ungefähr 16 Gewichtstheilen eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Salzsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse übergiefst, so wird derselbe erst röthlichgelb, fängt dann an eine gröfsere Consistenz und lichtere Farbe anzunehmen und nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen hat er sich in eine weifse krystallinische Masse verwandelt, die im äufseren Ansehen dem Kampher gleicht. Man erhält diese noch schneller, wenn man *Schwefel-Kohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Salzsäure-Superoxydul aussetzt.* Wenn das Superoxydul trocken ist, wird sie nicht gebildet, weil dieses dann vom Schwefel-Kohlenstoff eingesogen wird und durch Hitze wieder daraus vertrieben werden kann.

Diese weifse Masse ist eine wasserfreie Verbindung von Salzsäure, schweflichter Säure und Kohlensäure. Sie hat einen scharfen unangenehmen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruche der salzsauren unterschweflichten Säure besitzt. Sie schmeckt brennend und nachher säuerlich, wirkt aber nicht auf trockenes Lakmuspapier. Auf feuchtes Lakmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe in

wenigen Augenblicken sehr stark. Sie schmilzt in der Wärme sehr leicht und krystallisirt während des Abkühlens und Gerinnens. Bei höherer Temperatur läſst sie sich leicht überdestilliren, ohne dabei verändert zu werden. In verdeckten Gefäſsen sublimirt sie sich an den Wänden, ganz wie der Kampher, und bildet dabei kleine, farbenlose, wasserhelle Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen. Sie wird im Wasser nicht aufgelöst, und wenn man sie mit Wasser erhitzt, so streicht ein groſser Theil davon in Dämpfen durch das Wasser, während ein geringerer Theil davon zerlegt wird, und die Salz- und schweflichte Säure an das Wasser abgiebt, die gasförmige Kohlensäure aber entweicht. Läſst man sie lange mit Wasser in Berührung, so wird sie nach und nach zersetzt und das Wasser sauer.

Sie löst sich in Aether, Alkohol, in fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefel-Kohlenstoff auf. Die Auflösung in Alkohol schmeckt scharf sauer und zugleich höchst unangenehm. Mischt man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, so entsteht anfangs kein Niederschlag, sondern erst nach einigen Augenblikken, nimmt aber dann allmählig zu. Legt man ein Stück Zink in die Alkohol-Solution, so wird dasselbe unter Entwickelung eines Gases aufgelöst, dessen Geruch unerträglich stinkend ist. Mischt man die Alkohollösung mit Wasser, so wird der gröſsere Theil der aufgelösten Säure wieder niedergeschlagen. Aetzkali löst dieselbe langsam auf und scheidet die Säuren von einander, die ohne Rückstand und ohne Gasentwickelung davon aufgenommen werden. Die Lösung enthält dann Kali in Verbindung mit Salzsäure, schweflichter Säure und Kohlensäure. In Dampfgestalt über glühendes metallisches Eisen geleitet, wird sie gleichfalls zerlegt und erzeugt salzsaures Eisenoxydul und Schwefeleisen, wogegen ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasform entweicht.

Dieser saure Körper ist zusammengesetzt aus 2 Volumen wasserfreier gasförmiger Salzsäure, 1 Volumen schweflichtsaurem Gas und 1 Volumen kohlensaurem Gase, oder dem

dem Gewichte nach aus 48,74 Theilen Salzsäure, 29,63 Theilen schweflichter Säure und 21,63 Kohlensäure, dafs sonach die Kohlensäure und schweflichte Säure gleiche Mengen Sauerstoff enthalten, die Salzsäure aber soviel als beide zusammen. Man darf diesen sauren Körper nicht sowohl als eine dreifache Säure betrachten, sondern vielmehr als eine Verbindung von zwei Doppelsäuren, der salzsauren schweflichten Säure und der salzsauren Kohlensäure, ganz auf dieselbe Weise, wie wir weiter unten sehen werden, dafs zwei Salze, welche entweder die Säure, oder den damit verbundenen oxydirten Körper mit einander gemein haben, ein einziges Salz bilden können, das zu derjenigen Klasse von Salzen gehört, die wir Doppelsalze nennen.

Diese Verbindung gehört, so wie die salzsaure Kohlensäure, zu denen, welche, nach den älteren Ansichten über die Natur der Salzsäure, bündiger erklärt werden, als nach der neueren. In dieser mufs sie als von 4 Maafs Chlor mit einem Maafs unterschweflichter Säure und einem Maafs Kohlenoxydgas zusammengesetzt betrachtet werden. Sie macht also die dreifache Verbindung von einer Säure, einem Oxyd und einem einfachen Körper aus, und sie besteht diesemnach aus 65 Theilen Chlor, 22,2 Theilen unterschweflichter Säure und 12,8 Theilen Kohlenoxyd.

5. *Salzsäure mit salpetrichter Säure.*

Schon seit langer Zeit hat man sich eines Gemenges von Salz- und Salpetersäure, unter dem Namen des Königswassers (*Aqua regis*), zu Auflösung derjenigen Metalle bedient, welche sich, wie z. B. das Gold, von keiner Säure einzeln auflösen lassen. Man pflegt dieses Gemenge aus 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure, von der Stärke des gewöhnlichen Scheidewassers, zu machen, oder auch so, dafs man salzsaures Natron oder salzsaures Ammoniak in gemeinem Scheidewasser auflöst, wo die Salpetersäure die Salzsäure des Salzes in Freiheit setzt.

Die Natur dieses Gemenges ist indessen erst durch die Entdeckungen der neueren Zeit aufgeklärt worden. Wenn man Salzsäure mit concentrirter farbenloser Salpetersäure mischt, so wird das Gemenge gelb, und stöſst beim Erwärmen ein gelbgefärbtes Gas aus, welches von sehr concentrirten Säuren einen höchst unangenehmen Geruch besitzt, wenn aber die Säuren mehr verdünnt sind, oder weniger Salpetersäure dabei ist, nach Salzsäure-Superoxydul riecht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daſs die Salzsäure gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoffe hat, als die salpetrichte Säure, dadurch aber die Salpetersäure zu salpetrichter Säure reduzirt, indem sie selbst sich in Superoxydul verwandelt. Gieſst man dieses Gemenge auf Metalle, die sonst von der Salpetersäure nicht aufgelöst werden, so werden sie nun durch die Salzsäure aufgelöst, und zwar so, daſs das Superoxydul vom Metalle zerlegt wird, und dessen Oxyd sich mit der freiwerdenden Salzsäure verbindet. — Nach Davy's Versuchen kann ein Gemenge von salpetrichter Säure und Salzsäure, so concentrirt es auch sein mag, das Gold nicht auflösen, und die Salzsäure ist darin nicht chemisch mit der salpetrichten Säure vereiniget.

Allein, obgleich die Salzsäure, wenn sie mit Wasser verbunden ist, keine Verwandtschaft zu der wasserhaltigen salpetrichten Säure zu haben scheint, so können sich beide dennoch vereinigen, wenn sie sich im wasserfreien Zustande berühren. Diese Verbindung ist neuerlich von Dulong entdeckt worden. Man erhält sie, wenn man irgend ein Ammoniaksalz in Wasser bis zur Sättigung des letztern auflöst, damit eine Glasglocke anfüllt, die Glocke in einem anderen Theile derselben Auflösung umstürzt, und dann Salzsäure-Superoxydul in die Glocke leitet. Das Superoxydul wird nach und nach verschluckt, die Flüssigkeit wird gelblich, und man sieht auf ihrer Oberfläche kleine pomeranzengelbe Tropfen sich bilden, die allmählig zu Boden sinken und sich hier zu einem ölähnlichen Liquidum ansammeln. Die Bildung dieses Liquidums geht im Kalten sehr langsam, bei + 28° bis + 30°

aber sehr rasch von statten. Dieser ölähnliche Stoff ist so flüchtig, daſs er, wenn er auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommt, sich sogleich verflüchtiget, und zwar mit einem Geruche, welcher dem ähnlich ist, der sich bei Erhitzung eines Gemenges concentrirter Salpeter- und concentrirter Salzsäure entwickelt. Sein specifisches Gewicht ist 1,653. Er hat bei keinem bekannten Kältegrade in feste Gestalt gebracht werden können. In verschlossenen Gefäſsen kocht er und destillirt bei + 71° unverändert über. Senkt man ihn in Wasser von + 93°, so verflüchtiget er sich mit heftigem Geräusch; ist aber das Wasser um einige wenige Grad wärmer, z. B. + 96° bis + 100°, so explodirt er mit äuſserster Gewaltsamkeit, bringt Feuer und einen starken Knall hervor und zersprengt das Gefäſs. Hat man es so eingerichtet, daſs die Produkte gesammlet werden können, so findet man, daſs er sich in ein Gemenge von Salzsäure-Superoxydul und Stickstoffgas verwandelt hat. Die beste und am wenigsten gefährliche Art, sein Explodiren zu versuchen, ist die, daſs man einen oder ein Paar Tropfen davon in ein Stückchen Papier einsaugen läſst und dieses dann schnell über die Flamme eines Lichts bringt. Es verbrennt da mit dem Knalle eines Flintenschusses. Auch kann man ihn ohne Gefahr entzünden, wenn man einen Tropfen davon unter Wasser in eine Untertasse bringt, diese dann auf den Fuſsboden setzt, und den Tropfen mit einem langen Stabe, den man vorher in Baumöl eingetaucht hat, berührt. Der Tropfen explodirt dabei augenblicklich und mit solcher Gewalt, daſs er die Untertasse zerschlägt, ohne jedoch die Stücken umherzuwerfen, und daſs auf der Stelle des Fuſsbodens, über welcher der Tropfen lag, ein Merkmal davon zurückbleibt.

