universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Neues Handwörterbuch der Chemie

auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie ...

Beraunit - Elektrum

Fehling, Hermann Christian von

1875

E

urn:nbn:at:at-ubi:2-5155

Dysluit von Sterling in New-Jersey, in dunkel gefärbtem Kalkstein eingewachsene Krystalle, Octaeder bildend, gelblichbraun, glasglänzend, undurchsichtig, hat H. = 4,5 und specif. Gewicht = 4,551. Schmilzt vor dem Löthrohre mit Borax langsam zu einem dunkel granatrothem Glase. Thomson[1]) fand darin 30,49 Thonerde, 41,93 Eisenoxyd, 16,80 Zinkoxyd, 7,60 Manganoxydul, 2,97 Kieselsäure, 0,40 Wasser, und es scheint das Mineral als der Spinellformel entsprechend zwischen Automolit und Magnetit zu liegen. *Kt.*

Dyslysin s. Cholalsäure (Bd. II, S. 647).

Dyslyt s. Citraconsäure (Bd. II, S. 721).

Dyslytit ist nach Shepard ein bräunlich-schwarzes Pulver, welches bei einer grossen Anzahl Meteoreisenmassen zurückbleibt, wenn man sie in Säuren löst. Es beträgt 0,25 bis 2,25 Proc. der Massen, und ist eine Verbindung von Nickel, Eisen und Magnesium. *Kt.*

Dysodyl, Stinkkohle, eine bei Melilli in Sicilien und auch in Tasmania[2]) vorkommende feinblätterige Schieferkohle.

Dyssnit von Franklin in New-Jersey scheint ein eisenhaltiger Rhodonit zu sein, dessen Oxydul in Oxyd umgewandelt ist, da Thomson[3]) 38,39 Kieselsäure, 51,67 Manganoxyd, 9,44 Eisenoxyd fand, was bei der Annahme ursprünglichen Oxyduls auf $MnO \cdot SiO_2$ führt und das Eisenoxyd als Beimengung zeigt. *Kt.*

Dystomit syn. Datolith.

E.

Eau de Cologne, Kölnisches Wasser. Das bekannte Riechmittel, eine Lösung von ätherischen Oelen in Weingeist. Es giebt eine Anzahl von Vorschriften zu solchem Riechwasser; um ein vorzügliches Präparat zu erhalten, muss ein ganz reiner vollkommen fuselfreier Spiritus genommen werden; die ätherischen Oele müssen rein und möglichst harzfrei sein, und in solchem Verhältniss genommen werden, dass die Lösung nicht zu stark rieche, und nicht ein einzelnes Oel im Geruch vorherrscht und erkennbar ist. Als Beispiele von den vielen publicirten Vorschriften geben wir einzelne:

Je 2 Loth Bergamottöl, Citronöl, *Essence d'Orange, limonettes* und *petits grains*; je 1 Loth Cedroöl, Cedratöl, Portugalöl, Neroliöl; $\frac{1}{2}$ Loth Rosmarinöl, $\frac{1}{4}$ Loth Thymianöl, Spiritus von 0,857 specif. Gew. 7 Liter (Förster).

2 Kil. Citronöl, 1 Kil. Bergamottöl, 300 Grm. Neroliöl, 250 Grm. Lavendelöl, 125 Grm. Rosmarinöl, 15 Grm. Salmiakgeist, 230 Liter Spiritus von 0,845 specif. Gewicht (Otto).

Nach Ure wäre von Farina, dem Erfinder des Kölnischen Wassers, nachstehende Vorschrift gegeben: $1\frac{1}{3}$ Loth Salbei, $1\frac{1}{3}$ Loth Thymian, 24 Loth Melisse, 24 Loth Krausemünze, 1 Loth Calmuswurzel, $\frac{1}{2}$ Loth Angelikawurzel, $\frac{1}{4}$ Loth Campher, 8 Loth Rosenblätter, 8 Loth Veilchenblätter, 4 Loth Lavendel, 1 Loth Orangeblüthen, 2 Loth Wermuth, 1 Loth Muskatnuss, 1 Loth Gewürznelken, 1 Loth Zimmt, 1 Loth Muskatblüthe, 2 Stück Orangen und 2 Stück Citronen werden mit 600 Pfd. reinem Spiritus übergossen, und nach 24stündiger Maceration werden 400 Pfd. abdestillirt; im Destillat löst man Citronöl, Cedroöl, Melissenöl, Lavendelöl je 3 Loth; Neroliöl Rosmarinöl, Jasminblüthenöl je 1 Loth; Bergamottöl 24 Loth.

Oft wird auch dem Eau de Cologne noch eine Spur Moschus zugesetzt, aber eine so geringe Menge, dass der Moschusgeruch nicht bemerkbar ist.

Durch längeres Stehen der Lösung wird der Geruch feiner, indem die einzelnen Gerüche sich mehr ausgleichen. *Fg.*

---

[1]) Dessen Outl. of Min. *1*, p. 220. — [2]) Church, Sill. Am. J. [2] *35*, p. 157. — [3]) Lyc. Nat. Hist. New-York, *3*, p. 33.

Eau de Javelle s. unterchlorigsaures Kali (Bd. II, S. 629).

Eau de Luce s. unter Bernsteinöl (Bd. II, S. 10).

Ebenholz. Der schwarze Kern von *Diospyros Ebenum* L., einem auf Ceylon, Madagascar u. a. O. wachsenden Baume. Das Holz ist wegen seiner Härte und Dichte geschätzt; es nimmt eine schöne Politur an und ist schwerer als Wasser; es enthält bei 100° getrocknet 49,8 Kohlenstoff auf 5,3 Wasserstoff und 44,9 Sauerstoff; beim Erhitzen verbreitet es einen balsamischen Geruch.

Eberesche syn. *Sorbus aucuparia* (s. d.).

Eblanin, Eblanit syn. Pyroxanthen.

Ebonit ist gehärteter Kautschuk (s. d. Art.) wegen seiner Aehnlichkeit mit Ebenholz so genannt.

Ebullioskop s. unter Alkoholometrie (Bd. I, S. 283).

Eburin. So nennt Latry[1]) ein Kunstproduct, welches er darstellt, indem er ein Gemenge von Elfenbeinpulver oder von Knochenpulver mit Eiweiss oder Ochsenblut in Formen bringt, in welchen es einem starken Druck ausgesetzt und zugleich erhitzt wird. Das Eburin leitet nicht die Elektricität, es ist so hart, dass es sich nicht feilen oder drehen lässt. *Fg.*

Ebur ustum nigrum, gebranntes Elfenbein syn. Beinschwarz oder Knochenkohle (s. d.).

Ecballium. Die Früchte von *Ecballium Elaterium* A. Rich (*Momordica Elaterium* L.), *Fructus Ecballii* s. *Elaterii* enthalten ausser Elaterin (s. d.) nach Walz[2]) noch Prophetin und verschiedene Substanzen, welche aus der Lösung in wässerigen Alkalien durch Säuren gefällt werden; er nennt 1) Ecbalin oder Elaterinsäure einen gelben harzartigen Körper, der sich in 20 Thln. Wasser löst, in Weingeist und Aether und in alkalischer Flüssigkeit löslich ist; 2) Elaterid, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist und in alkalischen Flüssigkeiten; 3) Hydroelaterin, gelbe amorphe Masse, in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien löslich. *Fg.*

Ecclegma, Linctus oder Lecksaft hiess früher ein dickflüssiges Gemenge eines Heilmittels mit Zuckersyrup oder Honig.

Ecgonin. Zersetzungsproduct des Cocceins s. Bd. II, S. 753.

Echicerin, Echicerinsäure, Echikautchin, Echiretin und **Echiteïn** s. Ditarinde (Bd. II, S. 1005).

Echiniten, Krötensteine in manchen Gegenden genannt, sind fossile Strahlthiere, welche sich in der Kreide, hier aus Feuersteinmasse bestehend, wie im weissen Jura finden.

Echinococcusbälge[1]). Die Mutterblasen der Echinococcen oder Hülsenwürmer, die sich am häufigsten in der Leber, aber auch in anderen drüsigen Organen entwickeln, schliessen eine Flüssigkeit ein, in welcher sich die Thiere befinden. Die derben, sehr elastischen, structurlosen Häute bestehen nach den Untersuchungen von Lücke[1]) aus einer Substanz, welche dem Chitin sehr nahe steht, aber von kochendem Wasser gelöst wird und sich vom Chitin auch dadurch unterscheidet, dass sie sich mit Salzsäure violett färbt, und aus der Lösung durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Gleich dem Chitin liefert sie beim Kochen mit Schwefelsäure Traubenzucker, und bei der Elementaranalyse Zahlen, welche sich denen des Chitins nähern (C 44,1, H 6,7, N 4,5, O 44,7 Proc.); ältere Blasen sind etwas stickstoffreicher. Der Inhalt der Blasen enthält ausser den Thieren viel Cholesterin. Heintz und Bödeker wiesen darin Bernsteinsäure nach. Eine genauere Untersuchung von Munk[2]) ergab in einer Echinoccenflüssigkeit 98,5 Proc. Wasser und 1,5 Trockenrückstand, wovon 0,96 Asche und 0,60 organische Substanz. Qualitativ wurden entgegen früheren Angaben eine geringe Menge von Eiweisskörpern, Zucker, Harnstoff, Kreatin und mit Wahrscheinlichkeit Bernsteinsäure nachgewiesen. Der von früheren Beobachtern als Bestandtheil angegebene Inosit, sowie Glykogen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Asche bestand zu $^2/_3$ aus Chlornatrium. *G.-B.*

---

[1]) Soc. d'encour. de Paris. 23. Mars 1877, p. 72. — [2]) N. Jahrb. pr. Pharm. *11*, S. 21, 178.

Echinococcusbälge: [1]) Lücke, Arch. f. pathol. Anat. *19*, S. 189. — [2]) Munk, Ebend. *63*, S. 560; Heintz, Jen. Ann. d. Phys. u. Med. *1*, S. 180; Bödeker, Zeitschr. f. rat. Med. (N. F.) *7*, S. 137.

Echites. Die Rinde von *E. scholaris* ist die Ditarinde (s. d. A. S. 1005).

Eckbolin nennt Wenzell[1]) eine nach ihm im Mutterkorn enthaltene eigenthümliche Base, deren Existenz noch nicht erwiesen ist.

Eckebergit syn. Ekebergit.

Eckmannit syn. Ekmannit.

Eddo. Name für *Arum esculentum* s. Bd. I, S. 800.

Edelerde. Bergmann nahm an, dass der Diamant einen eigenthümlichen Bestandtheil, *Terra nobilis*, enthalte.

Edelforsit syn. Aedelforsit.

Edelith syn. Aedelit.

Edelopal s. Opal.