Die Leichtigkeit, womit dieser Körper explodirt, macht es höchst gefährlich, damit umzugehen. Die Untersuchung desselben zog Dulong einen Augenschaden und verstümmelte Hände zu und der berühmte Davy er-

hielt bei den Versuchen damit eine schwere Verletzung eines Auges.

Diese sonderbare Verbindung hat mehrere ungewöhnlichere und ganz merkwürdige Eigenschaften. Sie wird weder vom Alkohol, noch vom Aether aufgelöst, sondern verbindet sich mit kleinen Quantitäten davon zu eigenen Körpern, welche die Eigenschaft zu explodiren gänzlich verloren haben. Die Verbindung mit Aether ist dem Wachse, und die mit Alkohol einem weifsen Oele ähnlich. Sie löst den Kampher auf, den man mittelst Alkohol unverändert wieder daraus abscheiden kann. Kommt dieselbe mit Phosphor, phosphorhaltigen Körpern, Baumöle, flüchtigen Pflanzenölen, Naphta, Steinöle und dergleichen Körpern in Berührung, so verpufft sie augenblicklich mit aufserordentlicher Gewaltsamkeit. Andere brennbare Körper, z. B. Zucker, Gummi, Stärke, und mehrere Harze verursachen keine Explosion. Manche Seifenarten bringen eine Explosion damit hervor, andere nicht. Diese Anomalien machen alle Versuche damit höchst gefährlich; denn sie explodirt oft, wenn man es am wenigsten vermuthet. Wenn man es im Geringsten versieht und nur ein Sonnenstäubchen eines Körpers, der damit detonirt, an das Gefäfs kommt, worin sie behandelt wird; so explodirt sie sogleich und wirft, wenn sie eingeschlossen ist, die Stückchen des zerschmetterten Glases gewaltsam umher.

Sie verbindet sich mit den meisten Körpern vegetabilischen Ursprungs, wiewohl ihre Vereinigung mit manchen derselben erst nach längerer Einwirkung vor sich geht. Die Ursache ihrer ungleichen Neigung zum Explodiren scheint in dem verschiedenen Grade der Heftigkeit zu liegen, womit sie die Verbindungen eingeht, so dafs, wenn sie mit gewissen Körpern sich besonders heftig vereiniget, im Augenblicke der Berührung eine hinreichend hohe Temperatur zur Entstehung einer Explosion hervorgebracht wird.

Sie kann sich mit dem Schwefel-Kohlenstoff in mehreren Quantitäten verbinden und verliert in dieser Verbindung das Vermögen zu explodiren. Sie greift die

Metalle an, bildet dabei neutrale salzsaure Salze und entwickelt Stickstoffgas.

Die Bildung dieses Körpers durch Einwirkung des Salzsäure-Superoxyduls auf ein Ammoniaksalz geht wahrscheinlich auf folgende Weise vor sich. Das Ammoniak im Salze wird zerlegt, der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe von einem Theile des Superoxyduls zu Wasser verbunden und dadurch wasserhaltige Salzsäure gebildet. Der Stickstoff, der im Augenblicke seines Freiwerdens ebenfalls mit dem Superoxydul in Berührung ist, oxydirt sich auf Kosten des letztern zu irgend einem Oxyde des Stickstoffs, und zwar wahrscheinlich zur salpetrichten Säure, die sich im Augenblicke ihrer Bildung mit der Salzsäure des Superoxyduls verbindet und damit die ölartige Flüssigkeit bildet, die als ein unlöslicher Körper im Wasser zu Boden sinkt. Sie macht in diesem Zustande eine wasserfreie Doppelsäure aus, welche, wie mehrere der vorhergehenden, im Wasser sich nicht auflöst, und deren Bestandtheile erst nach längerer Einwirkung des Wassers, in Gestalt wasserhaltiger Säuren, von einander geschieden werden.

Wenn diese Doppelsäure bis zu + 96° erhitzt wird, so verbindet sich die wasserfreie Salzsäure mit dem Sauerstoffe der salpetrichten Säure, unter Erscheinung von Feuer, zu Superoxydul, und es wird zugleich mit diesem auch Stickstoffgas gebildet, so daſs bei dieser Gelegenheit die Salzsäure auf Kosten der salpetrichten Säure zu Superoxydul verbrennt, auf dieselbe Weise, wie wir gesehen haben, daſs die Salzsäure im Superoxyd mit der Hälfte des Sauerstoffs von letzterm zum Superoxydul verbrennt. Die Gewaltsamkeit der Explosion entsteht von der Ausdehnung der Gase im Augenblicke des Glühens.

Daſs das Salzsäure-Superoxydul, bei einer niedrigeren Temperatur, wo jene Doppelsäure tropfbarflüssig ist, durch den Stickstoff zu Salzsäure reducirt wird, die bei höherer Temperatur von der salpetrichten Säure ihren Sauerstoff wieder annimmt, und von neuem überoxydirt wird, ist eine in der Chemie nicht ungewöhnliche Er-

scheinung. Die schwächeren Verwandtschaften, welche nur bei niedrigeren Temperaturen Statt finden, äufsern selbst dann bei diesen ihre Wirksamkeit, wenn die stärkeren Verwandtschaften, welche gewöhnlich erst bei höherer Temperatur ihre Wirkung äufsern, zu schlummern scheinen. Die schwächeren, den niedrigeren Temperaturen angehörigen Verwandtschaften, durch welche diese Doppelsäure gebildet wird, sind die des Stickstoffs zum Sauerstoffe des Superoxyduls, und der salpetrichten Säure zur Salzsäure.

Diese Doppelsäure bildet sich nicht, wenn das Ammoniak in ätzendem Zustande mit dem Salzsäure-Superoxydul in Berührung kommt; denn es entsteht in diesem Falle nur Wasser, Stickstoffgas und Salzsäure, bis das Ammoniak von der Säure gesättiget ist, wo sodann die Bildung des ölartigen Körpers ihren Anfang nimmt, wenn noch etwas Superoxydul übrig ist.

Wenn man diese Doppelsäure in concentrirte Salzsäure bringt, so entsteht salzsaures Ammoniak, und Salzsäure-Superoxydul wird noch in gröfserer Menge, als sonst aus einer gleichen Quantität der Doppelsäure, entwickelt, weil die Affinität der Salzsäure zum Ammoniak, verbunden mit dessen Verwandtschaft zum Sauerstoffe, die Zerlegung eines Theiles Wasser auf die Weise bewirkt, dafs der Stickstoff der salpetrichten Säure sich mit dem Wasserstoffe des Wassers verbindet, und die Salzsäure mit dem Sauerstoffe der salpetrichten Säure sowohl, als des Wassers, Superoxydul bildet. Der grofse Ueberschufs von freier Säure schützt das neutrale Salz vor der Einwirkung des Superoxyduls.

Läfst man die Doppelsäure mit ein wenig Wasser übergossen in einem verschlossenen Gefäfse stehen, so wird sie langsam aufgelöst, und die Flüssigkeit enthält ein Gemenge von salpetrichter Säure und Salzsäure, beide im wasserhaltigen Zustande. In Berührung mit Wasser und einem Metalle wird Stickstoffgas entwickelt und ein salzsaures Metallsalz im Wasser aufgelöst.

Die Versuche zu einer genauen Analyse dieser Dop-

pelsäure haben keine ganz bestimmten Resultate geliefert. Davy fand, dafs sie durch Verpuffung in 4 Volumen Salzsäure-Superoxydul und 1 Volumen Stickstoffgas verwandelt werde; allein seine Versuche sind meistens mit Bruchtheilchen von einem Grane angestellt worden und können daher nicht völlig zuverlässig sein. Gay-Lussac zieht aus anderen Umständen mittelbar die Folgerung, dafs sie durch ihre Zersetzung in 3 Theile Salzsäure-Superoxydul gegen 1 Theil Stickgas verwandelt werde, d. h. dafs sie aus Salzsäure und salpetrichter Säure in solchem Verhältnisse bestehe, dafs die Salzsäure $1\frac{1}{2}$ soviel Sauerstoff als die salpetrichte Säure enthalte, wenn man die letztere als aus Nitricum und Sauerstoff bestehend betrachtet, oder doppelt soviel, wenn der Stickstoff als ihr Radikal angesehen wird. Gay-Lussac's Bestimmung ist am wahrscheinlichsten, wenn auch noch positive Beweise dafür fehlen. Wäre hingegen Davy's Bestimmung die richtigere, so wäre sie aus Salpetersäure, salpetrichter Säure und Salzsäure zusammengesetzt, was aber wohl weniger glaublich scheint.

Nach der neuen Ansicht besteht diese Verbindung aus einem Maafs Stickstoffgas und 3 Maafs Chlor, oder, dem Gewichte nach, aus 88,25 Theilen Chlor mit 11,75 Theilen Stickstoff. Die Feuererscheinung bei ihrer Detonation entsteht nur durch Trennung der Elemente, so wie dieses auch bei der Zersetzung des Chloroxydgases der Fall sein mufs. Der Chlorstickstoff bildet sich dadurch, dafs sich jeder Bestandtheil des Ammoniaks für sich mit dem im Ueberschufs gegenwärtigen Chlor verbindet. Der Chlorwasserstoff löst sich im Wasser auf, während dafs der Chlorstickstoff zu Boden sinkt. Vom Wasser wird der letztere zerlegt, indem sein Chlor sich mit dem Wasserstoffe verbindet, und der Stickstoff mit dem so entbundenen Sauerstoffe salpetrichte Säure darstellt.

Ehe ich die Salzsäure verlasse, mufs ich noch zwei Arten der Anwendung des Superoxyduls derselben im gemeinen Leben erwähnen, nämlich zum Bleichen und zum Räuchern gegen ansteckende Krankheiten.