Edelsteine sind gewisse geschliffene zum Schmuck verwendete Mineralien. Man verwendet besonders solche Steine, welche durch Härte, und geschliffen durch Farbe, Glanz, Lichtbrechung u. s. w. sich auszeichnen. Von den eigentlichen Edelsteinen: Diamant, Sapphir, Rubin u. s. w. unterscheidet man wohl die, welche geringere Härte zeigen, und weniger werthvoll sind, oder solche, welche nur hin und wieder in besonders schönen Exemplaren geschliffen werden, als Halbedelsteine[2]) [3]); hierher gehören z. B. Bergkrystall und verschiedene Quarzvarietäten, Rauchquarz, Rosenquarz, Carneol, Achat, Jaspis, Chrysopras, die Opale, Chrysolith, *Lapis lazuli*, Granat, Andalusit, Dichroit, Bernstein u. a. m. *Fg.*

Edelsteine, künstliche. Die Darstellung von Edelsteinen auf künstlichem Wege ist wohl versucht und in einzelnen Fällen bis zu einem gewissen Grade gelungen (vgl. Aluminiumoxyd Bd. I, S. 350, Diamant Bd. II, S. 961), aber nicht so weit, dass solche Kunstproducte hätten Gegenstände des Handels werden können, wenn die Versuche sie darzustellen auch von hohem wissenschaftlichen Interesse sind *). Das was gewöhnlich als künstliche Edelsteine bezeichnet wird, sind gefärbte Glasflüsse (Imitation), welche nur in der Farbe, nicht den Bestandtheilen nach den echten Edelsteinen gleichen. Schon Kunckel (1632 bis 1702) gab Vorschriften zu solchen gefärbten Pasten; Fontanier[1]) veröffentlichte 1778 ein Werk darüber; Douault-Wieland[2]) gab Vorschriften zu solchen Glasflüssen. Die Unterlage bildet ein dichtes stark lichtbrechendes Bleiglas, der Strass (s. unter Glas), ein Doppelsilicat von Blei und Kali; nach Dumas 38,2 Kieselsäure auf 53,0 Bleioxyd, 7,8 Kali und 1,0 Thonerde enthaltend; zur Darstellung wird reine Kieselerde (Bergkrystall) mit Borax, Potasche und Mennige zusammengeschmolzen. Elsner[3]) nimmt 12 Thle. reines Quarz, 6 Thle. trocknes kohlensaures Natron, 2 Thle. gebrannten Borax, 1 Thl. Salpeter, 3 Thle. Mennige. Feil[4]) giebt an nach einer geheim gehaltenen Methode ein noch bleireicheres Glas erhalten zu haben, welches an Glanz und Härte den echten Edelsteinen gleichkommt. Der reine farblose Glasfluss dient zu künstlichen Diamanten, *imitation de diamant*[5]); zur Darstellung von farbigen Edelsteinen vermischt man den fertigen Glasfluss mit passendem Metalloxyd und schmilzt von Neuem, oder man setzt dem Gemenge zur Darstellung von Glasfluss gleich das betreffende Metalloxyd bei. Douault[2]) nimmt auf 1000 Thle. Strass, für:

Topas: 40 Thle. durchsichtiges röthlichgelbes Spiessglanzglas und 1 Thl. Goldpurpur. Oder 10 Thle. Eisenoxyd.

Rubin: 25 Thle. Manganoxyd mit Zusatz von etwas Goldpurpur. Oder Goldpurpur allein.

Amethyst: 8 Thle. Manganoxyd mit 5 Thln. Kobaltoxydul und 0,2 Thle. Goldpurpur.

---

[1]) Chem. Centr. 1865, S. 357. — [2]) Handb. d. Edelsteinkunde von K. E. Kluge. Leipzig 1860. — [3]) Blum, Taschenb. d. Edelsteinkunde. Stuttgart 1834.

Edelsteine, künstl.: *) Vergl. Ebelmen, Ann. min. *4*, p. 173; J. pr. Chem. *54*, S. 143; Daubrée, Compt. rend. *39*, p. 135; J. pr. Chem. *53*, S. 123; H. St. Cl. Deville u. Caron, Compt. rend. *46*, p. 764; Becquerel, Compt. rend. *34*, p. 29; J. pr. Chem. *55*, S. 337. — [1]) Art d'imiter les pierres précieuses. — [2]) Bull. soc. d'encour. *15*, p. 290, 314; vergl. Dumas Chimie appl. aux arts *2*, p. 625, 627 ff. — [3]) Chem. techn. Mittheil. 1850 bis 1852, S. 34; 1867, S. 44. — [4]) Compt. rend. *69*, p. 1342; Chem. Centr. 1870, S. 68. — [5]) Erdmann, J. pr. Chem. *34*, S. 458. — [6]) Bontemps, Ebend. *49*, S. 175. — [7]) Compt. rend. *70*, p. 119; Bull. soc. chim. Paris [2] *113*, p. 477. — [8]) Compt. rend. *69*, p. 1343; *70*, p. 40; Dingl. pol. J. *196*, S. 60.

Granat (Karfunkel), 500 Thle. Spiessglanzglas, 4 Thle. Manganoxyd und 4 Thle. Goldpurpur.
Sapphir: 15 Thle. Kobaltoxydul.
Beryll: 7 Thle. Spiessglanzglas und 0,4 Kobaltoxydul.
Smaragd: 8 Thle. Kupferoxyd und 0,2 Chromoxyd.
Türkis (zu 1000 Thln. Zinnoxydglas) 30 Thle. Kupferoxyd, 3 Thle. Zaffer, 1 Thl. Braunstein.

Elsner[3]) nimmt für 1000 Thle. seiner oben angegebenen Glasmischung, für:
Amethyst: 2,6 bis 3,3 Thle. kohlensaures Manganoxydul.
Goldtopas: 20 Thle. gelbes Uranoxyd.
Smaragd: 13 Thle. Eisenoxyd und 6,5 Thle. kohlensaures Kupferoxyd. Oder 9 Thle. Kupferoxyd und 0,4 Chromoxyd.
Hyalith: 6,5 Thle. Kobaltoxyd, 10 Thle. Mangandioxyd, 16 Thle. Eisenoxyd.
Beryll: 6 bis 7 Thle. Eisenoxyd.
Blaues Glas: 1 bis 1,2 Thle. kohlensaures Kobaltoxydul.

Die Masse ritzt wohl Glas, wird aber von Quarz geritzt und unterscheidet sich durch die geringere Härte und höheres specifisches Gewicht von den echten Edelsteinen; die Reinheit der Masse und die richtige Temperatur beim Schmelzen besonders auch bei den gefärbten Gläsern, ferner der Schliff und die Politur bedingen den Glanz und das Farbenspiel, wovon der Werth dieser Imitationen abhängt[6]).

Baudrimont[7]) giebt an, dass er künstliche Edelsteine aus Kieselsäure mit Magnesia, Kalk, Strontian, Baryt und Bleioxyd dargestellt habe. Gaudin[8]) schmilzt Beryll von Limoges mit Phosphorsäure, Borsäure und Fluorcalcium, Kalk, Magnesia, Baryt u. s. w. im Tiegel oder vor dem Knallgasgebläse zusammen; Thonerde allein wird zu dünnflüssig und krystallisirt leicht beim Erkalten; mit hinreichend Kieselsäure vor dem Knallgaslöthrohr geschmolzen, giebt es eine zähflüssige Masse, die beim Erkalten nicht krystallinisch wird, aber nicht so hart ist wie reine Thonerde. Oder er stellt durch Schmelzen in Porzellangefässen Silicate annähernd von der Zusammensetzung des Granats dar, welche beim Erkalten eine sehr zähflüssige Masse bilden.

Diese künstlichen Steine haben die Härte mindestens von Quarz; sie werden von der Feile nicht angegriffen. Beim Schmelzen vor dem Knallgasgebläse färbt Manganoxyd den Fluss röthlichgelb, ebenso färbt Nickeloxyd; Chrom färbt im Reductionsfeuer unrein himmelblau; im Oxydationsfeuer dunkelgrün. *Fg.*

Edelweiss, *Gnaphalium Leontopodium* L. Diese auf den höheren Bergen wachsende Pflanze gab getrocknet 6,5 Proc. Asche[1]), welche in 100 Thln. enthält: 29,0 Kali, 23,7 Kalk, 6,7 Magnesia, 1,6 Ferriphosphat, 5,5 Phosphorsäure, 5,0 Schwefelsäure, 1,0 Kieselsäure, 7,1 Chlorkalium, 20,3 Kohlensäure. *Fg.*

Edenit ist grauer bis farbloser Grammatit von Edenville in New-York.

Edingtonit, ein seltenes Mineral von Kilpatrik in Dumbartonshire in Schottland, dessen kleine Krystalle quadratisch, die Combination von ∞P mit zwei stumpfen Sphenoiden bildend, parallel ∞P spaltbar sind. Er ist graulich-weiss bis lichtroth, glasglänzend, durchscheinend, hat H. = 4,0 bis 4,5 und G. = 2,69 bis 2,71. Vor dem Löthrohre schwierig schmelzbar zu klarem Glase; in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Enthält[2]) [3]) nahezu 1 Ba O, 1 Al_2O_3, 3 $Si O_2$ und 3 H_2O. *Kt.*

Educt nennt man einen bei der Zersetzung sich ausscheidenden Körper, der als solcher schon in der Verbindung vorhanden war, also nicht erst bei der Zersetzung gebildet wurde; im Gegensatz ist Product der bei der Zersetzung auch erst gebildete Körper; viele ätherische Oele, Citronöl u. s. w. sind „Educte", sie waren schon in der Pflanzensubstanz fertig enthalten; Bittermandelöl, Senföl sind „Producte", sie bilden sich erst bei der Einwirkung von Wasser auf gewisse Bestandtheile der Mandeln, des Senfs u. s. w.; sie waren nicht schon gebildet in den Pflanzensubstanzen enthalten. *Fg.*

Edulcoration, Aussüssen, nennt man das Auswaschen, wenn der zu lösende Bestandtheil werthlos, der unlösliche Rückstand aber benutzt wird (Aussüssen von Niederschlägen u. dgl. s. Bd. I, S. 912).

---

[1]) Bauer, Wien. Acad. Ber. *36*, S. 200; Chem. Centr. 1859, S. 813. — [2]) Turner, Pogg. Ann. *5*. S. 196. — [3]) Heddle, Phil. Mag. *9*, p. 179.

Edwardsit syn. Monacit.

Effervesciren syn. Aufbrausen (Bd. I, S. 907).

Efflorcarbonat ist von den Mineralogen wohl das durch Auswittern sich bildende kohlensaure Natron (Soda) genannt.

Efflorescіren, Auswittern (s. Bd. I, S. 922).

Effusion nennt Graham[1]) die Diffusion von Gasen durch eine feine Oeffnung in dünner Wand; wogegen die Diffusion durch Capillarröhren als „Transpiration", durch Poren von grosser Feinheit als „Diffusion" bezeichnet wird.

Egeran, stengliger und stark gestreifter Vesuvian von Haslau bei Eger.

Ehlit, gewöhnlich traubige und nierenförmige stalaktitische Aggregate bildend, welche aussen drusig bis glatt, im Inneren radialblätterig sind, auch derb und eingesprengt, in einer Richtung vollkommen spaltbar, smaragdgrün, im Inneren der Aggregate spangrün, perlmutterglänzend auf den Spaltungsflächen, kantendurchscheinend, hat spangrünen Strich, H. = 1,5 bis 2,0 und G. = 3,8 bis 4,27. Im Kolben erhitzt zerspringt er sehr heftig und schmilzt vor dem Löthrohre zur schwarzen Kugel. Enthält nach den Analysen des von Ehl bei Linz, Libethen in Ungarn, Nischne Tagilsk am Ural und aus Cornwall[2]) 5 CuO, 1 P_2O_5 und 3 H_2O, wogegen im ersten auch Vanadinsäure gefunden wurde[3]). *Kt.*

Ehrenbergit, ein amorphes rosenrothes Mineral in Klüften des Trachyt im Siebengebirge, nach G. Bischof und Schnabel[4]) ein wasserhaltiges Silicat von Thon-, Kalkerde u. s. w., vor dem Löthrohre zu glasigem Email schmelzend. *Kt.*

Ei[1]). Chemisch genauer untersucht sind nur die Eier solcher Thiere, welche dieselben ausscheiden und bei denen sich der Embryo ausserhalb des mütterlichen Organismus entwickelt. Am eingehendsten untersucht sind jene der Vögel, der Fische und einiger Amphibien und Reptilien.

Das Ei der Vögel als Ganzes betrachtet, so wie es gelegt wird, besteht aus dem Dotter (*Vitellum*, Eigelb), dem Weissen des Eies, Eierweiss (*Albumen*) und der Eischale. Die letztere ist auf dem grössten Theile ihrer inneren Fläche von einem zarten Häutchen überzogen; nur am dickeren stumpferen Ende des Eies liegt diese Membran der Schale nicht unmittelbar an, sondern lässt hier einen mit Luft gefüllten Zwischenraum. Innerhalb der *membrana putaminis* liegt in grossen von einer zarten Haut gebildeten Zellen das Eierweiss, und im Innern desselben der Dotter.