Das Bleichen beruht darauf, daſs, wenn ein vegetabilischer Farbestoff im feuchten Zustande mit dem Salzsäure-Superoxydul in Berührung kommt, die Bestandtheile der Farbe oxydirt und in Wasser, Kohle u. s. w. verwandelt werden, und die Farbe, während der Verbindung der Salzsäure mit dem Wasser, zerstört wird. Dieſs wendet man nun zum Bleichen von Zeuchen, vegetabilischen Ursprungs, im Groſsen an, und man erhält dieselbe auf keine andere Weise schneller und vollkommener weiſs, als auf diese. Zu diesem Behuf wird das Gas des Superoxyduls in groſsen, mit kaltem Wasser gefüllten, hölzernen Gefäſsen aufgefangen und das bleichende Zeuch in die dadurch erhaltene Flüssigkeit eingeweicht. Um aber sparsam damit zu Werke zu gehen, sucht man zuvor den Stoff, welcher dem Zeuche die Farbe oder Schattirung giebt, auf eine weniger kostbare Weise, z. B. durch wiederholtes Beuchen mit Aetzlauge oder mit einer Auflösung von Kalkhepar auszuziehen, worauf der zuletzt in den Fasern noch zurückbleibende Farbestoff vom Salzsäure-Superoxydul zerstört wird. Selten erhält man diese Flüssigkeit so stark, daſs das Bleichen auf einmal abgethan ist; sondern oft wird es nothwendig, das Zeuch in neue Portionen davon einzuweichen, und bisweilen muſs man sogar mit dem Einweichen in Bleichwasser und dem Beuchen in Lauge abwechseln. Das Superoxydul wird dabei in gemeine Salzsäure verwandelt, welche auf die Festigkeit der Fäden nachtheilig wirken könnte, wenn nicht das Zeuch in einem, mit etwas Potasche gemengten Wasser abgespült würde. Läſst man sie hingegen auf dem Zeuche eintrocknen, so wird dieses brüchig, was auſserdem nicht geschieht. Die Nachlässigkeit der Arbeiter hierbei hat diese sonst vortheilhafte Art zu Bleichen ziemlich in üblen Ruf gebracht.

Auf den Leinwandbleichen in Schottland und Irland läſst man das Salzsäure-Superoxydul von Kalkhydrat verschlucken und erhält dadurch eine Salzmasse, welche gröſstentheils oxydirt salzichtsaure Kalkerde enthält, deren Auflösung die Eigenschaft zu bleichen besitzt. Davy

glaubte gefunden zu haben, dafs der salzsaure Kalk, welcher dabei zugleich gebildet wird, der Festigkeit des Zeuches schade, und hat daher vorgeschlagen, das Superoxydul in Talkerde einsaugen zu lassen. Indessen hat die Erfahrung gelehrt, dafs der salzsaure Kalk keinen schädlichen Einflufs hat, und überdiefs verbietet die Theurung der Talkerde ihre Anwendung. Auf einigen Bleichereien hat man gefunden, dafs auf Zeuchen, besonders baumwollenen, die mit Talkerdesalz gebleicht sind, in den Kattundruckereien die Farben reiner und höher ausfallen.

Die Räucherungen gegen ansteckende Krankheiten gehören zu den schönsten Entdeckungen unsers Zeitalters. Es sind dazu alle Säuren tauglich, vorzüglich aber das Salzsäure-Superoxydul, weil es sowohl am wirksamsten als auch am wohlfeilsten ist.

Die mehr oder minder stinkenden Stoffe, welche von Kranken ausdünsten, sind theils solche, die ähnliche Krankheiten bei Anderen hervorbringen, und heifsen dann ansteckend, oder sie haben im Allgemeinen schädliche Einflüsse auf die Gesundheit. Sie bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, zuweilen auch aus Stickstoff, in verschiedentlichen Verhältnissen, und werden ihrer Zusammensetzung nach in soweit zerstört, dafs diese Grundstoffe sich in anderen, für die Gesundheit unschädlichen Verhältnissen, mit einander verbinden. Vorzüglich wirkt das Salzsäure-Superoxydul durch seinen Ueberschufs an Sauerstoff auf sie. Alle andere Räucherungen, selbst wenn sie den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft vermehren sollten, richten gegen jene schädlichen Ausdünstungen nichts aus, die meisten wickeln sie blofs ein, geben der Luft einen stärkeren Geruch und verhindern dadurch, dafs ihre Anwesenheit den Sinnen nicht mehr auffällt.

Es ist in solchen Fällen nicht, wie man sonst glaubte, ein verminderter Gehalt der Luft an Sauerstoff, welcher schädlich ist und ersetzt werden müfste, sondern die Luft behält ihre Bestandtheile in den gewöhnlichen Verhält-

nissen, führt aber die Stoffe, welche schaden und deren Zusammensetzung zerstört werden muſs, mit sich.

Die Räucherung mit Salzsäure-Superoxydul ist so einfach und so leicht, daſs sie auch der Unerfahrenste verrichten kann. Man mengt z. B. 1 Loth fein geriebenen Braunstein mit 4 Loth zerstoſsenem Kochsalze; gieſst dann ein Gemisch von 3 Loth concentrirter Schwefelsäure und 6 Loth Wasser in eine Theetasse, stellt diese auf einen warmen Stubenofen oder im Sommer über eine Lichtflamme, so daſs sie gelinde erwärmt wird, und setzt dann das Salzgemenge nach und nach in kleinen Portionen zu, so daſs die Zimmerluft immer soviel gasförmiges Superoxydul enthält, als man ohne Beschwerde vertragen kann. Diese schöne Entdeckung, die schädlichen Stoffe in der Luft durch Räuchern mit Säuren zu zerstören, gehört Guyton de Morveau an, welcher durch den Versuch, den Leichengeruch in einer Kirche in Dijon durch Räuchern mit gemeiner Salzsäure zu zerstören, darauf geleitet wurde.

Für diejenigen, welche an Brustkrankheiten leiden, braucht man lieber Salpetersäure, und entwickelt sie auf die Weise, daſs man concentrirte Schwefelsäure in eine Theetasse gieſst, und Salpeter in kleinen Parthien zusetzt; das Gemenge muſs lauwarm erhalten werden, damit die Säure Gasgestalt annimmt. Die Kranken befinden sich gewöhnlich schon den zweiten Tag nach dem Anfange des Räucherns weit besser, und man hat auf diese Weise in neuerer Zeit den zerstörendsten Epidemien Einhalt gethan, die hier und da, besonders im südlichen Europa, entstanden sind.

7. Jodsäure.

Während der Zeit, wo Davy's oben angeführte neue Theorie über die Natur der Salzsäure, durch das Vertrauen auf ihren verdienstvollen Erfinder, unter den Chemikern Europens sich weiter ausbreitete, entdeckte im J. 1813 ein Soda-Fabrikant in Paris, Namens Courtois,

einen neuen Körper, welcher dem Superoxydul der Salzsäure völlig analog ist. Dieser Körper wurde, durch das Interesse, welches die Streitfrage über die Natur der Salzsäure erregte, in doppelter Hinsicht merkwürdig, und die gröſsten europäischen Chemiker bemühten sich, die Eigenschaften desselben zu entwickeln. Davy, einer der Ersten, welche ihn untersuchten, sah in dessen Eigenschaften eine Bekräftigung seiner Lehre, und da der neue Körper noch keinen Namen erhalten hatte, schlug er vor, ihn, wie das Salzsäure-Superoxydul, nach der Farbe seines Gases zu benennen, und gab ihm daher den Namen Jodine (von dem griechischen Worte ἰωδὴς, veilchenblau), weil derselbe bei einer gewissen Temperatur sich in ein Gas verwandelt, welches eine sehr schöne veilchenblaue Farbe hat. Man hat diesen Namen nachher in Jod, der Kürze wegen, verändert.

Die Eigenschaften dieses neuen Stoffes wurden auch von Vauquelin und Gay-Lussac untersucht und beschrieben, und vorzüglich dem letztern verdanken wir die vollständigere Kenntniſs seiner Natur. Die Ansichten, welche Davy gleich anfangs bei Untersuchung des für einen einfachen Körper gehaltenen Jods aufstellte, sind Ursache, daſs alle bisher darüber erschienenen Abhandlungen aus dem Gesichtspunkte und nach der Nomenclatur der neuen Lehre abgefaſst sind. Wenn man indessen beide kennt, ist es nicht schwierig, die Benennung der einen Theorie in die der andern zu übersetzen. Wir werden in der Folge sehen, daſs der Jod dem Superoxydul der Salzsäure analog ist, und unter gleichen Umständen sich zu einer sehr starken Säure reduciren läſst, die wir Jodsäure nennen wollen, und die, sowie die Salzsäure, in mehreren Stufen einer höheren Oxydation fähig ist.

Jodsäure. In verschiedenen Sodaarten, vorzüglich in denjenigen, welche durch das Verbrennen von Algen erhalten werden, und die im Handel unter dem Namen Kelp oder Varec vorkommen, ist neben dem kohlensauren Natron und einigen anderen schon bekannten Salzen, eine Verbindung von Natron mit Jod-

säure enthalten. Dieses Salz bleibt in der Mutterlauge zurück, wenn alles krystallisirbare daraus angeschossen ist. Die Jodsäure kann alsdann durch andere starke Säuren daraus geschieden werden; weil sie sich aber bei dieser Gelegenheit leicht überoxydirt, so zerlegt sie oft die austreibende Säure und man erhält dann statt der Jodsäure das Jodsuperoxyd. Versucht man sie z. B. durch Schwefelsäure auszutreiben, so erhält man stets Jodsuperoxyd und schweflichtsaures Gas. Da diese Superoxydation eine sehr leichte Art ist, die Jodsäure aus allen fremden Körpern auszuscheiden; so pflegt man dieselbe gewöhnlich in Gestalt des Superoxyds auszutreiben, und aus diesem nachher die Säure zu bereiten.