Der Eidotter stellt eine emulsive dickliche Flüssigkeit dar, von gelber bis gelbrother Färbung und alkalischer Reaction, die mit Wasser sich nicht mischt. Die im Dotter suspendirten Formelemente sind zunächst die Dotterkügelchen. Dieselben sind von einer Hülle umgeben, die einen hauptsächlich aus Fett gebildeten Inhalt umschliesst. Die Bestandtheile des Eidotters sind ausser Wasser ein

---

[1]) Phil. Mag. [4] *26*, p. 409; Pogg. Ann. *120*, S. 415. — [2]) Nordenskiöld, J. pr. Chem. *73*, S. 215; R. Hermann, Ebend. *37*, S. 183; Kühn, Ann. Ch. Pharm. *51*, S. 104; Wendel, Rammelsb. Mineralchem. S. 326; Church, Chem. Soc. [2] *11*, p. 107. — [3]) C. Bergemann, N. J. f. Min. 1858, S. 191. — [4]) Verh. naturf. V. pr. Rheinl. *9*, S. 378.

Ei: [1]) C. S. Lehmann, Lehrb. d. physiol. Chem. 2. Aufl. *2*, S. 305. — Ders., Zoochem. S. 279, 546, 658, 693, 694. — Prout, Philos. transact. 1822, p. 377. — Gobley, Compt. rend. *21*, p. 766; Journ. de phys. et de chim [3] *11*, p. 409; *12*, p. 513; Journ. de chim. méd. *6*, p. 67. — Valenciennes u. Fremy, Journ. de chim. et de pharm. [3] *26*, 1854. — Radlkofer, Ueber Krystalle proteïnartiger Körper, Leipzig 1859. — Baudrimont u. Martin St. Ange, Ann. ch. phys. [3] *21*, p. 195. — Prévost u. Dumas, Ann. des scienc. natur. *4*, p. 47. — F. W. Burdach, De commutat. subst. proteïn. in adipem. Dissert. Regiomont. Pruss. 1853. — Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. path. Analyse 4. Aufl. Berlin 1875, S. 444. — Wicke, Ann. d. Chem. u. Phys. *125*, S. 78. — Parke, Med. chem. Unters., herausgeg. v. Hoppe-Seyler, Hft. 2, S. 209. — Dareste, Compt. rend. *66*, p. 1125. — Städeler, Zeitschr. Chem. 1867, S. 415. — Hoppe-Seyler, Med. chem. Unters. Hft. 2, S. 215. — Miescher, Ebend. Hft. 4, S. 502. — Diakonow, Ebend. Hft. 2, S. 221. — Hilger, Dt. chem. Ges. *6* (1873), S. 165. — Voit, Münch. acad. Sitzungsber. 1871 (Math. phys. Cl.), S. 87. — G. L. Schenk, Wien. Acad. Ber. *68*, 1. Abth. 1873.

Eiweisskörper: das Vitellin, Nucleïn, Lecithin und seine Zersetzungsproducte, namentlich Glycerinphosphorsäure, Cholesterin, die gewöhnlichen Fette: Palmitin und Oleïn, Pigmente, und zwar vorzugsweise gelbe, von welchen eines eisenhaltig und dem Blutfarbstoff verwandt sein soll (Luteïn), und nach den Beobachtungen von G. Lehmann im Dotter unbebrüteter Hühnereier: Traubenzucker. Die anorganischen Salze des Dotters sind jene des Blutes und zwar in ähnlicher Vertheilung wie in den Blutzellen (mit Vorwiegen der Phosphate und Kaliumsalze). Das Nucleïn scheint ein Bestandtheil der Kerne der Dotterzellen zu sein. Cerebrin und Glykogen, welche von Einigen als Bestandtheile der Hühnereier angegeben werden, sind mit Sicherheit ebensowenig nachgewiesen, wie Amylum (Dareste).

Aus dem Dotter bereitete man früher ein pharmaceutisches Präparat: das Eieröl und zwar durch Rösten desselben und Auspressen (s. S. 1047).

Ueber die quantitative Zusammensetzung des Eidotters der Hühnereier liegen ältere Angaben von Gobley und neuere von Parke vor. Nach letzterem Beobachter enthält der Dotter des Hühnereies vor der Bebrütung 47,1 Proc. Wasser, 15,6 Proc. Eiweissstoffe, Aetherextract 31,3 Proc., Alkoholextract 4,8 Proc., und anorganische Salze 0,96 Proc. Der Cholesteringehalt betrug beim unbebrüteten Ei 1,75, am 10. Tage der Bebrütung 1,28, am 17. Tage 1,46 Proc. Aus einem Dotter erhielt Miescher 0,2 bis 0,3 Grm. Nucleïn. In 100 Thln. Asche des Eidotters fanden Poleck u. Weber 60,16 bis 66,7 Proc. an Basen gebundene Phosphorsäure.

Das Weisse der Vogeleier, das Albumen ist eine concentrirte Lösung der unten zu erwähnenden Bestandtheile, welche in feinen, das Albumen nach allen Richtungen durchziehenden Membranen eingeschlossen ist. Die chemischen Bestandtheile des Albumens sind: Wasser, Eieralbumin, geringe Mengen von Palmitin und Oleïn, ölsaure und palmitinsaure Alkalien (Seifen), Traubenzucker und anorganische Salze: die Blutsalze, aber in ähnlicher Vertheilung wie im Blutserum (Chloride und Natriumsalze vorwiegend). Nicklés giebt Spuren von Fluor an, C. F. Lehmann kohlensaure Alkalien. Wenn man Albumen bis zur Temperatur des gerinnenden Albumins erhitzt, so verwandelt es sich in eine festweiche weisse undurchsichtige Masse (Hartkochen der Eier).

Nach Lehmann beträgt der Wassergehalt des Albumens 86,6 Proc., Albumin enthält es nach seiner Analyse 12,3 Proc., anorganische Salze 0,66. Ganz ähnliche Zahlen erhielt Bostock. Ueber den Zuckergehalt lauten die Angaben sehr verschieden. Lehmann fand im Mittel mehrerer Bestimmungen 0,5 Proc., Meissner dagegen will 8 Proc. (?) gefunden haben. Das Verhältniss des Eidotters zum Albumen fand Lehmann 40,3 : 59,7, Prout zu 32,3 : 67,7, und Poleck 37,3 : 62,7 Proc.

Die Eischale der Vögel und der Amphibien besteht vorzugsweise aus Calciumcarbonat mit geringen Antheilen von Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat, Spuren von Eisenphosphat und organischer Materie. Die verschiedene Färbung der Schale der Vogeleier scheint häufig von verändertem Gallenpigment herzurühren, welches die Eier erst in der Cloake aufnehmen. Die Bildung der kalkigen Eierschale erfolgt bei den Vögeln im Eileiter, dessen unterer Theil eine stark muskulöse Erweiterung darstellt. Die Schleimhaut der Erweiterung sondert eine weisse, milchige, kalkreiche Flüssigkeit ab, welche zur Kalkschale wahrscheinlich in der Form mikroskopischer, durch ein organisches Bindemittel vereinigter Kalkkrystalle erstarrt. Wenn die Eier gewaltsam im Eileiter der Vögel zurückgehalten werden, so vervielfältigt sich die Schalenschicht und es entstehen die monströsen Eier. Bei mangelhaftem Kalkgehalt der Nahrung dagegen kömmt es gar nicht zur Bildung einer Kalkschale (Windeier). In der Schale des Hühnereies fand Wicke 93,70 Proc. Calciumcarbonat, 1,39 Proc. Magnesiumcarbonat, 0,76 Proc. Calciumphosphat und 4,15 Proc. organischer Materie; ganz ähnliche Zahlen erhielt er bei der Analyse der Eierschalen anderer Vögel. In der Eischale von *Emys amazonica*, einer Schildkröte, fand L. Gmelin 26,6 Proc. in kalter Salzsäure unlöslicher, 10,7 Proc. darin löslicher organischer Materie, 55,4 Proc. Calciumcarbonat, 7,3 Proc. Calciumphosphat, und Spuren von Magnesia. Die Eischale des *Alligator sclerops*, die nicht ganz von der Eihaut getrennt werden konnte, fand Brummerstädt aus 1,36 Proc. Wasser, 5,99 Proc. organischer Substanz, 91,10 Proc. Calciumcarbonat, 2,33 Proc. Magnesiumcarbonat und 0,54 Proc. Erdphosphaten zusammengesetzt.

Die Eier der Fische und Amphibien bieten manche bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten dar. Im Dotter derselben weist die mikroskopische Untersuchung die sogenannten Dotterplättchen nach, nach Radlkofer wahre doppeltbrechende Krystalle. Sie enthalten die von Valenciennes und Fremy unter den Namen Ichthin, Ichthidin, Ichthulin und Emydin beschrie-

benen, den Eiweisskörpern sehr nahe stehenden organischen Atomcomplexe. Die Eier verschiedener Knorpelfische führen in dem Albumen kaum Spuren von Albumin und ihr Dotter besteht aus einer Flüssigkeit, die Albumin, Ichthin, ein phosphorhaltiges Oel und anorganische Salze, namentlich Chloride und Phosphate enthält (Valenciennes u. Fremy). In den Eiern von *Raja quadrimaculata* innerhalb der Eileiter fand Schenk eine Eischale aus stickstoffhaltiger Keratinsubstanz bestehend mit 2,73 Proc. Aschenbestandtheilen, eine flüssige Gallerte zwischen Eischale und Ei und Dotter aus feinkörnigem Protoplasma bestehend. Die Eier der Knochenfische ändern ihre Zusammensetzung, während sich das Ei im Eileiter befindet. Das noch am Eierstock befestigte Ei enthält kaum Spuren von Albumin, das im Eileiter befindliche ist reich daran. In den Eiern der Karpfen ist neben Fett Ichthidin und bei den in der Entwickelung begriffenen Eiern des Karpfen und vieler anderer Fische Ichthulin enthalten.

Die Eier der Schildkröten zeigen nach Valenciennes und Fremy grosse Aehnlichkeit mit denen der Knorpelfische. Sie enthalten Emydin.

Im Dotter der Karpfeneier fand Gobley 64,08 Proc. Wasser, 14,06 Proc. Eiweisskörper, 2,57 Proc. Fett, 0,26 Proc. Cholesterin und 3,04 Proc. Lecithin.

In den Eiern der Ringelnatter (*Coluber natrix*) fand Hilger einen dem Myosin ähnlichen Eiweisskörper, Lecithin und seine Zersetzungsproducte, Cholesterin, gewöhnliches Eieralbumin, Alkalialbuminat und Fett. Von Mineralbestandtheilen: Phosphate, Chloride und Sulfate der Alkalien. Die Schale bestand aus Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Calciumsulfat, Spuren von Kieselerde und Eisen; Magnesium konnte nicht nachgewiesen werden. Ausserdem fand Hilger als Bestandtheil der Dottermasse und der Schale einen dem Elastin am nächsten kommenden stickstoffhaltigen, aber schwefelfreien Körper.

Die Eier der Eidechsen besitzen nach den Untersuchungen von Valenciennes und Fremy grosse Aehnlichkeit mit den Eiern der Vögel; dasselbe gilt nach den Untersuchungen von Brummerstädt auch für die Eischale.

Die Eier der Krebse und Hummern enthalten bereits den in den Schalen dieser Thiere vorkommenden Farbstoff, welcher die Ursache ihrer Rothfärbung beim Sieden ist. Aus den frischen Eiern des Hummers gewannen Valenciennes und Fremy einen in Wasser unlöslichen Farbstoff, der beim Trocknen, bei der Behandlung mit Alkohol und mit wasserentziehenden Salzen, aber ausserdem durch Reiben schon roth wird. In den Eiern selbst scheint er im Albumen gelöst zu sein und schlägt sich beim Verdünnen der zerdrückten Eier mit Wasser als grüne harzartige Masse nieder.