Sobald aus der Kelplauge nichts mehr krystallisiren will, wird die Flüssigkeit eingetrocknet, und die Salzmasse in einer langhalsigen Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und gelind erhitzt, um das salzsaure Gas des Kochsalzes zu verjagen, das etwa noch in dem Salze zurückgeblieben sein könnte. Hierauf wird Mangan-Superoxyd (Braunstein) zugesetzt und die Masse von neuem erwärmt. Bei einer nicht sonderlich starken Hitze fängt nun die Retorte an sich mit einem schön violetten Gase anzufüllen, welches sich im Halse derselben in Gestalt dunkelgrauer metallisch glänzender Krystallgruppen wieder condensirt. Die Jodsäure wird dabei auf dieselbe Weise, wie die Salzsäure, auf Kosten des Sauerstoffs im Mangan-Superoxyd überoxydirt, und in Jodsuperoxyd verwandelt, welches sich im Retortenhalse sublimirt.

Die Jodsäure erhält man aus dem Superoxyd auf mehrerlei Weise. In ihrem reinsten Zustande bildet sie eine beständige Gasart, die ihren äufseren Kennzeichen nach ganz dem salzsauren Gase ähnlich ist. Man bereitet dieses Gas auf die Weise, dafs man 9 Theile des Jodsuperoxyds mit 1 Theile Phosphor mengt, und beide gelind erwärmt, wobei der Phosphor auf Kosten des Jodsuperoxyds zur phosphorichten Säure oxydirt wird, und man eine Verbindung von wasserfreier Jodsäure mit was-

serfreier phosphorichter Säure erhält. Wenn man dieser Verbindung eine geringe Menge Wasser zusetzt, so werden die Säuren getrennt, gehen in den wasserhaltigen Zustand über, und die Jodsäure nimmt dabei Gasgestalt an, wenn man nicht so viel Wasser zumischt, dafs sie sich verdichtet.

Dieses Gas ist farbenlos, hat einen scharfen sauren Geschmack, gleich der Salzsäure, und raucht in der Luft. Sein specifisches Gewicht ist 4,443, und es ist daher das schwerste aller bis jetzt bekannten Gasarten. Es besteht aus der Verbindung der reinen Jodsäure mit Wasser, ganz so, wie es beim salzsauren Gase der Fall ist. Es enthält 92,88 Theile Jodsäure und 7,12 Theile Wasser, oder 100 Theile Jodsäure verbinden sich mit 7,751 Theilen Wasser. Das jodsaure Gas wird mit der gröfsten Begierde vom Wasser eingesogen, und das Wasser bildet, wenn es damit gesättiget ist, eine scharfsaure, rauchende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht 1,7 ist, und die erst bei + 125° bis + 128° kocht. Beim Zutritt der Luft wird sie leicht gebräunt, und zwar dadurch, dafs sich die Säure auf Kosten der Luft superoxydirt und das gebildete Superoxyd in der Auflösung zurückhält. Gewöhnlich ist diefs auch der Fall, wenn man die Säure einige Zeit aufbewahrt, weil die Pfröpfe die Luft niemals absolut ausschliefsen. Man kann das Superoxyd durch Verdunstung nicht absondern, weil es weniger flüchtig als die Säure ist.

Zu Bereitung der Jodsäure in flüssiger Gestalt kann man sich auch noch einer leichteren Methode, als der angeführten, bedienen. Man bringt das Superoxyd in eine Flasche mit Wasser, und leitet, unter fortgesetztem Umschütteln, einen Strom von Schwefel-Wasserstoffgas hindurch, wobei das Superoxyd vom Wasserstoffe zur Säure reducirt, der Schwefel aber niedergeschlagen wird. Wenn das Gemenge alle Farbe verloren hat, ist das Superoxyd reducirt; man läfst hierauf die Flüssigkeit abklären und concentrirt dieselbe in einem Destillationsgefäfse, durch welches man Wasserstoffgas streichen läfst, weil

die Säure sonst auf Kosten der darin enthaltenen atmosphärischen Luft wieder superoxydirt und gefärbt werden würde.

Die Jodsäure verbindet sich mit dem Phosphor-Wasserstoffgas zu einem festen, krystallisirenden Körper, welcher von Dulong entdeckt, und von Houtou-Labillardiere näher untersucht worden ist. Die Verbindung bildet sich, wenn man Phosphor-Wasserstoffgas über Quecksilber auffängt und dann Jodsäure hineinleitet. Diefs geschieht am besten, wenn man die Verbindung von Jodsäure und Phosphorsäure in eine Glasretorte bringt und mit schwach angefeuchtetem Glaspulver bedeckt. Wird das Gemenge dann erwärmt, so wird es vom Wasser zerlegt, und die Jodsäure, welche in Gasgestalt entweicht, wird dann durch ein mit salzsaurem Kalke angefülltes Rohr in das Gefäfs geleitet, worin sich das Phosphor-Wasserstoffgas befindet. Die Gase vereinigen sich nun und verdichten sich zu weifsen würflichten Krystallen, welche in gelinder Wärme, ohne vorher zu schmelzen, sich sublimiren.

Wasser, Alkohol, die Säuren (durch ihren Wassergehalt) und Alkalien (vermöge ihrer Verwandtschaft zur Jodsäure) zerlegen diese Verbindung und scheiden das Phosphor-Wasserstoffgas aus. Ist sie völlig trocken, so erleidet sie weder vom Sauerstoffgas, noch vom salzsauren Gase, Schwefel-Wasserstoffgas und Quecksilber eine Veränderung. Dagegen wird sie vom Ammoniakgas zerlegt, indem dieses ein gleich grofses Volumen Phosphor-Wasserstoffgas austreibt.

Das Phosphor-Wasserstoffgas im Maximum verbindet sich ebenfalls mit der Jodsäure, und diese Verbindung gleicht der vorhergehenden, nur dafs bei deren Zerlegung durch Wasser Phosphor und Phosphor-Wasserstoffgas im Minimum ausgeschieden wird. Das Phosphor-Wasserstoffgas im Minimum nimmt ein gleiches Volumen Jodsäure, das im Maximum nur $\frac{1}{2}$ Volumen davon auf.

Die Jodsäure verbindet sich mit den meisten oxydir-

ten Körpern zu eigenen Salzen, aus welchen man die Säure noch nicht wieder hat im reinen isolirten Zustande herstellen können, und aus welchen selbst die mit Wasser verbundene Säure sich nur mit Schwierigkeit austreiben läſst. Ihre Zusammensetzung ist noch unbekannt. Da man sie noch nicht in isolirter Form darzustellen vermocht, so hat man auch nur die wasserhaltige Säure oder ihr Superoxyd zu reduciren versuchen können, welche aber, im Fall die Jodsäure Sauerstoff enthält, eben den Sauerstoff enthalten, der dazu erfordert wird, um mit brennbaren Körpern diejenige Quantität Oxyd zu bilden, durch welches die Säure gerade neutralisirt wird, wo sie nachher sich noch weniger zerlegen läſst.

Die Jodsäure hat eine sehr geringe Sättigungs-Capacität; sie beträgt nur 6,818. Wenn diese Säure, so wie man es bei der Salzsäure vermuthen kann, zweimal soviel Sauerstoff enthält, als das Oxyd, wodurch sie neutralisirt wird; so muſs sie aus 86,378 Theilen Radikal und 13,622 Theilen Sauerstoff zusammengesetzt sein.

Jodsuperoxyd *). Auſser der schon angeführten Art, kann man das Superoxyd noch erhalten, wenn man jodsaure Salze in Wasser auflöst, und mit Salpetersäure, Salzsäure-Superoxydul und ähnlichen Körpern mengt, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen. Es wird dadurch in Gestalt eines braunen Pulvers aus der Flüssigkeit gefällt, das auf das Filtrum gebracht und getrocknet werden kann; das letztere muſs indessen mit Vorsicht geschehen, weil es in der Luft stark verdunstet. Trockenes Jodsuperoxyd schmilzt bei + 107° und erstarrt beim Abkühlen zu einer dunkelgrauen, im Bruche blättrigen, fet-

*) Ungeachtet dieser Körper, sowohl seinen chemischen Eigenschaften, als seiner Zusammensetzung nach, mit dem Salzsäure-Superoxydul analog ist, so habe ich doch vorgezogen, ihn Superoxyd zu nennen, aus dem Grunde, weil wir die Wörter Oxyd und Superoxyd immer da brauchen, wo sich nur ein zu dieser Klasse gehöriger Oxydationsgrad vorfindet. Indessen ist es nicht unmöglich, daſs diese Benennung künftig einmal in Superoxydul kann umgeändert werden müssen.

tig glänzenden Masse, die sich leicht zu Pulver reiben läſst und die Elektricität nicht leitet. Bei einer Temperatur von + 175° bis + 180° wird es in ein ausgezeichnet schön violettes Gas verwandelt, welches dem Salzsäure-Superoxydul so ähnlich riecht, daſs ein Ungeübter beide Gerüche mit einander leicht verwechseln kann; beim Abkühlen condensirt sich das Gas zu ganz kleinen dunkelgrauen metallisch glänzenden Krystallchen.