Der Rogen des Störs wird eingesalzen als Caviar in den Handel gebracht.

Ueber die chemischen Veränderungen der Eier beim Bebrüten wurden mehrfache Versuche angestellt (Prévost u. Dumas, Prout, Burdach, Baudrimont und St. Ange, Spallanzani, Prévost und Morin). Constatirt ist, dass die Eier während der Bebrütung an Gewicht abnehmen, dass sie Sauerstoff absorbiren, dagegen Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und eine nicht näher untersuchte Schwefelverbindung ausgeben, und dass sich der Fettgehalt der Eier während der Bebrütung vermindert.

Fossile Vogeleier aus Guanolagern der Chinchainseln hat Zöller*) untersucht. Er fand darin Cholesterin, Leucin und Tyrosin (letzteres überwiegend), Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Asparaginsäure, Benzoësäure, Kali, Schwefelsäure, Phosphorsäure und 9,45 Proc. Stickstoff, von welchem 8,12 Proc. in Ammoniak verwandelt waren. Den hohen Schwefelsäuregehalt 16,08 Proc. erklärt Zöller durch die Zersetzung eines Theiles der Eiweisskörper des Eies unter Freiwerden von Stickstoff. *G.-B.*

Eibenbaum. Die Blätter von *Taxus baccata* sollen giftig sein. Lucas hat nach dem Verfahren von Stas daraus eine geringe Menge ($^1/_5$ Grm. aus 1000 Grm.) eines weissen amorphen Körpers erhalten, den er Taxin nennt; er ist wenig in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löslich. Ob dieser Körper die giftigen Eigenschaften der Taxusblätter hat, ist nicht nachgewiesen [1]). *Fg.*

Eibischwurzel. Die Wurzel von *Althaea officinalis* L. (Familie der Malvaceen) kommt geschält in den Handel und ist als *Rad. althaeae* officinell; Bacon fand in der Wurzel einen krystallisirbaren Körper, das Althaeïn, wie Henry und Plisson

*) Zöller, Anzeiger d. k. k. Acad. d. Wissensch. in Wien, 1874, Nr. 19.
[1]) Lucas, Arch. Pharm. [2] 85, S. 145.

zeigten identisch mit Asparagin. Die Wurzel enthält ausserdem Stärkmehl, fettes Oel, Pectin und besonders Pflanzenschleim und Gummi (s. unter Gummi).

Die Wurzel von *Althaea narbonensis* L. (*A. taurensis* Dec.) enthält die gleichen Bestandtheile. *Fg.*

Eiche. Von der Eiche (*Quercus robur* L. mit der Subspecies *Q. pedunculata* und *Q. sessiliflora*) sind die verschiedenen Theile aber unvollständig auf ihre Bestandtheile untersucht.

Die Eichenblätter [1]) enthalten 48 Thle. Wasser und 52 Thle. Trockensubstanz, und in letzterer 5 Proc. Asche (I s. unten). Boussingault [2]) fand in 100 Thln. trocknen Blättern 2,1 Proc. Stickstoff. Die frischen Blätter enthalten nach Oser [3]) neben Ellagsäure dieselbe Gerbsäure wie die Rinde, vom Ende Mai bis zum October ziemlich constant 6 bis 7 Proc., später bis Ende October 9 bis 11 Proc. — Die Blätter [3]) von *Q. cerris* enthalten auch Rindengerbsäure und zwar im Sommer 6 bis 9 Proc.; im August bis October etwa 10 Proc. Die gleiche Gerbsäure findet sich auch in den frischen Trieben (Mai bis October 3 bis 5 Proc.), in den Knospen (5 bis 7 Proc.) und in den Zweigen [3]) (3 bis 4 Proc.) der Eiche. Der grosse Gehalt der Blätter an Gerbstoff regt zu der Frage an, ob sie zur Lederbereitung brauchbar sind.

Das Eichenholz, ausgezeichnet durch Härte und Festigkeit, enthält getrocknet und aschenfrei 48,8 Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff und 45,1 Sauerstoff [4]); nach Vogel [5]) 49,5 Kohlenstoff, 5,3 Wasserstoff, 43,7 Sauerstoff und 1,5 Asche. Sprengel [6]) fand in 100 Thln. lufttrocknem Holz nur 0,2 Asche (s. unter II). Die Eichenrinde enthält neben etwas Gallussäure eine eigenthümliche Gerbsäure (s. S. 1045), färbende Substanzen, Eichenroth (s. S. 1045), Phlobaphen (s. S. 1046), einen eigenthümlichen Bitterstoff das Quercin (S. 1046), wachsartige Substanzen, Pectin und andere Pflanzenstoffe. Der Gehalt an Gerbstoff ist sehr verschieden nach Alter und Jahreszeit u. s. w., er beträgt bei junger Spiegelrinde 12 bis 16 und selbst bis 20 Proc., während ältere Rinde 10 Proc. und auch weniger Gerbstoff enthält (s. unter Gerbsäuren).

Die gemahlene Eichenrinde (von *Q. robur*, *Q. pedunculata*, *Q. ilex* u. a.), die Eichenlohe, findet wegen ihres Gerbstoffgehaltes die bekannte Anwendung zur Herstellung von Leder, zum Gerben (Loh- oder Rothgerberei, s. d. Art.); sie wird zum Schwarzfärben, zuweilen auch zur Darstellung von Dinte verwendet; in der Heilkunde findet sie als Abkochung und als Pulver innerliche und äusserliche Anwendung als Adstringens und als Stypticum. 100 Thle. Rinde geben 4 bis 6 Thle. Asche (III).

Die Eicheln, die Früchte oder der Samen der Eiche, *Glandes* s. *Semen quercus*, sind von verschiedenen Quercusarten untersucht; von Bibra [7]) die Früchte von *Q. robur*; von Löwig [8]) die von *Q. pedunculata*, und von Braconnot [9]) die von *Q. racemosa*. Die Schalen machen etwa $^1/_4$ der Früchte aus. Ein Hauptbestandtheil der Samen ist Stärkmehl; v. Bibra fand in 100 Thln. Früchten: 34,9 Stärke, 8,1 unkrystallisirbaren Zucker, 7,3 Stickstoffkörper, 7,3 Gerbsäure, 3,8 fettes Oel, 2,0 Harz, Spuren ätherisches Oel, ausserdem Gummi, Cellulose u. s. w. Braconnot fand noch Citronsäure und einen eigenthümlichen Körper, den er zuerst für identisch mit Milchzucker hielt, den Eichelzucker oder Quercit (s. unten).

Die Eicheln verlieren beim mässigen Rösten 20 bis 24 Proc. an Gewicht und nehmen 5 bis 6 Proc. an Volumen zu; die gerösteten Eicheln [7]), *Glandes quercus tostae*, enthalten neben unzersetztem Zucker Gummi und Gerbsäure, als Röstproducte Dextrin, Röstbitter und brenzliches Oel, und dieses sind wohl die wirksamen Bestandtheile des Aufgusses oder der Abkochung (Eichelcaffee). Nach Perron [10]) geben die Früchte aus dem südlichen Frankreich (von *Q. ilex*) und aus Spanien (*Q. esculus*) einen besser schmeckenden Caffee als die aus dem nördlichen Frankreich. Im Orient sollen die frischen Eicheln einige Zeit in die Erde eingegraben durch Gährung ihre Bitterkeit verlieren, und dann geröstet und mit Zucker gemischt als Analepticum benutzt werden; solche Mittel sind das Palamud der Türken, und das Racahout der Araber [11]).

Eiche: [1]) Sprengel, J. f. techn. Chem. *7*, S. 267; *8*, S. 271. — [2]) Ann. ch. phys. [2] *67*, p. 408. — [3]) Wien. Acad. Ber. (1876) *72*, S. 165. — [4]) Petersen u. Schödler, Ann. Ch. Pharm. *17*, S. 139. — [5]) N. Jahrb. Pharm. *7*, S. 367. — [6]) J. f. techn. Chem. *13*, S. 383. — [7]) Abhandl. d. techn. Comm. d. Bayer. Acad. *2*, S. 309. — [8]) Rep. Pharm. *38*, S. 169. — [9]) Ann. ch. phys. [3] *27*, p. 392. — [10]) Ann. Ch. Pharm. *12*, S. 86. — [11]) Das als „Racahout des Arabes“ vielfach angepriesene Heilmittel ist ein Gemenge von Cacao mit Reismehl und Zucker. — [12]) Jahresber. d. Chem. 1856, S. 815. — [13]) Ann. Ch. Pharm. *50*, S. 417.

Die Asche der Eicheln ist von Graham [12]), Hofmann u. Campbell [12]) (IV) und von Kleinschmidt [13]) (V) untersucht.

	I	II	III	IV	V
Kali	14,1	31,7	8,3	62,8	64,6
Natron	Spur	6,7	2,0	0,7	0,5
Kalk	63,1	17,3	72,9	7,0	6,9
Magnesia	3,9	1,4	6,7	4,9	5,6
Thonerde	0,7	2,4	0,1	—	—
Manganoxyd . . .	1,0	3,3	2,5	—	—
Eisenoxyd	0,2	4,3	0,4	0,6	1,4
Phosphorsäure . .	3,0	4,3	4,6	12,6	17,0
Kieselsäure . . .	13,1	26,9	0,4	1,3	1,0
Schwefelsäure . .	—	3,3	0,6	5,5	2,7
Chlor	0,5	2,4	0,4	2,9	0,6

Die durch den Stich einer Gallwespe missgebildeten Kelche von *Q. robur* und *Q. cerris* sind die Knoppern; die Kelche der Ziegeneiche (*Q. aegilops*) sind die Aeckerdoppen oder *Valoniae*, sie werden wie die Knoppern wegen ihres Gehaltes an Gerbstoff verwendet.

Eichengerbsäure, Rindengerbsäure. Berzelius hielt die Gerbsäure der Eichenrinde und die der Galläpfel für identisch, und nannte sie *Acidum quercotannicum*; beide sind aber wesentlich verschieden in Zusammensetzung wie in Eigenschaften und Zersetzungsproducten; wie Stenhouse [1]) zeigte, giebt die Eichengerbsäure bei der Zersetzung mit Schwefelsäure nicht Gallussäure, und bei der trocknen Destillation nicht Pyrogallussäure; die Eichengerbsäure ist nach Rochleder [2]) vielleicht identisch mit der Gerbsäure von *Thea Bohea*. Die Eichengerbsäure ist unvollständig von Eckert [3]) und in neuester Zeit von Johansen [4]), genauer von Grabowsky [5]) und von Oser [6]) untersucht.

Zur Darstellung der Eichengerbsäure wird die Abkochung fractionirt mit gelöstem Bleizucker gefällt; der zuletzt erhaltene hellgelbliche Niederschlag wird in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat nach dem Abdampfen zur Syrupsdicke durch Ausschütteln mit Aether oder Essigäther gereinigt, im Vacuum verdampft und getrocknet.

Die Eichengerbsäure ist übereinstimmend nach Grabowsky [5]) und Oser [6]) = $C_{20}H_{20}O_{11}$; sie bildet eine gelbbraune amorphe Masse, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; die wässerige Lösung wird durch Schwefelsäure in rothbraunen Flocken gefällt; sie giebt mit Lösungen von Leim, Brechweinstein und Chinin Niederschläge; sie bildet mit Eisenchlorid eine tiefschwarze Flüssigkeit, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth wird. Der Leimniederschlag der Eichengerbsäure soll weniger leicht faulen als der Leimniederschlag von Galläpfeltannin (Wagner), was nach Johansen nicht der Fall ist; beide Niederschläge gingen unter Wasser gleich rasch in Fäulniss über [4]). Die Gerbsäure oxydirt sich leicht an der Luft, besonders in alkalischer Lösung; 100 Grm. Gerbsäure absorbiren 12,8 Grm. Sauerstoff [6]). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Eichengerbsäure ($C_{20}H_{20}O_{11}$) zerstört; es bildet sich unter Aufnahme von H_2O = Eichenroth $C_{14}H_{10}O_6$ und Zucker $C_6H_{12}O_6$ (Oser [6]). Nach Grabowsky ist das Eichenroth $C_{14}H_{12}O_7$; es scheint, dass es nach Temperatur und Dauer der Zersetzung oder Menge der angewandten Säure etwas verschieden ist.

Das Eichenroth ist ein rother amorpher Körper, unlöslich in Wasser und in Aether, löslich in Alkohol und in Ammoniak; es wird durch Wasser aus der alkoholischen, durch Säuren aus der ammoniakalischen Lösung gefällt.

Die Eichengerbsäure in wässeriger Lösung mit essigsaurem Cinchonin versetzt giebt einen Niederschlag $C_{20}H_{24}N_2O \cdot (C_{20}H_{20}O_{11})_2$; der Niederschlag ist beim Auswaschen nicht unlöslich in Wasser; er löst sich leichter in Essigäther; diese Lösung wird durch eine Lösung von Barytacetat in Essigsäure gefällt [6]).

Eichengerbsäure, Eichenbitter, Eichenphlobaphen: [1]) Ann. Ch. Pharm. *45*, S. 16. — [2]) Ebend. *43*, S. 205. — [3]) Jahresber. d. Chem. 1864, S. 608. — [4]) Arch. Pharm. (1876) [3] *9*, S. 210. — [5]) Wien. Acad. Ber. (1867) *56*, S. 387; Ann. Ch. Pharm. *145*, S. 1. — [6]) Wien. Acad. Ber. (1876) *72*, S. 165. — [7]) Berz. Jahresber. *24*, S. 536.

Eichenbitter, Quercin nennt Gerber[7]) einen krystallisirbaren Bitterstoff, den er aus dem mit Kalkmilch dargestellten Absud der Rinde nach Ausfällen mit kohlensaurem Kali und Abdampfen erhielt; die kleinen weissen Krystalle sind geruchlos und schmecken sehr bitter; sie lösen sich in 13 Thln. kaltem, leichter in kochendem Wasser; sie lösen sich auch in wässerigem, nicht in absolutem Alkohol, in Aether oder Terpentinöl. Aus heisser Salzsäure oder Essigsäure krystallisiren sie unverändert; durch Salpetersäure oder Schwefelsäure werden sie gefärbt.

Das *Eichenphlobaphen*[5]) ist dem Eichenroth sehr ähnlich; es wird aus der mit Wasser vollständig ausgezogenen Rinde durch Behandeln mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure dargestellt; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{24}O_{14}$ oder nahe $C_{14}H_{12}O_7$. Das in möglichst wenig Ammoniak gelöste Phlobaphen giebt mit Chlorcalcium oder Chlorbarium Niederschläge $C_{26}H_{22}O_{14}$. Ca oder $C_{26}H_{22}O_{14}$. Ba. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es Phloroglucin und Protocatechusäure, zuweilen auch etwas Brenzcatechin[5]).

Der *Eichelzucker* oder *Quercit*, von Braconnot[1]) in den Samen von *Q. sessiliflora* und *Q. racemosa* entdeckt und zuerst für identisch mit Milchzucker gehalten, von Dessaignes[2]) untersucht, ist dem Mannit ähnlich, hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ und verhält sich wie ein fünfatomiger Alkohol $= C_6H_7(OH)_5$; wird aus dem wässerigen Auszug der Eicheln nach Fällung der Gerbsäure mit Kalk und Zerstörung des gährungsfähigen Zuckers durch Vergähren mit Hefe und Abdampfen des Filtrats erhalten; er bildet farblose süss schmeckende gut ausgebildete Prismen, ist löslich in 8 bis 10 Thln. Wasser und in schwachem Weingeist, hat ein Rotationsvermögen[3]) + 33,5°.

Quercit verliert längere Zeit bei 100° getrocknet nach Prunier[4]) etwas Wasser, und ist dann $C_{24}H_{46}O_{19}$ $(= 4\,C_6H_{12}O_5 - H_2O)$. Wird Quercit im Vacuum auf 225° erhitzt, so schmilzt er, und giebt ein Sublimat von $C_{12}H_{22}O_9$ d. i. der Aether des Quercits $= (C_6H_{11}O_4)_2$. O, dieser ist unlöslich in Alkohol und schmilzt bei 210°.

Auf 280° erhitzt wird Quercit zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und anderen Gasen; es bildet sich ein Sublimat, aus zwei verschiedenen Substanzen bestehend; der nicht flüchtige Rückstand giebt an Alkohol eine Substanz ab, welche beim Erhitzen Chinon und Hydrochinon giebt[4]).

Quercit wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt; er reducirt die alkalische Kupferlösung nicht, und wird durch Hefe nicht in Gährung versetzt; er giebt mit Salpetersäure gekocht Oxalsäure; mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt bildet er eine explodirbare nicht krystallisirende Nitroverbindung[2]); mit Schwefelsäure eine Quercitschwefelsäure, deren Salze unkrystallisirbar oder leicht löslich sind.

Quercit bildet mit Benzoesäure, Weinsäure oder Stearinsäure auf etwa 200° erhitzt Verbindungen; die Benzoesäureverbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Das Kalksalz der Quercit-Weinsäure $= C_{22}H_{30}O_{29}$. $Ca_3 = C_6H_{12}O_5$. $C_4H_6O_6 + (C_4H_4O_6$. $Ca)_3$.

Nach Prunier[5]) bilden sich solche zusammengesetzte Quercitäther schon bei 170° bis 180°; sie bilden amorphe etwas zerfliessliche Massen, die wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich sind; es sind Mono-, Tri- und Pentabutyrat dargestellt: C_6H_7 . $(OH)_4$. $C_4H_7O_2$; C_6H_7 . $(OH)_2$. $(C_4H_7O_2)_3$ und C_6H_7 . $(C_4H_7O_2)_5$, sowie die entsprechenden Acetate: C_6H_7 . $(OH)_4$. $C_2H_3O_2$; C_6H_7 . $(OH)_2$. $(C_2H_3O_2)_3$ und C_6H_7 . $(C_2H_3O_2)_5$.

Quercit giebt mit Barythydrat eine amorphe Verbindung $(C_6H_{12}O_5$. $H_2O)_2$. BaO. Die wässerige mit Ammoniak versetzte Lösung des Zuckers giebt mit Bleiessig einen weissen Niederschlag[2]). *Fg.*

Eicheln s. unter Eiche, Früchte.

Eichelsteine. Concretionen, welche sich zuweilen an der Eichel des männlichen Gliedes und unter der Vorhaut (Präputialsteine) bilden. Bei einem Kinde mit enger Vorhaut fand Römer*) 51 solcher Steine, zusammen im Gewicht von etwa 10 Gramm, hauptsächlich aus Harnsäure bestehend, ausserdem phosphorsauren Kalk und ein animalisches Bindemittel enthaltend. *G.-B.*

Eichelzucker: [1]) Ann. ch. phys. [3] *27*, p. 392. — [2]) Dessaignes, Compt. rend. *33*, p. 308, 462; Ann. Ch. Pharm. *81*, S. 103, 251. — [3]) Berthelot, Ann. ch. phys. [3] *54*, p. 82; Chim. organ. Paris 1860, *2*, p. 218, 220; J. pr. Chem. *73*, S. 159. — [4]) Prunier, Compt. rend. *84*, p. 184; Dt. chem. Ges. 1877, S. 239. — [5]) Bull. soc. chim. Paris [2] *28*, p. 64.

*) Oestr. med. Jahrb. *18*, S. 229.

Eichelzucker s. unter Eiche.

Eichenbitter s. unter Eiche.

Eichengerbsäure s. unter Eiche.

Eichengummi nennt Weinrich[1]) eine nicht weiter untersuchte nach dem Trocknen spröde schwarze Ausschwitzungssubstanz der Eichen.

Eichenmanna, Manna von Kurdistan, Wallonenmanna, eine Ausschwitzung, welche auf den Blättern von *Quercus Vallonea* Kotschy sich durch den Stich eines Coccus bildet und zu einer körnigen Masse eintrocknet. Sie bildet eine feste trockne oder weiche Masse, weisslich oder grau, Blattstückchen und andere Pflanzengewebebruchstücke eingemengt enthaltend. Berthelot[2]) untersuchte eine nordöstlich von Mossoul in den Bergen von Kurdistan gesammelte Manna; er fand 61,0 Rohrzucker, 16,5 Invertzucker (Levulose und Glucose) und 22,5 Dextrin und analoge Substanzen. Ludwig[3]) fand in einer aus Persien erhaltenen Manna neben Blattstückchen 48 Proc. rechtsdrehende Glucose, viel Pflanzenschleim, etwas Stärkmehl, Spuren von Gerbsäure, Chlorophyll und von einem krystallisirbaren Körper vielleicht Quercit. Nach Flückiger[4]) enthielt eine Manna aus Diarbekir in 100 Thln. der getrockneten Substanz neben 4 Proc. Asche über 90 Proc. eines krystallisirten rechtsdrehenden Zuckers, der schon in der Kälte alkalische Kupferlösung reducirt, sich in Weingeist löst, aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden konnte; die Manna enthält ferner Schleim, aber kein Dextrin. *Fg.*

Eichenphlobaphen s. unter Eiche.

Eidechsenharn[5]). Der Harn von *Lacerta agilis*, der mit dem Kothe als Beschlag desselben entleert wird, wurde von Scholz untersucht. Er bestand aus 94 Proc. Harnsäure, 2 Proc. Ammoniak, 3,33 Proc. phosphorsaurem Kalk und 0,67 Proc. Sand. In den Excrementen von *Lacerta Chamaeleon* fand Prout harnsaures Ammoniak und etwas färbende Materie. Auch im Harn der *Lacerta Iguana* fand derselbe Chemiker Harnsäure, ebenso wie J. Davy im Schildkrötenharn. *G.-B.*

Eidotter s. unter Ei.

Eieröl. Das in der Pharmacie als Eieröl (*Oleum ovorum*) früher häufiger als jetzt angewendete Präparat wird aus Eidotter dargestellt, indem man diese nach dem Hartsieden bis zum Verdampfen von aller Feuchtigkeit erhitzt, und dann in der Wärme auspresst. Das so erhaltene Oel ist rothgelb, dickflüssig, schon bei gewöhnlicher Temperatur gestehend; von eigenthümlichem Geruch und milde schmeckend; es wird bald ranzig und entfärbt sich dann. Nach Planche giebt ein Eidotter etwa 3 Grm. Oel; durch Ausziehen mit Aether soll etwas mehr erhalten werden.

Das Eieröl enthält die öligen Bestandtheile des Eigelbes zum Theil durch Einwirkung der Wärme verändert. *Fg.*

Eierschale, Eigelb s. unter Ei.

Eigenschwere syn. specifisches Gewicht.