Mit Wasser gemengt, läſst es sich mit den Wasserdämpfen leicht verdunsten, und wenn man es trocken der Luft aussetzt, so verdunstet es auch allmählig, jedoch ziemlich langsam. In kaltem Wasser wird das Superoxyd in ganz geringem Grade aufgelöst und das Wasser nimmt davon eine schwache röthliche Farbe an. Enthält das Wasser entweder jodsaure Salze, oder salpetersaures, oder salzsaures Ammoniak, so löst es eine groſse Menge Jodsuperoxyd auf; dieſs ist jedoch eine ganz einfache Auflösung, und nicht als Folge einer, zwischen diesen Salzen und dem Jodsuperoxyd eingegangenen Verbindung zu betrachten. Wenn man eine Lösung von Jodsuperoxyd im Wasser einige Zeit dem Sonnenscheine aussetzt, so verliert sie nach und nach ihre Farbe und das Superoxyd wird in gemeine Jodsäure und in oxydirte Jodsäure zerlegt. Uebrigens zeichnet sich dieses Superoxyd dadurch aus, daſs die darin enthaltene Säure eine weit gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als die Salzsäure, dagegen aber auch eine schwächere Verwandtschaft zu den Oxyden hat, mit welchen sie Salze hervorbringen kann.

Das Jodsuperoxyd wird bei einer wenig erhöhten Temperatur vom Schwefel reducirt und es wird dabei jodsaure unterschweflichte Säure gebildet; versucht man diese Verbindung bei noch höherer Temperatur zu destilliren, so oxydirt sich die Jodsäure auf Kosten der unterschweflichten Säure wieder zum Superoxyd.

Der Phosphor zerlegt das Jodsuperoxyd unter Wärmeentwickelung, die aber nicht bis zum Feuer sich erhöht, und bringt mit verschiedenen Mengen des Superoxyds auch verschiedenartige Verbindungen hervor. Ein

Theil

Theil des erstern giebt mit 6 bis 8 Theilen des letztern eine pomeranzenfarbige Verbindung, welche jodsaures Phosphoroxyd zu sein scheint. Sie schmilzt bei 100°, ohne zerlegt zu werden und sublimirt bei noch höherer Temperatur. Vom Wasser wird sie zersetzt, Phosphor niedergeschlagen, Phosphor-Wasserstoffgas entwickelt und das Liquidum enthält dann noch Jodsäure und phosphorichte Säure, beide in wasserhaltigem Zustande. Hat man dem Jodsuperoxyd noch mehr Phosphor zugesetzt, so scheidet sich der überschüssige im Augenblicke der Vereinigung aus, er leidet aber dabei einige Veränderung, und scheint nun in dem Zustande des rothen Phosphors zu sein, welcher durch die unmittelbare Einwirkung des Sonnenlichts erzeugt wird. Nimmt man 1 Theil auf 12 Theile Jodsuperoxyd, so entsteht eine dunkelgraue, krystallisirte Masse, die bei + 29° schmilzt. Durch Zusatz von Wasser erhält man dieselben wasserhaltigen Säuren, wie vorher, jedoch ohne Entwickelung von Phosphor-Wasserstoffgas und ohne Färbung der Flüssigkeit. Ein Theil Phosphor mit 20 Theilen Jodsuperoxyd giebt eine schwarze Masse, die bei + 46° schmilzt. Mit Wasser übergossen giebt sie wasserhaltige Phosphorsäure und eben solche Jodsäure. Geht die Menge des Jodsuperoxyds über 20 Theile, so ist das durch Auflösung der schwarzen Masse im Wasser erhaltene Liquidum nicht mehr farbenlos, sondern braun, vom aufgelösten Jodsuperoxyd. Diese Verbindungen sind wasserfreie Doppelsäuren von Jodsäure mit den Phosphorsäuren, denjenigen analog, welche die Salzsäure unter gleichen Umständen hervorbringt.

Weil die Jodsäure zum Sauerstoffe eine stärkere, zu oxydirten Körpern aber eine geringere Verwandtschaft hat, als die Salzsäure, so kann sich das Jodsuperoxyd mit verschiedenen Basen unzerlegt verbinden, von welchen das Salzsäure-Superoxyd augenblicklich zersetzt wird. Deſshalb vereiniget sie sich mit Ammoniak und mit den Erden und ist in diesen Verbindungen in der Gestalt des Superoxyds enthalten, z. B. mit Kalkerde, Baryterde, Talkerde u. m. a. Wenn man Jodsuperoxyd in Ammo-

niakgas bringt, so verbindet es sich mit dem Ammoniak; dieses verliert dabei seine Gasgestalt; die Verbindung ist schwarz und besitzt die Eigenschaft zu detoniren nicht; auch wird dabei kein gasförmiger Stoff entwickelt. Uebergiefst man sie mit Wasser, so verbindet sich das Ammoniak mit dem Wasser, und läfst das Superoxyd fahren, welches dann auf das flüssige Ammoniak dieselbe zersetzende Wirkung ausübt, wie das Salzsäure-Superoxydul auf die Ammoniaksalze. Der Wasserstoff des Ammoniaks reducirt einen Theil des Superoxyds zur Säure, wodurch jodsaures Ammoniak in der Flüssigkeit gebildet wird. Der Stickstoff des Ammoniaks, der im Augenblicke der Bildung ebenfalls mit dem Superoxyde in Berührung kommt, oxydirt sich auf Kosten des letztern zur salpetrichten Säure, welche in Verbindung mit der Jodsäure eine im Wasser unlösliche Doppelsäure bildet, die sich auf den Boden des Gefäfses in Gestalt eines schwarzen Pulvers anlegt. Nimmt man dieses Pulver heraus, wäscht es einigemale und trocknet es dann, so hat es dieselbe detonirende Eigenschaft, wie die salzsaure salpetrichte Säure, aber noch in weit höherem Grade, und explodirt bei noch geringerer Veranlassung, als diese. Läfst man es mit reinem Wasser angefeuchtet eine Weile stehen, so zerlegt es sich von selbst; das Stickgas entweicht nach und nach, und die Flüssigkeit enthält ein Gemenge von Jodsäure und oxydirter Jodsäure. — Das Jodsuperoxyd verbindet sich, nach Faradays Versuchen, mit dem ölbildenden Gas, zu einem festen, weifsen, krystallinischen Körper, der einen süfslichen Geschmack und aromatischen Geruch besitzt. Er sinkt in Schwefelsäure zu Boden, ist Nichtleiter der Elektricität, läfst sich schmelzen und in Krystallform sublimiren. Er wird weder vom Wasser noch von Säuren oder Alkalien aufgelöst, wohl aber von Alkohol und Aether; mit einer Auflösung von caustischem Kali übergossen, wird er nach und nach zerlegt. Das nämliche findet auch bei einer sehr hohen Temperatur statt. Die Verhältnisse seiner Bestandtheile sind noch nicht ausgemittelt.

Das Jodsuperoxyd verbindet sich mit mehreren Pflanzenstoffen, ohne zerlegt zu werden, z. B. mit Zucker, Stärke, Gummi u. m. a. Setzt man diese Verbindungen einer höheren Temperatur, im Destillirgefäſse aus, so wird das Superoxyd vom Wasserstoffe derselben reducirt und die Produkte der Destillation enthalten Jodsäure. Unter diesen Verbindungen des Jodsuperoxyds ist besonders die mit der Stärke merkwürdig. Sättiget man nämlich die Stärke damit, so erhält man eine schwarze, ins braune fallende Verbindung; ist hingegen die Stärke vorherrschend, so bleibt die Farbe heller, nämlich dunkelblau bis zum schönsten lichtblau. Nimmt man die Verbindung auf, trocknet sie, und läſst sie dann in der Luft stehen, so verschwindet die Farbe allmählig, das Superoxyd verdunstet und die Stärke bleibt farbenlos zurück. Stromeyer hat endlich entdeckt, daſs die Stärke das empfindlichste Reagens für Jodsäure und ihr Superoxyd ist; man bedient sich derselben zu diesem Behufe auf die Weise, daſs man in die zu untersuchende Flüssigkeit ein wenig Stärke mengt, und dann soviel Salpetersäure zusetzt, daſs die Flüssigkeit sauer wird. Die Jodsäure wird dann durch die Salpetersäure ausgetrieben und auf deren Kosten superoxydirt, das Superoxyd aber scheidet sich aus, und wird, wenn die Menge desselben zu gering ist, um einen deutlichen Niederschlag zu geben, von der Stärke aufgefangen, welche, nach der verschiedenen Menge des Superoxyds, lichter oder dunkler blau, mitunter auch wohl braun oder schwarz wird. Es bedarf nur einer äuſserst geringen Menge des Superoxyds, um der Stärke eine bemerkbare Farbe zu geben. Jedoch ist bei den Prüfungen roher Sodasorten zu erinnern, daſs die Säuren oft eine geringe Menge Berlinerblau daraus abscheiden, und daſs die Stärke davon einen Schein von blaulich grün annehmen kann, ohne daſs dieſs die Anwesenheit von Jodsäure bewiese. Das Jodsuperoxyd verbindet sich leicht mit flüchtigen Oelen, besonders mit dem Terpenthinöl, welches es sogar aus seinen wässrigen Auflö-

sungen aufnimmt. Nur salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxyd scheidet es vom Terpenthinöl aus.

Oxydirte Jodsäure. Davy hat die Entdeckung gemacht, dafs wenn man Salzsäure-Superoxyd (Chloroxyd) in Gasgestalt durch salzsaure Kalkerde und dann in ein Glasgefäfs leitet, worin eine Portion Jodsuperoxyd befindlich ist, das Gas verschluckt und eine tropfbar flüssige pomeranzengelbe Verbindung erzeugt wird. Auf 4 Theile Superoxyd geht, nach Davy's Angabe, so viel Salzsäure-Superoxyd auf, als man aus 10 Theilen oxydirt salzsaurem Kali erhält, welche mit 40 Theilen Salzsäure, von 1,005 specifischem Gewicht übergossen werden.