Einäschern, Einäscherung, *Incineratio* heisst die Zerstörung einer organischen Substanz durch Verbrennen bei Luftzutritt, wobei die feuerbeständigen Mineralbestandtheile als Asche zurückbleiben (s. Asche organischer Körper, Darstellung Bd. I, S. 807). Früher waren einzelne Pflanzenaschen officinell: *Sal Absinthii, Sal Cardui-benedicti* u. s. w. durch Einmischen der betreffenden Pflanzen erhalten. Die Asche von Holz, von Weinhefe, von Rübenmelassenschlempe u. s. w. dient zur Darstellung von kohlensaurem Kali; die Asche mancher Strandpflanzen, *Salicornia, Salsola, Chenopodium*, zur Gewinnung von Soda (s. d. A.). *Fg.*

Einbalsamiren, *embaumer*, nennt man das Verfahren, menschliche Leichname so zu präpariren, dass sie mumificiren, und nicht verwesen. Für manche Zwecke genügt es das Verwesen der Leichname eine Zeit lang zu verhindern, zu verzögern, um sie z. B. für anatomische Theater zu verwenden (s. unten). Das eigentliche Einbalsamiren bezweckt die vollständige Conservirung, wie wir sie bei den zum Theil mehr als 3000 Jahre alten menschlichen Leichnamen der Egypter

---

[1]) Crell's chem. Ann. 1795. *1*, S. 329. — [2]) Ann. ch. phys. [3] *67*, p. 85. — [3]) Arch. Pharm. [2] *143*, S. 32. — [4]) Ebend. [2] *150*, S. 159. — [5]) Scholz, Gilb. Ann. *43*, S. 83; Prout, Thoms. Ann. *15*, S. 471.

(Mumien) sehen. Manche kühle und trockene luftige Localitäten zeigen die Eigenthümlichkeit, dass Thierkörper in denselben rasch austrocknen, ehe Verwesung eintritt, und sich dann Jahrhunderte lang unverändert erhalten (Bleikeller in Bremen, manche Höhlen u. a. m.).

Die Kunst des Einbalsamirens war schon den Alten bekannt, besonders den Egyptern, das zeigen die zahlreichen auf uns gekommenen wohl erhaltenen Mumien. Man wandte dort sehr verschiedene Einbalsamirungsmethoden an, zum Theil einfachere, zum Theil complicirte und kostspielige Methoden [1]).

Nach Bagnold [2]) bestand die zum Einbalsamiren verwendete Masse bei den Egyptern hauptsächlich aus einem Pflanzentheer, in Arabien Katraan genannt, aus einem in den wärmsten Theilen Arabiens und Syriens wachsenden Strauche dargestellt. Dieser Theer, der wohl noch mit Myrrhen, Campher und anderen aromatischen Substanzen versetzt ward, dringt besonders erwärmt aufgetragen vollständig in die Muskeln und selbst in die Knochen ein, und macht sie so der Fäulniss widerstehend. Beim Einbalsamiren wurden zuerst Eingeweide, Gehirn u. s. w. auf passende Weise entfernt, und dann die Gehirn-, Brust- und Bauchhöhle mit aromatischen Substanzen, Myrrhen und anderen Harzen, Campher, Zimmt u. a. m., oder bei weniger sorgfältig behandelten Leichen auch wohl mit heissem Asphalt oder Pflanzentheer (s. oben) ausgefüllt. Die so behandelten Leichen wurden zuweilen dann noch Wochen lang in Salzlösungen gelegt; bei manchen Mumien hat man Auswitterungen von schwefelsaurem Natron beobachtet. Eine hauptsächliche, nicht bloss der Ausschmückung sondern auch der Conservirung geltende Operation war die, dass sie sehr kunstvoll mit vielen langen Streifen von Leinwand oder Baumwollenstoff vielfach umwickelt wurden. Diese Zeuge waren mit Harz durchtränkt. Die Mumien befinden sich in hölzernen Särgen, *Sycomore*, in welche sie wahrscheinlich gelegt wurden, nachdem der Austrocknungsprocess schon ziemlich beendigt war. Die Fugen dieser Kasten sind sehr sorgfältig zugeklebt. Auch Thiere, namentlich Ibis, finden sich in Egypten häufig mumificirt.

Die Einbalsamirungsmethoden unserer Zeit, wie sie an fürstlichen Leichnamen u. s. w. vorgenommen werden, bestehen gewöhnlich in Einspritzen einer Mischung von Weingeist, Terpentinöl und Camphor, Ausnehmen der Eingeweide, die in besonderen Urnen beigesetzt oder in Weingeist aufbewahrt werden, Einstreuen von mancherlei aromatischen Stoffen im pulverigen Zustande, z. B. Pech, Camphor, Wermuth, welchen auch Salpeter und Alaun zugesetzt werden.

In neuerer Zeit sind dann verschiedene antiseptisch wirkende Erd- und Metallsalze zum Zwecke der Erhaltung von Leichnamen vorgeschlagen. Gagnage und Band [3]) lösen 15 Thle. Zinkoxyd oder Zinksalz (Sulfat oder Carbonat) und 5 Thle. Salpeter in 100 Thln. roher Holzessigsäure [4]); zu der so dargestellten Flüssigkeit, welche 1,23 specif. Gewicht haben soll, setzt man dann noch 1 Thl. Stärkmehl. Statt Zink kann auch schwefelsaure Thonerde oder kohlensaurer Kalk in dem rohen Holzessig gelöst werden. Der Leichnam wird nun mit dieser Lösung in gewöhnlicher Weise, am besten durch einen Einschnitt in die Carotis, ausgespritzt und dann mit Dextrinlösung überstrichen, worauf er sorgfältig in Streifen von Leinwand eingewickelt wird, die mit einem fetten möglichst farblosen Leinölfirniss bestrichen sind. Man kann dann noch den Sarg mit einer Asphaltmasse ausgiessen und verpichen.

Später hat Gannal [5]) die Anwendung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde (2 Pfd. trockne schwefelsaure Thonerde und 1 Pfd. heisses Wasser) vorgeschlagen, und dieses Mittel ist vielfach als sehr wirksam gerühmt; man spritzt mit der angegebenen Lösung von 1,28 specif. Gewicht (32° B.) den Leichnam mit der anatomischen Spritze wie gewöhnlich aus, wozu bei dem Leichnam eines Erwachsenen etwa 3 bis 4 Liter der Lösung hinreichen. Um Insecten abzuhalten,

---

Einbalsamiren: [1]) Vergl. Specielleres in Oken's Isis. Jahrg. 1819. — [2]) Aus dem Athenäum in Dingl. pol. J. *60*, S. 408. — [3]) Brevets d'invent. *57*, p. 290. Um Fleisch als Nahrungsmittel zu conserviren, soll es nach dem Einweichen in reinem Essig mit einer Auflösung von Gummi überzogen und nach dem Trocknen mit einem Brei aus Gyps, Beinschwarz und Alaunlösung überzogen werden. Oder man soll das Thier mit einer concentrirten Lösung von Stärkezucker ausspritzen. — [4]) *Acide pyroligneux de première, de seconde ou de troisième destillation.* Es ist hier die rohe theerhaltende Holzessigsäure gemeint, nicht die gereinigte Säure. — [5]) Gannal schlägt vor, um Fleisch als Nahrungsmittel zu conserviren, Chloraluminium anzuwenden; mit einer Lösung desselben von 1,07 specif. Gew. soll das frisch getödtete Thier ausgespritzt werden; eine Lösung von 1 bis 2 Kilogrm. Chloraluminium in 9 bis 12 Liter Wasser reicht zum Einspritzen eines ganzen Ochsen aus. — [6]) Arch. Pharm. *130*, S. 341; Dingl. pol. J. *135*, S. 400.

kann man der Alaunlösung etwas Kupferchlorid ($^1/_{10}$ der Gewichtsmenge des trocknen Thonerdesalzes) oder Arsenik ($^1/_{20}$ des Salzes) zusetzen.

Auch durch Tränken mit einer Gerbstofflösung trocknen thierische Körper an warmer Luft leicht aus, ohne zu faulen; man benutzt eine wässerige (1 Thl. Gerbstoff auf 60 Thle. Wasser) 40^0 bis 50^0 warme Lösung oder eine weingeistige kalte Lösung, und lässt den Leichnam je nach der Grösse einige Stunden oder einige Tage darin liegen [6]).

Man kann endlich ausser den oben genannten auch andere antiseptisch wirkende Metallsalze nehmen; im hohen Grade fäulnisswidrig wirken bekanntlich Quecksilberchlorid und arsenige Säure, man hat diese Körper auch zum Einbalsamiren gebraucht, das Quecksilbersublimat in weingeistiger Lösung, den Arsenik in wässeriger Lösung; man legt die Leichen in diese Lösung oder spritzt sie damit aus.

Man hat noch andere fäulnisswidrige Mineralsubstanzen, verschiedene Metallsalze: arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Zinkchlorid u. a. als Conservirungsmittel angewendet, indem man die Leichen in diese Lösungen legt oder damit ausspritzt.

Zum Conserviren von Thierbälgen, um sie vor Fäulniss und besonders vor Insecten zu schützen, werden sie mit gelöstem Quecksilbersublimat imprägnirt, oder man streicht die Bälge mit Arsenikseife (einem Gemenge von Arsenik mit Seife und Potasche oder Soda) aus; Einstreuen von trocknem gepulverten Eisenvitriol soll sich auch als wirksam gezeigt haben.

Um Leichen einige Zeit vor Fäulniss zu schützen, macht man auch Einspritzungen von Metallsalzen, Quecksilbersublimat, Arsenik, Zinkchlorid, schwefelsaurer Thonerde, kreosothaltenden Harzlösungen u. dgl. *Fg.*

Einbrennen nennt man ganz verschiedene technische Operationen; namentlich das durch zweites Erhitzen bewirkte Anschmelzen von Farben, Schriften, Verzierungen u. dgl. auf Glas, Porzellan u. s. w. (s. d. Art.). Einbrennen von Wein- oder Bierfässern heisst das Verbrennen von Schwefel in denselben, das „Schwefeln". Einbrennen von Eisenblechen das Einsetzen der reinen Eisenbleche in die Gefässe mit Zinn.

Eindampfen, Eindicken, Einengen, Einerzen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bewirkte Concentration (s. Abdampfen).

Eingesprengt, im Gegensatz zum derben Vorkommen, nennt man krystallinische oder unkrystallinische Mineralkörper, wenn sie in feineren oder gröberen Körnern in anderen Mineralmassen eingewachsen oder darin eingemengt sind.

Einkorn s. unter Triticum.

Einmachen s. unter Conserviren.

Einmaischen s. Maischen unter Bier (Bd. II, S. 40) und Spiritusfabrikation.

Einquellen s. unter Malz.

Einsalzen s. unter Conserviren.

Einsaugen s. Absorption (Bd. I, S. 9).

Einsumpfen heisst in der Gerberei das Einlegen der rohen Häute in Kisten oder „Sumpf", um sie aufzuweichen.

Eis s. unter Wasser.

Eisapfel. Eine Varietät von *Pyrus malus* L. enthält die Bestandtheile des gewöhnlichen Apfels, und kann daher zur Darstellung von Obstwein und Essig benutzt werden *).

Eiscalorimeter s. Calorimeter (Bd. II, S. 360).

Eisen, Mars, Metallisches Element; Symbol Fe, Atomgewicht 56; zweiwerthig, oder vier- und sechswerthig. — Eisen [1a]), durch seine Anwendung wohl das wichtigste der Metalle, findet sich metallisch im Meteoreisen und kommt auch an einzelnen Fundorten auf der Erde vor (s. S. 1053). Allgemein verbreitet finden sich Eisenerze, häufig besonders Verbindungen mit [Sauerstoff, mit Schwefel u. s. w.;

*) Lampadius, J. pr. Chem. *6*, S. 285.

Eisen: [1a]) Boussingault, Compt. rend. *74*, p. 1353; *75*, p. 173, 231; Ebend. 22. und 29. Juli 1872. — [1]) Bull. soc. chim. Paris [2] *9*, p. 250. — [2]) Matthiessen u.

überdies enthalten die meisten Mineralien Eisenverbindungen oft als färbende Bestandtheile beigemengt; Eisenverbindungen finden sich auch in der Ackerkrume, in der Asche von Pflanzen und von Thierstoffen (100000 Thle. Blut enthalten etwa 7 Thle. Eisen; 100 Thle. Blutasche 5,5 bis 8,5 Thle. Eisen *), im Meerwasser, im Quell- und Flusswasser. Das Eisen gehört jedenfalls zu den verbreitetsten Metallen.

Das Eisen wird aus seinen Oxyden leicht durch Erhitzen mit Kohle reducirt, wobei sich bei heller Glühhitze kohlenstoffhaltendes Eisen bildet (s. d. A.). Weiches Schmiedeisen, besonders Claviersaitendraht enthält nur 0,003 Kohlenstoff und andere fremden Bestandtheile, und ist daher nahezu reines Eisen. Chemisch reines Eisen wird für technische Zwecke nicht verwendet und daher nur im Kleinen dargestellt; es kann geschmolzen, schwammig, oder als Pulver erhalten werden, je nach der bei der Reduction angewendeten Temperatur.

Um geschmolzenes reines Eisen darzustellen, wird fein geschnittener Draht mit $^1/_4$ seines Gewichts Eisenoxyd gemengt unter einer Decke von metallfreiem Glas in einem verkitteten Tiegel bei der stärksten Weissglühhitze geschmolzen, wobei die fremden Bestandtheile des Eisens oxydirt und verschlackt werden, während reines Eisen sich abscheidet, es ist ein fast silberweisses, sehr strengflüssiges Metall von 7,84 specif. Gewicht, es ist sehr politurfähig, aber weicher als Schmiedeisen, und hat eine geringere Festigkeit, ist aber hämmerbarer als dieses und sehr zähe.

Nach Troost [1]) lässt sich reines Eisen auch durch Schmelzen von Schmiedeisen (oder von Eisenschwamm [2]) im Kalktiegel mittelst Knallgas erhalten; die Schlacke wird vom Tiegel eingesogen und reines Eisen bleibt geschmolzen zurück.

Stahlschmidt [3]) erhält reines Eisen durch Erhitzen von Stickstoffeisen in Wasserstoffgas als ein silberweisses glänzendes Metall von 6,03 specif. Gewicht, es ist sehr weich, so dass es sich mit dem Messer schneiden lässt, und leicht oxydirbar.

Wird reines Eisenoxyd mittelst Kohlenoxyd bei nicht zu heller Glühhitze reducirt, so bleibt Eisen als graue schwammige Masse, Eisenschwamm, zurück; man hat versucht, diesen Eisenschwamm im Grossen direct aus reinen Eisenerzen darzustellen und zur directen Darstellung von Schmiedeisen zu verwenden; in neuester Zeit ist solcher Eisenschwamm zum Filtriren von Trinkwasser als besonders zweckmässig vorgeschlagen und verwendet.

Durch Glühen von Eisenchlorür in Wasserstoff wird reines Eisen in glänzenden Blättchen oder mikroskopischen Krystallen (Würfeln) erhalten.

Beim mässigen Erhitzen von pulverigem Eisenoxyd im Wasserstoffgasstrom bleibt reines Eisen als schwarzes Pulver zurück (s. unter Eisenoxyd).

Auch durch Elektrolyse wird Eisen als dichtes Metall gefällt, besonders wenn eine Lösung von Eisenvitriol und Salmiak [4]) (z. B. 4 Thle. Eisenvitriol, 3 Thle. Salmiak, 30 Thle. Wasser) oder von Eisenvitriol und schwefelsaurer Magnesia [5]) angewendet

---

S. Prus Szczepanowsky, Dingl. pol. J. *194*, S. 133. — [3]) Pogg. Ann. *125*, S. 37. — [4]) Fouquieres, Boll. soc. chim. Paris [2] *11*, p. 430; Varrentrapp, Dingl. pol. J. *187*, S. 52; Jacobi, Ebend. *189*, S. 480; Klein, Ebend. *189*, S. 483. — [5]) Chandler-Roberts, Chem. News *31*, p. 137. — [6]) J. pr. Chem. *108*, S. 438. — [7]) Vergl. v. Hutten, Chem. Centralbl. 1872, S. 819; Crace-Calvert, Dingl. pol. J. *196*, S. 129. — [8]) A. Wagner, Dingl. J. *218*, S. 70. — [9]) Dingl. pol. J. *157*, S. 153. — [10]) Jouvin, Comp. rend. *52*, p. 529, 980. — [11]) Dingl. pol. J. *157*, S. 136. — [12]) Compt. rend. *52*, p. 1053; Dingl. pol. J. *161*, S. 438. — [13]) Compt. rend. *52*, p. 1169; Dingl. pol. J. *155*, S. 431; *162*, S. 46. — [14]) Dingl. pol. J. *221*, S. 94. — [15]) Polyt. Centralbl. 1861, S. 283. — [16]) Deville, Compt. rend. *70*, p. 1105, 1201; *71*, p. 30. — [17]) Rénard, Compt. rend. *79*, p. 159. — [18]) Saint-Edme, Compt. rend. *52*, p. 930. — [19]) De Regnon, Compt. rend. *79*, p. 508. — [20]) Schönn, Pogg. Ann. Erg.-Bd. *5*, S. 319. — [21]) Pogg. Ann. *67*, S. 186.

*) Boussingault fand in 100000 Thln. von nachfolgenden Substanzen an Eisen:

Ochsenblut	37,5	Reis	1,5
Ochsenfleisch	4,8	Bohnen	7,4
Kalbfleisch	2,7	Linsen	8,3
Fischfleisch	1,5	Kartoffeln	1,6
Kuhmilch	1,8	Spinat	4,5
Schneckenblut	0,7	Wein von Beaujolais	10,9
Schneckenfleisch	1,1	Weisswein, Elsass	7,6
Menschenblut	51	Bier	4,0
Weizenbrot	4,8		

ward, und als Anode ein hinreichend grosses Eisenblech mit einer grösseren Menge Eisendraht in leitender Verbindung benutzt wird.

Nach Feuquieres ist das galvanisch gefällte Eisen weiss mattglänzend, meistens brüchig, von 7,47 bis 7,69 (nach Chandler-Roberts 8,139) specif. Gewicht; es ist härter als gewöhnliches Eisen, weniger hämmerbar, nach Lenz[6]) wenn bei Abschluss der Luft ausgeglüht weiss wie Platinblech, es verhält sich gegen Säuren passiv und bewahrt anhaltend den ihm ertheilten Magnetismus. Beim Ausglühen über Kohlenfeuer oder im Vacuum verliert es an Härte, aber auch an Brüchigkeit.

Das reine Eisen krystallisirt in Octaedern oder Würfeln; sein Verhalten gegen Wärme und Elektricität ist kaum bekannt, da bei den Untersuchungen immer nur kohlenstoffhaltendes Eisen in Anwendung kommt; es ist jedenfalls sehr strengflüssig; soll leicht magnetisch werden, den Magnetismus aber auch leicht wieder verlieren. Das schmelzende Eisen absorbirt leicht Gase; gewöhnliches Eisen enthält etwa sein 12 faches Volumen an Gas, welches es erst beim Glühen im Vacuum verliert; es absorbirt dann leicht 0,5 Vol. Wasserstoffgas oder 4 Vol. Kohlenoxyd. Glühendes Eisen ist für Gase permeabel, Kohlenoxyd und besonders Wasserstoff gehen leicht hindurch (Graham, Deville).

Bei niedriger Temperatur und unterhalb der Glühhitze durch Wasserstoff erhaltenes reducirtes Eisen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temparatur, wobei sich die Temperatur oft selbst bis zum Glühen der Masse steigert (pyrophorisches Eisen).

Dichtes Eisen verändert sich nicht in trocknem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, aber zum Glühen darin erhitzt verbrennt es mit glänzendem Licht, wobei sich theils Eisenoxydoxydul, theils Oxyd bildet. Feiner Eisendraht, oder eine nicht zu dicke Uhrfeder brennen einmal entzündet in reinem Sauerstoff, nicht in Luft fort, ein sehr dünner Eisendraht (sehr feine Eisendrehspäne) brennt erhitzt auch in der Luft fort; ein weissglühender Eisenstab brennt auch im Windstrom des Gebläses fort, oder beim starken Umherwirbeln in der Luft. Geschmolzenes Eisen brennt im Kalktiegel mit Knallgas und überschüssigem Sauerstoff an der Luft erhitzt mit glänzendem Licht. Reines Eisen verändert sich nicht in trockner Luft, und zersetzt luftfreies Wasser auch beim Erwärmen nicht (vergl. das Verhalten von Wasserdampf S. 1052).

Wird Eisen der feuchten Luft ausgesetzt, so oxydirt es sich unter Einfluss des Wassers, des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft, es „rostet“ [7]) oder überzieht sich mit Eisenoxydhydrat. Die Gegenwart selbst einer sehr geringen Menge von Säurendampf in der Luft, Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. befördert das Rosten ausserordentlich. Auch bei Berührung mit Luft und Wasser, welches flüchtige oder nichtflüchtige Säuren enthält, oder welches geringe Mengen Salze (besonders Chloride, Kochsalz, Chlorbarium u. s. w., oder Ammoniaksalze oder saure Salze) oder Harn u. dgl. enthält, rostet Eisen besonders leicht[8]). Die Rostbildung geht Anfangs meistens langsam vor sich, sowie aber ein Ueberzug von Rost sich gebildet hat, geht die weitere Bildung viel schneller vor sich; nach Kuhlmann indem der Rost an die darunter liegenden Metallschichten Sauerstoff abgiebt, diesen aber wieder alsbald an der Luft aufnimmt; ähnlich wie Stickstoffoxyd den Uebergang des Sauerstoffs der Luft an schweflige Säure vermittelt. Um das Rosten des Eisens zu verhindern, müssen daher Wasserdampf und Luft abgehalten werden. Die gewöhnlichen Mittel gegen den Rost sind nun Anstriche: Steinkohlentheer, Firniss, Oelanstriche, Einreiben mit Fett u. dgl. Die Anstriche dürfen keine leicht reducirbaren Oxyde enthalten; es wird angegeben, dass ein Zusatz von Mennige[9]) zur Farbe, und selbst von Eisenmennige (Eisenoxyd[10]) durch Abgabe von Sauerstoff nachtheilig gewirkt habe. Die Fette dürfen nicht ranzig oder sauer sein. Es ist Quecksilbersalbe oder eine Lösung von Wachs in Benzol[11]) empfohlen. Als besonders wirksam ist ein Ueberzug von Eisenoxyduloxyd empfohlen. Becquerel[12]) wendet zu dem Ende das Eisen als positive Electrode eines galvanischen Elementes in einer Lösung von Eisenoxydulsalz und Ammoniaksalz an; Thirault[13]) bringt den Ueberzug auf chemischem Wege hervor, indem er durch Bestreichen des Eisens mit verdünnter Säure oder Salzlösung zuerst eine dünne Schicht Eisenrost sich bilden lässt, worauf der Gegenstand in Wasser von 80° bis 100° erhitzt, und das so gebildete Eisenoxyduloxyd mit etwas Schwefelkalium bestrichen und zuletzt mit Oel abgerieben wird. Hess[14]) taucht die Eisengegenstände in eine verdünnte angesäuerte Lösung von Eisenchlorid; sobald sich eine Haut von Eisenrost gebildet hat, wird in heisses Wasser getaucht und nach dem Abtrocknen mit Leinöl oder Wachs eingerieben. Zweckmässig soll auch ein Ueberzug von Kupfersulfür sein, der erhalten wird, indem man das Eisen zuerst in Kupfervitriollösung wenige Minuten eintaucht, und nach dem Abwaschen mit Wasser in eine mit Salzsäure schwach

angesäuerte Lösung von Natronhyposulfit bringt; der blauschwarze Ueberzug von Kupfersulfür wird dann mit Wasser abgespült, und nach dem Abtrocknen mit dem Polirstahl polirt[14]).

Unter alkalischem Wasser rostet Eisen nicht; nach Payen ist hier nicht die Absorption von Säure die Ursache, sondern weil das Eisen in dieser Lösung elektronegativ wird (?). Durch Berührung mit Zink wird das Eisen elektronegativ, und daher vor dem Rosten geschützt (Schützen der schmiedeisernen Pfannen zum Eindampfen von Salzsoolen vor Rosten dadurch, dass man in den Ecken Zink anbringt). Nach Mallet[15]) schützt auch eine Kupfer-Zinklegirung, welche mindestens 70 Proc. Zink enthält.