Die erhaltene Flüssigkeit wird gelind erhitzt, wobei Salzsäure-Superoxydul entweicht und eine weifse, halbdurchsichtige Masse zurückbleibt, die ohne Geruch, aber von einem scharfen, zusammenziehenden, sauren Geschmacke ist. Diefs ist die überoxydirte Jodsäure. Sie ist bedeutend schwerer, als das Wasser und sinkt schnell zu Boden. Wird sie ungefähr bis zum Siedepunkte des Baumöls erhitzt, so kommt sie zum Schmelzen, wobei sie verflüchtiget und auf einmal zersetzt wird, indem sich Jodsuperoxydgas und Sauerstoffgas entwickeln. Es entsteht dabei keine Explosion und die Temperatur scheint bei dieser Zersetzung nicht erhöht zu werden, vermuthlich weil die Grade der Innigkeit, womit der Sauerstoff einerseits mit der Jodsäure, andrerseits mit dem Superoxyd verbunden ist, nur ganz unbedeutend verschieden von einander sind.

Die oxydirte Jodsäure ist im Wasser leicht löslich, zerfliefst sogar in feuchter Luft, bleibt dagegen in trockener Witterung unverändert. Ihre Auflösung röthet erst und bleicht dann das Lakmuspapier, und im Allgemeinen verwandelt sie die meisten Pflanzenfarben in ein blasses Gelb. Sie oxydirt alle Metalle, mit welchen sie versucht worden ist, selbst Gold und Platin. Die Lösung kann durch Abdunsten concentrirt werden; sie verdickt sich dabei erst wie ein Syrup, dann wie ein Mus, und end-

lich, wenn die Temperatur nicht zu hoch getrieben wird, kann das Wasser ganz ausgetrieben werden und die trockene Säure bleibt von derselben Beschaffenheit zurück, wie sie vor der Auflösung war.

Wenn man sie in trockener Gestalt mit brennbaren Körpern, z. B. Kohle, Schwefel, Harz, Zucker, u. dergl. mengt und erhitzt, so detonirt sie.

Diese Säure hat eine ganz ausgezeichnete Neigung, sich mit allen anderen Säuren zu verbinden, welche sie nicht reduciren können, so dafs man sie dadurch nicht rein erhalten kann, wenn man ihre Salze mit Säuren, z. B. oxydirt jodsaure Baryterde mit Schwefelsäure, oder oxydirt jodsaure Kalkerde mit Kleesäure, zerlegt.

Diese Doppelsäuren bilden sich der Anwesenheit des Wassers ungeachtet, und werden durch dieses nicht zerlegt.

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in eine warme concentrirte Auflösung von oxydirter Jodsäure, so fällt ein weifser Körper zu Boden, der aus Schwefelsäure und oxydirter Jodsäure besteht. Wird die Flüssigkeit hierauf erhitzt, so schmilzt die Verbindung und krystallisirt nachher beim Erkalten in blafsgelben Krystallen. Nimmt man diese Krystalle heraus und erhitzt sie für sich allein, so schmelzen sie sehr leicht und sublimiren ohne zerlegt zu werden, ungeachtet dazu eben soviel Hitze erfordert wird, als zur Zersetzung der oxydirten Jodsäure selbst. Wenn man sie indessen einer allzu strengen Hitze aussetzt, so erleiden sie eine theilweise Zersetzung, und entwickeln ein Gemisch von Jodsuperoxyd und Sauerstoffgas; wasserhaltige Schwefelsäure aber bleibt zurück.

Mit Salpetersäure, die in eine warme concentrirte Auflösung von oxydirter Jodsäure gegossen wird, vereiniget sich die letztere, und schiefst beim Erkalten in farbenlosen rhomboëdrischen Tafeln an. Diese Doppelsäure enthält Wasser; wenn daher die Krystalle erhitzt werden, sublimiren sie sich nur zum Theil; der Rückstand wird zerlegt und giebt Jodsuperoxyd, Sauerstoff und wasserhaltige Salpetersäure.

Mit der Phosphorsäure giebt sie eine feste, gelbe, krystallinische, wasserhaltige Verbindung, welche unverändert sublimirt werden kann. Von der flüssigen phosphorichten Säure wird die oxydirte Jodsäure aufgelöst; beim Erwärmen der Auflösung schlägt sich aber Jodsuperoxyd nieder und es wird eine Verbindung von oxydirter Jodsäure und Phosphorsäure gebildet.

Mit Boraxsäure giebt sie eine leichtlösliche Verbindung, die nicht krystallisirbar ist, nach der Abdunstung zur Trockenheit eine weifse Farbe hat, und zu ihrer Zersetzung eine höhere Temperatur, als die oxydirte Säure allein, erfordert.

Wenn die oxydirte Jodsäure in Pflanzensäuren aufgelöst wird, fangen diese nach einer Weile an durch sie zerlegt zu werden, indem kohlensaures Gas mit Brausen entweicht und Jodsuperoxyd gefällt wird.

Mit Salzsäure giebt die oxydirte Jodsäure eine sehr merkwürdige wasserfreie Verbindung. Leitet man nämlich gasförmiges Salzsäure-Superoxydul über Jodsuperoxyd, so wird das Gas absorbirt, und ein tropfbar flüssiger, gelblicher, sehr saurer Körper gebildet, welcher die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht. War das Salzsäure-Superoxydul im Ueberschusse, so wird es von der Flüssigkeit verschluckt; war hingegen das Jodsuperoxyd im Ueberschusse vorhanden, so wird dasselbe von der Flüssigkeit aufgelöst, und giebt derselben, nach Verhältnifs der aufgelösten Menge, eine mehr oder minder gelblich braune Farbe. Das erhaltene Liquidum ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine wasserfreie Doppelsäure, aus Salzsäure und oxydirter Jodsäure bestehend. Wird diese Doppelsäure erhitzt, so wird sie zum Theil so zerlegt, dafs die Salzsäure in Superoxydul verwandelt wird und als solche entweicht, dabei aber Jodsuperoxyd sich bildet, und den unzerlegten Theil der Doppelsäure gelbbraun färbt. In Wasser löst sie sich in allen Verhältnissen auf, selbst wenn dasselbe Jodsuperoxyd aufgelöst enthält, und diese Lösung hat die Eigenschaft, die Farbe der Indigolösung zu zerstören.

Die oxydirte Jodsäure wird auch auf dieselbe Weise, wie die oxydirte Salzsäure gebildet. Wenn nämlich das Jodsuperoxyd in Aetzkali aufgelöst wird, so desoxydirt sich ein Theil davon zu Jodsäure, während der überschüssige Sauerstoff davon sich mit einem anderen Theile zur oxydirten Jodsäure verbindet. Diese Säure bildet mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden eigene, detonirende, den oxydirt salzsauren Salzen analoge, Salze, die sich überdiefs noch durch einen gewissen Grad der Schwerlöslichkeit auszeichnen, so dafs sogar die mit den Alkalien gebildeten Salze schwerlöslich sind. Um zu diesem Behufe aus einer gegebenen Menge Jodsuperoxyd die gröfstmögliche Menge oxydirter Säure zu erhalten, pflegt man erst das Jodsuperoxyd mittelst des Salzsäure-Superoxyduls zu überoxydiren, dann aber die Doppelsäure mit einem Alkali zu sättigen, wobei man ein Gemenge von salzsaurem und oxydirtjodsaurem Alkali erhält.

Die oxydirte Jodsäure besteht aus 72,25 Theilen Jodsäure und 27,75 Theilen Sauerstoff; oder 100 Theile Jodsäure nehmen, um sich in oxydirte Jodsäure zu verwandeln, 41 Theile Sauerstoff; 100 Theile Jodsuperoxyd aber 32 Theile Sauerstoff auf. Ihre Sättigungs-Capacität ist sehr gering, nämlich 4,586, oder $\frac{1}{6}$ des überschüssigen Sauerstoffs, oder $\frac{1}{8}$ des ganzen Sauerstoffgehalts. Zwischen der oxydirten Jodsäure und dem Jodsuperoxyd hat man noch keine Verbindungen des Sauerstoffs mit der Jodsäure weiter hervorbringen können.

Ich werde nun noch die Ansichten über die Natur des Jodsuperoxyds anführen, nach welchen es ein einfacher Körper ist, den man Jod nennt. Was wir im Vorhergehenden Jodsäure genannt haben, ist nach dieser Ansicht, eine Verbindung des Jods mit Wasserstoff, Jodwasserstoffsäure. Wenn sich diese Säure mit Basen verbindet, werden diese vom Wasserstoff reducirt und Jodmetalle gebildet. Was wir daher jodsaures Kali und Natron genannt haben, ist daher nur Jodkalium und Jodnatrium. Wenn das Jod daraus durch eine Säure ausgetrieben werden soll, so mufs das Kalium oder Natrium

sich oxydiren, um sich mit der Säure verbinden zu können, daher setzt man Mangansuperoxyd zu, um diese Oxydation zu begünstigen; widrigenfalls würde die Säure zum Theil reducirt werden. Wenn die Jodwasserstoffsäure in der Luft braun wird und endlich Jod absetzt, so oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten der Luft, und es findet hier das nämliche statt, als wenn der Schwefel aus mit Schwefel-Wasserstoffgas geschwängertem Wasser in offenen Gefäſsen sich ausscheidet.

Der Jod hat nur eine einzige bekannte Oxydationsstufe, die Jodsäure, welche wir im Vorhergehenden oxydirte Jodsäure genannt haben, und die ganz wie die Chlorsäure aus 2 Maaſs Jod und 5 Maaſs Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Alle Schriften, welche von Jod handeln, sind nach dieser letzten Ansicht abgefaſst, und man hat die Entdeckung der Eigenschaften des Jods als eine Bestätigung der neuen Lehre von der Natur der Salzsäure angesehen. Sie können aber, wie wir gesehen haben, nach beiden Ansichten erklärt werden.

Das einzige was bei dem Jod, nach der neuen Ansicht, weniger natürlich ausfällt, ist die ausnehmend saure Beschaffenheit der flüssigen Verbindung von Chlor und Jod, welche, mit der Annahme, daſs sie aus zwei sehr starken Sauerstoffsäuren besteht, sehr gut übereinstimmt. Dieses kann aber nicht als ein Beweis gegen die eine oder gegen die andere Ansicht angesehen werden.

8. *Fluſsspathsäure, oder Fluſssäure.*

Diese Säure wurde im Jahre 1771 von Scheele entdeckt. Sie kommt in der Natur niemals in freiem Zustande vor, und muſs, wie die meisten übrigen Mineralsäuren aus ihren Verbindungen durch stärkere Säuren ausgetrieben werden. Am häufigsten findet sie sich in Verbindung mit Kalkerde in einem Minerale, dem Fluſsspathe vor, welches schon in früherer Zeit zur Beförderung des Schmelzens der Metalle benutzt worden ist und

von welchem die Säure ihren Namen erhalten hat. Der flufssaure Kalk kommt auch, jedoch in sehr geringer Menge, in den Knochen der Thiere und im menschlichen Urine vor.

Man war mit der Flufssäure schon lange bekannt, ohne sie defshalb in einigermafsen reinem Zustande darstellen zu können, welcher erst 1810 von Thenard und Gay-Lussac entdeckt wurde. Man erhält dieselbe nämlich, wenn man einen, von Kieselerde freien, Flufsspath fein reibt und durchsiebt, dann mit seinem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiretorte übergiefst, deren Hals in eine Vorlage von Blei geht, welche eine kleine Oeffnung zum Herauslassen der sich nicht condensirenden Säure hat. Die Vorlage wird mit Schnee oder Eis umgeben, die Retorte aber gelinde erhitzt. Man hört die Masse bald ins Kochen kommen, und dann destillirt die Flufssäure in liquider Gestalt über und wird in dem abgekühlten Recipienten gesammelt. Die erhaltene Säure ist farbenlos und raucht stark, wenn sie an die Luft kommt. Sie behält bei allen Temperaturen unter + 15° ihre flüssige Gestalt; bei höheren Graden aber fängt sie an sich zu verflüchtigen. Sie mufs in Gefäfsen von Metall, am besten von Blei, aufbewahrt werden, welche recht vollgefüllt und gut verschlossen sein müssen.

Die Dämpfe dieser Säure sind schärfer, als die von der Salzsäure, und das Einathmen derselben soll gefährlich sein. Tropft man einige Tropfen Flufssäure in Wasser, so erhitzt sie sich sehr stark und jeder Tropfen erzeugt ein Zischen, als ob rothglühendes Eisen in das Wasser gesteckt würde. In Berührung mit Glas erhitzt sie sich stark, kommt ins Kochen und verfliegt in Gestalt von kieselerdehaltigem flufssauren Gase, wobei das Glas zerfressen und zerlegt wird und die Säure ein saures Doppelsalz von Flufssäure, Kali und Kieselerde zurückläfst.

Die mit Wasser verdünnte Flufssäure wirkt ebenfalls stark auf Glas, aber ohne sich als Gas zu verflüchtigen, und bildet dabei ein saures, im Wasser schwer auflösli-

ches Salz von Flufssäure, Kieselerde und Kali. Bereitet man flüssige Flufssäure in der Absicht, Glas damit zu ätzen und solches matt anlaufen zu lassen; so thut man am besten, Wasser in die Vorlage zu schlagen, wodurch die Säure besser condensirt wird. Am besten bedient man sich hierzu des Taf. III. Fig. 10. und 11. angegebenen Apparats, der ganz aus Blei gemacht sein und dessen bleierner Pfropf am Rohre beim Destilliren in den Hals der Retorte eingekittet werden mufs, und zwar mit einem Kitte aus Bernsteinfirnifs und Thonerde, die aus Alaun niedergeschlagen worden ist. Die Säure wird im Wasser in einer Flasche aufgefangen, worin man das Entwickelungsrohr leitet. Die Bleiflaschen werden zu diesem Behuf am besten so gemacht, dafs man sie in zwei Hälften giefst und diese dann mit geschmolzenem Blei zusammenlöthet.

Gay-Lussac und Thenard warnen vor den Wirkungen der Flufssäure auf die Haut, die selbst in geringen Mengen äufserst heftig und unerträglich schmerzhaft sind, und bösartige Wunden verursachen, welche langsam heilen. Man braucht nur die Haut mit der Spitze einer Nadel zu berühren, die mit flüssiger Flufssäure befeuchtet ist, um sich einer schlaflosen Nacht und zuweilen sogar Fieberanfällen auszusetzen. Einige junge Chemiker, welche bei ihren Versuchen behülflich waren, und unvorsichtigerweise ein Paar Finger einige Sekunden lang den Dämpfen der Säure aussetzten, bekamen davon schwere Schäden, die erst nach mehreren Wochen heilten. Die gewöhnliche Wirkung der Säure ist zuerst ein heftiger Schmerz auf der damit berührten Stelle, dann werden die umliegenden Theile weifs und schmerzhaft, und obenauf bildet sich eine Blase mit einer dicken weifsen Decke, welche Eiter enthält. Die Flufssäure verbindet sich so mit der Haut, dafs sie selbst durch Kali nicht weggewaschen werden kann, wiewohl das Anfeuchten mit diesem den Schaden lindert; auch wird der Schmerz gemildert, wenn man die Blase so schnell wie möglich öffnet. Bei der gewöhnlichen Flufssäure verhindert die An-

wesenheit des Wassers und der Kieselerde diese Wirkungen.

Die liquide Flufssäure enthält einen Antheil Wasser, der zu ihrem Bestehen nothwendig ist und nicht von ihr geschieden werden kann, ohne sie an dessen Stelle mit einer andern Base zu verbinden. In dem Zustande, in welchem man sie auf die beschriebene Weise erhält, führt sie mitunter etwas schweflichte Säure oder Schwefel-Wasserstoffgas bei sich; dagegen kein flufssaures Blei. Der Schwefel setzt sich nach einigen Stunden aus der Säure ab, und sie wird alsdann klar. Diese Beimengungen rühren von der Einwirkung der Bleiretorte auf die Schwefelsäure und das darin enthaltene Wasser her.

Die Zusammensetzung der Flufssäure ist nicht mit Gewifsheit bekannt. Sie scheint jedoch eine der sauerstoffreichsten Säuren zu sein. Ihre Sättigungs-Capacität geht bis zu 72,718, so dafs sie unter den bisher bekannten Körpern die gröfste hat, und es ist wahrscheinlich, dafs sie auch eben soviel, nämlich 72,718 Prozent Sauerstoff enthält.

Bei ihren Versuchen entdeckten Gay-Lussac und Thenard eine interessante Verbindung der Flufssäure mit der Boraxsäure, welche sie *Acide fluoborique* nannten. Wenn man nämlich in einem eisernen Rohre, z. B. in einem, am andern Ende verschlossenen Flintenlaufe, ein Gemenge von 2 Theilen feingeriebenen Flufsspaths mit 1 Theil geschmolzener und dann gepulverter Boraxsäure zusammenschmelzt, so erhält man bei der Weifsglühhitze ein Gas, welches klar und farbenlos ist, in feuchter Luft einen Dampf von sich giebt, der so dicht ist, als ob salzsaures Gas und Ammoniak mit einander gemengt würden, der die Pflanzenfarben stark röthet, animalische und vegetabilische Stoffe verkohlt und zerstört, das Glas aber nicht angreift. Das specifische Gewicht dieses Gases ist nach John Davy 2,27. Es löst sich im Wasser eben so heftig, wie das salzsaure Gas auf, das Wasser erhitzt sich dabei, vermehrt sein Volumen bedeutend, und nimmt dabei das 700fache seines Volumens

von dem sauren Gase auf; das specifische Gewicht der Flüssigkeit beträgt sodann 1,77. Das mit der gasförmigen flufssauren Boraxsäure gesättigte Wasser ist klar, rauchend und im höchsten Grade ätzend. Durch Kochen kann man $\frac{1}{3}$ des darin enthaltenen Gases austreiben; dann aber hält es dasselbe an sich und gleicht in diesem Zustande der concentrirten Schwefelsäure dem Ansehen sowohl, als den fressenden Eigenschaften nach. Bei sehr hoher Temperatur kommt es ins Kochen und destillirt unverändert über. Es verbindet sich mit mehreren Basen zu eigenen Doppelsalzen.

Das saure Gas wird selbst von der concentrirten Schwefelsäure verschluckt, die ihr 50faches Volumen davon aufnimmt und davon schwerflüssig wird. In Wasser gegossen, soll sie einen weifsen Stoff fallen lassen, der noch nicht genauer untersucht ist. Nach J. Davy's Angabe erhält man diese Doppelsäure weit leichter, als auf die oben angegebene Weise, wenn man in einer Glasretorte 1 Theil geschmolzener und darauf feingeriebener Boraxsäure und 2 Theile geschlemmtes Flufsspathpulver mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure zusammenmischt. Man erhitzt die Masse gelinde und setzt die Arbeit so lange fort, als noch etwas Gas entwickelt wird. Statt der Boraxsäure kann man auch eben soviel gebrannten Borax als Flufsspath anwenden, mufs aber dann $\frac{1}{2}$mal mehr Schwefelsäure dazu nehmen.

Wenn die Entwickelung der Flufssäure in Glasgefäfsen geschieht, so löst das Gas derselben einen guten Theil von der Glasmasse auf, jedoch so, dafs es mehr von dem Kali als von der Kieselerde aufnimmt, daher von dieser an den inneren Wänden des Gefäfses ein Theil als ein mehliger Ueberzug zurückbleibt. Auf dem Boden, wo die Masse liegt und die Einwirkung der Säure durch Wärme unterstützt wird, wird das Gas noch stärker angefressen, so dafs es zuletzt, wenn es dünn war, ganz durchdrungen wird. Das Glas, welches hierbei aus der Retorte übergeht, ist eine Verbindung von Flufssäure und Kieselerde; wenn es mit Wasser zusammentrifft, so

setzt sich die Kieselerde theils ab, theils wird sie, mit der Flufssäure verbunden, im Wasser aufgelöst. Diese Erscheinung hat ihren Grund darin, dafs die Flufssäure starke Verwandtschaft zur Kieselerde hat, und sich mit dieser zu einer eigenen gasförmigen Doppelsäure, der kieselhaltigen Flufssäure, verbindet. Man erhält diese Doppelsäure, wenn man gleiche Theile gröblich gestofsenes Glas und Flufsspath gut vermengt und mit 6 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht übergiefst. Die Entwickelung des Gases nimmt in wenigen Augenblicken ihren Anfang und geht rasch von statten, mufs aber nach einer Weile durch äufsere Wärme unterstützt werden. Man fängt das Gas über Quecksilber auf. Es greift das Glas nicht im mindesten an, ist farbenlos und klar, hat einen eigenen, stechend sauren, dem der Flufssäure ganz unähnlichen Geruch. Das specifische Gewicht desselben ist, nach J. Davy, 3,53. Wenn dieses Gas auf Feuchtigkeit trifft, so wird ein Theil davon zerlegt, die Kieselerde daraus abgesetzt, und wasserhaltige Flufssäure gebildet. Das Wasser saugt das Gas mit Heftigkeit ein, wird davon erwärmt, und bildet endlich, durch die abgesetzte Kieselerde, eine undurchsichtige Gallerte. Das Wasser kann hierbei, nach J. Davy, das 263fache seines Volumens von dem Gase aufnehmen. Man bereitet die wasserhaltige Säure am besten, wenn man den Boden des Gefäfses mit Quecksilber bedeckt, und die Entbindungsröhre durch das Wasser ins Quecksilber hinunterleitet. Ohne diese Vorsicht würde sich die Röhre bald mit Kieselerde luftdicht verstopfen. Die Kieselerde wird durch das Wasser nicht vollkommen ausgeschieden, sondern es bleibt ein bedeutender Theil davon in der Auflösung zurück, und kann durch Natron oder Ammoniak daraus niedergeschlagen werden; doch gelingt es niemals, die Kieselerde völlig von der Flufssäure zu trennen, weil dieselbe nachher einen gewissen Grad von Löslichkeit in Wasser behält.

Die wasserhaltige krystallisirte, nicht aber die geschmolzene Boraxsäure verschluckt das kieselhaltige flufs-

saure Gas und verwandelt sich damit in eine 3fache wasserhaltige Säure, die sich nur in fester Gestalt darstellen läfst, weil sie durch einen Zusatz von Wasser wieder zerlegt wird. Sie ist kein Gemenge der aus Flufs- und Boraxsäure bestehenden Doppelsäure mit Kieselerde, weil sie in diesem Falle sich mit dem Wasser mit Heftigkeit verbinden und Wärme dabei erregen müfste. Statt dessen aber stöfst sie das Wasser anfangs von sich, als ob sie ölig wäre, und wenn dasselbe dann in sie eindringt, so erwärmt es sich ganz schwach. Sonst wird das kieselhaltige flufssaure Gas so gut wie gar nicht von trocknen Körpern verschluckt, selbst krystallisirtes kohlensaures Kali und Borax nehmen nach mehreren Tagen nur unbedeutende Mengen davon auf.

100 Theile Flufssäure nehmen 140 bis 141 Theile Kieselerde auf, d. h. dieses Gas besteht aus $41\frac{2}{3}$ Theilen Flufssäure und $58\frac{1}{3}$ Theilen Kieselerde, und beide enthalten eine gleiche Menge Sauerstoff. Die Verbindung der Flufssäure mit der Kieselerde giebt eigene Doppelsalze, in welchem jedoch das Verhältnifs zwischen der Kieselerde und Säure veränderlich ist, und gewöhnlich ist die Menge der Flufssäure im Verhältnifs gegen die Kieselerde gröfser, als im Gase. Dagegen in ihrer Verbindung mit der Thonerde (im Topase) ist der Kieselerdegehalt, gegen die Flufssäure, dreimal gröfser, als in dem Gase. Wenn die kieselerdige Flufssäure nach dem Einsaugen im Wasser durch Verdunstung concentrirt wird, so geht erst das Wasser und dann ein Gemenge von wasserhaltiger und kieselerdiger Flufssäure fort.

Die angeführten Eigenschaften der Flufssäure machen sie übrigens zum Glasätzen brauchbar. Man überzieht zu diesem Behufe eine Glastafel mit Aetzwachs, ritzt die Zeichnung etc. mit einem Stahlstifte ein, so dafs das Glas vom Wachse entblöst wird, übergiefst hierauf die Scheibe mit flüssiger Flufssäure (wie man zu ätzendes Kupfer mit Scheidewasser übergiefst) und läfst dieselbe dann in der Sonne eintrocknen. Man macht hierauf die Scheibe lauwarm, damit das Wachs abläuft, und wäscht das übrige

mit einer warmen Auflösung von grüner Seife ab. Noch leichter, aber weniger schön, läfst sich dieses Aetzen machen, wenn man das zu ätzende Glas über ein passendes Gefäfs legt, worin eine Mischung von Schwefelsäure und Flufsspath ist, die man gelinde erwärmt. Das Gas, welches sich dabei entwickelt, ätzt in das Glas und in $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Gravirung fertig. Das Gravirte ist matt, kann aber polirt werden. Enthielt die Schwefelsäure Wasser, das durch die Hitze zugleich mit dem Gase ausgetrieben wurde, so bildet sich auf dem Glase eine flüssige Säure, durch welche das Gravirte meistens polirt wird.

In Ermangelung destillirter Säure kann man auch recht gut auf Glas ätzen, wenn man die Aetzplatte, wenn sie vorher mit einem gewöhnlichen Wachsrande umgeben worden, mit Schwefelsäure, welche mit doppelt soviel Wasser dem Gewichte nach verdünnt ist, übergiefst und sie dann mit feingeschlemmtem Flufsspath übersiebt. Nach ein Paar Stunden, oder früher, ist die Gravirung gewöhnlich fertig.

Davy, Gay-Lussac und Thenard haben eine grofse Anzahl Versuche über die Zerlegung der Flufssäure angestellt. Das Resultat davon ist gewesen, dafs Kalium, wenn es in kieselerdehaltigem flufssauren Gase erhitzt wird, sich entzündet und mit Lebhaftigkeit brennt. Nach dem Verbrennen bleibt eine chokolatenbraune Masse zurück, welche im Wasser Wasserstoffgas von einem unangenehmen Geruch entwickelt, und eine dunkelbraune unlösliche Masse zurückläfst. Wenn man diese trocknet und erhitzt, so entzündet sie sich in der Luft, stöfst kieselerdehaltiges flufssaures Gas aus, und hinterläfst ein aus Flufssäure, Kali und Kieselerde bestehendes Doppelsalz. In diesem Versuche scheint die Flufssäure reducirt zu werden und ihr brennbares Radikal mit dem Kalium und Silicium zu einer brennbaren Masse sich zu verbinden, aus welcher man jedoch das Radikal der Flufssäure isolirt darzustellen nicht vermocht hat, so dafs man von dessen verschiedenen Eigenschaften etwas hätte in Erfahrung bringen können.

Nach Davy's Angabe soll dasselbe, wiewohl in sehr geringer Menge, erhalten werden können, wenn die flüssige Flufsspathsäure durch die elektrische Säule zerlegt wird. Allein Davy kannte damals die reinere Flufssäure nicht, und es ist also ungewifs, inwiefern die dunklen Flecken, die sich am negativen Leiter ansetzten, dem Radikal der Flufssäure, oder der Kieselerde, oder beiden zugleich angehörten. Dieses problematische Radikal hat den Namen Fluorium erhalten.

Nachdem Davy die neue Theorie von der Salzsäure aufgestellt hatte, wollte er dieselbe auch auf die Flufssäure anwendbar machen; dazu wurde aber die Entdekkung eines dem Superoxyde der Salzsäure und der Jodsäure analogen Körpers erfordert, welchen man jedoch nicht darstellen konnte. Davy hat indessen die Existenz eines solchen Körpers durch folgenden Versuch wahrscheinlich gemacht. Er liefs flufssaures Silberoxyd der Einwirkung von gasförmigem Salzsäure-Superoxydul aussetzen. Beim Erhitzen des Silbersalzes wurde das Salzsäure-Superoxydul eingesogen, salzsaures Silberoxyd gebildet, das Innere des Glasgefäfses von der Flufssäure angefressen und endlich Sauerstoff in Gasgestalt entwickelt. Wenn er den Versuch in Metallgefäfsen machte, überzog sich das Metall innerlich mit einem flufssauren Salze. Bei diesem Versuche mufste also entweder ein gasförmiges Superoxyd der Flufssäure, oder ein Gemenge von wasserfreier, reiner und isolirter Flufssäure in Gasform mit Sauerstoffgas gebildet worden sein. Davy nimmt das Erstere an, und erklärt die Entwickelung von Sauerstoff bei Anwendung gläserner Gefäfse so, dafs derselbe von der Kieselerde und dem Alkali im Glase herrühre, aus welchen der gasförmige Körper, den er für einfach hält, und Fluorine *(Fluor)* nennt, dasselbe vertreibt. Die Anwendung dieser Ansicht auf das vorher Angeführte braucht wohl keine nähere Auseinandersetzung.