Zum Schützen des Eisenblechs vor dem Rosten dienen die Ueberzüge von Zinn (Weissblech), Zink (galvanisirtes Eisen) oder Blei (verbleites Eisen), sowie das Verkupfern, Versilbern oder Vergolden; neuestens wird für kleinere Gegenstände das Vernickeln hauptsächlich angewendet.

Wasserdampf wird über erhitztes Eisen geleitet zersetzt, es bildet sich Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff, die Zersetzung findet schon bei 150°, aber nur langsam statt, mit steigender Temperatur wird die Reaction beschleunigt; bei hoher Temperatur nimmt die Menge des zersetzten Wassers ab[16]); umgekehrt wird das Oxyduloxyd in Wasserstoff geglüht zu Metall reducirt unter Bildung von Wasser (s. unter Eisenoxyd).

Bei Gegenwart von wässerigen Säuren löst Eisen sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Oxydulsalz; so wirken wässerige Schwefelsäure, schweflige Säure, Salzsäure, Weinsäure, Essigsäure und viele andere organische Säuren; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt fein vertheiltes Eisen schweflige Säure; in gusseisernen Gefässen lässt concentrirte Schwefelsäure sich zum Sieden erhitzen, fein vertheiltes Eisen löst sich auch in Wasser beim Einleiten von Kohlensäure. In verdünnter Salpetersäure, selbst in Säuren von 1,3 bis 1,35 specif. Gew. löst Eisen sich in der Kälte unter Bildung von Oxydulsalz ohne Gasentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniaksalz; beim Erwärmen wie bei Anwendung überschüssiger und stärkerer Säuren bildet sich Oxydsalz unter Entwickelung von Stickoxydgas.

Unter gewissen Umständen verhält Eisen sich indifferent besonders gegen starke Salpetersäure, und fällt auch nicht Kupfervitriollösung; es ist „passiv". Schönbein bemerkte, dass ein Eisendraht (Stricknadel) ein- oder zweimal in concentrirte Salpetersäure getaucht, und dann mit Wasser abgewaschen passiv ist. Auch durch verdünnte Säuren wird das Eisen passiv aber nur bei sehr niedriger Temperatur[17]). Ebenso ist Draht, wenn einige Secunden schwach erhitzt und dadurch oberflächlich oxydirt passiv geworden.

Stahldraht wird in Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht rasch passiv; Draht von weichem Eisen dagegen löst sich in dieser Säure vollständig auf; werden beide Drähte gleichzeitig, zur Hälfte etwa, in die Säure getaucht und dabei mit einander in Berührung gebracht, ausserhalb oder innerhalb der Säure, so wird auch das weiche Eisen sogleich passiv[18]).

Sowie in Salpetersäure wird Eisen auch in Lösungen von Chlorsäure, Jodsäure, Chromsäure und von Wasserstoffhyperoxyd oder bei Einwirkung von reiner Essigsäure passiv.

Eine Eisenelektrode, durch welche der positive Strom in Salpetersäure eintritt, wird sogleich passiv[19]); durch Anwendung als negative Elektrode wird die Passivität sogleich gestört. Eisen mit Platin- oder mit dichter Kohle in inniger Berührung befindlich wird beim Eintauchen in Salpetersäure passiv[20]). Das passive Eisen verliert diese Eigenschaft auch beim Abreiben, beim Berühren mit Zink oder mit activem Eisen, im Moment wenn diese sich in verdünnter Säure lösen.

Schönbein nahm an, dass dies Eisen durch Berührung mit stärkerer Salpetersäure oder durch den galvanischen Strom elektronegativ werde, und daher „passiv"; nach Faraday u. Beetz[20]) bildet sich auf dem Eisen eine äusserst dünne Oxydschicht, welche aber doch die Berührung mit der Säure und daher deren Einwirkung verhindert.

Schmelzende Nitrate werden durch Eisen zersetzt (s. Eisensäure), ebenso die Chlorate, das Eisen wird oxydirt; Ammoniakgas über glühendes Eisen geleitet wird unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Stickstoff und Bildung von Stickstoffeisen zerlegt (s. unten).

Beim Glühen von Eisen mit Ammoniaksalz bildet sich Eisensalz unter Entwickelung von Wasserstoff und Ammoniakgas.

Eisen verbindet sich in der Wärme leicht mit Chlor, Jod oder Brom (s. Chlorid u. s. w.) Die Wasserstoffverbindungen der Halogene zerlegt es (s. Chlorür u. s. w.) unter Entwickelung von Wasserstoff. Reines Eisen verbindet sich beim Glühen

leicht mit Schwefel; Kohlenstoffeisen erleidet dabei keine Veränderung (Schmelzen und Erhitzen von Schwefel in Gefässen von Gusseisen).

Eisen verbindet sich bei Glühhitze leicht mit Kohlenstoff; es zerlegt die Kohlenwasserstoffe und die Kohlenoxyde, am leichtesten thut dies der Eisenschwamm (s. Eisencarburete). Ebenso verbindet es sich leicht mit Silicium (durch Reduction von Kieselsäure), wahrscheinlich auch mit Bor; es verbindet sich mit Aluminium, sowie mit vielen Metallen, Mangan u. a. m. *Fg.*

Eisen, gediegenes, tellurisches und **meteorisches.** Metallisches Eisen, mehrfach als Mineral angezweifelt, fand sich an einigen Orten, Knollen bildend, welche durch Reduction von Eisenverbindungen entstanden. Als solches wurde auch das angesehen, welches sich bei Ofifak an der Südseite der grönländischen Insel Disko am Fusse eines Basaltrückens fand, in Klumpen bis zu 500 Centner schwer *), auch im Basalt bei Assuk daselbst gefunden wurde.

Das meteorische Eisen, Meteoreisen, kosmischen Ursprungs und auf die Erde herabgefallen, findet sich in grossen Klumpen, Hunderte von Centnern schwer bis zu kleinen Stückchen, ist kein reines Eisen, sondern enthält in der Regel Nickel, gewöhnlich 3 bis 8 Proc., selten mehr, Graphit, Einfach-Schwefeleisen (Troilit), Phosphornickeleisen, Schreibersit und ähnliche Verbindungen, auch sehr geringe Mengen von Kobalt, Chrom, Kupfer, Molybdän u. s. w. Es zeigt in der Regel auf polirten Schnittflächen durch Aetzen mit Salpetersäure die sogenannten Widmanstettenschen Figuren, an Streifung der Krystallflächen erinnernde trigonale und rhombische Systeme hervortretender Leisten, welche auf der verschiedenen Einwirkung der Säure beruhen (s. Meteoreisen unter Meteoriten). *Kt.*

Eisen, Erkennung, Bestimmung und Trennung. Eisenverbindungen kommen sehr häufig in der Natur vor, in der Asche von Pflanzen und Thiersubstanzen (oft selbst in beträchtlicher Menge z. B. in der Blutasche) sowie im Mineralreich, hier besonders häufig als Oxyd, Sulfid, Carbonat und Silicat, oft auch als färbender Bestandtheil; selten fehlen wenigstens Spuren von Eisen.

Viele Eisenverbindungen sind in Wasser, die meisten in Säuren löslich; manche, namentlich Eisenoxyde, natürliches wie künstliches geglühtes, erst bei längerem Erwärmen (nicht Kochen) in fein vertheiltem Zustande in concentrirter Salzsäure. Häufig beschleunigt Zusatz von etwas Zinnchlorür oder Zink die Lösung [1]). Durch Salzsäure nicht zerlegbare Silicate werden durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen. Bisweilen ist namentlich auch bei stark geglühtem Eisenoxyd Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat von Vortheil. Soll vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung gebracht und bestimmt werden, so erhitzt man die äusserst fein gepulverte Substanz mit Schwefelsäure oder auch mit Salzsäure in geschlossenen Glasröhren bei 200° [2]), oder man erhitzt nach Scheerer mit concentrirter Schwefelsäure, nach Kobell [3]) besser mit einem Gemenge von je 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure und 2 Vol. Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre (jedoch nicht über 320°, damit nicht Eisenoxyd und schweflige Säure sich bildet); oder man schmilzt mit Boraxglas in einer Retorte, die luftdicht mit einer Stickstoff enthaltenden Flasche verbunden ist, worauf man in einer Kohlensäureatmosphäre löst; oder man löst bei Silicaten in einer Mischung von Flusssäure und Salzsäure, wozu verschiedene Apparate vorgeschlagen sind [4]) [5]) [6]) [7]).

---

*) A. E. Nordenskiöld, Th. Nordström, Lindström, Wöhler, Daubrée, v. Steenstrup, N. J. f. Min. 1872, S. 431; Quart. J. geol. Soc. *28*, p. 44; Gött. gel. Anz. 1872, S. 197; Compt. rend. *74*, *75*; Zeitschr. dt. geol. Ges. *23*, p. 738; Tschermak, Min. Mittheil. 1874, S. 165; N. J. f. Min. 1877, S. 91.

Eisen, Erkenn. etc.: [1]) Erdmann, J. pr. Chem. *76*, S. 176. — [2]) Al. Mitscherlich, J. pr. Chem. *81*, S. 108; *83*, S. 455. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *90*, S. 244. — [4]) Werther, J. pr. Chem. *91*, S. 329. — [5]) Cooke, Zeitschr. anal. Chem. *7*, S. 99. — [6]) Wilbur u. Whittlesey, Chem. News *22*, p. 2; Zeitschr. anal. Chem. *10*, S. 98. — [7]) Leeds, Zeitschr. anal. Chem. *16*, S. 323. — [8]) Fresenius, J. pr. Chem. *82*, S. 268. — [9]) Rose, J. pr. Chem. *84*, S. 24. — [10]) Fuchs, J. pr. Chem. *17*, S. 160. — [11]) J. pr. Chem. *61*, S. 127; *72*, S. 28. — [12]) Ebend. *62*, S. 36. — [13]) Vergl. Art. Analyse, volumetr. *1*, S. 546 ff. — [14]) Compt. rend. *22*, p. 369; Ann. Ch. Pharm. *60*, S. 369. — [15]) Zeitschr. anal. Chem. *1*, S. 329. — [16]) Ebend. *9*, S. 512. — [17]) Ann. Ch. Pharm. *114*, S. 255; Jahresber. 1860, S. 653. — [18]) Chem. Gaz. 1850, p. 599; Jahresber. 1850, S. 599; s. auch Schabus, J. pr. Chem. *60*, S. 359. — [19]) Chem. Gaz. 1858, p. 274; Dingl. pol. J. *149*, S. 440. — [20]) Pogg. Ann. *95*, S. 204. — [21]) Ann. Ch. Pharm. *86*, S. 288. — [22]) Die Bedeutung von A u. s. w. s. *1*, S. 545. — [23]) Ann. Ch. Pharm. *94*, S. 216. — [24]) Dingl. pol. J. *159*, S. 124. — [25]) N. Jahrb. pr. Pharm. *3*, S. 70. —

In neutralen oder sauren Lösungen ist das Eisen als Oxydul oder als Oxyd enthalten, oder entsprechend als Chlorür, Chlorid u. s. w.

Die Eisenoxydulsalze werden in ihren Lösungen von den Eisenoxydsalzen namentlich dadurch unterschieden, dass sie durch Kaliumferrocyanid bei Luftabschluss weiss, durch Kaliumferricyanid dunkelblau, durch Galläpfeltinctur nicht gefällt werden und in saurer Lösung (s. Eisenoxydsalze und Eisenoxydulsalze) weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Rhodankalium verändert werden, während die Lösungen von Eisenoxydsalzen durch Kaliumferrocyanid blau gefällt, durch Kaliumferricyanid nur braun gefärbt, durch Galläpfeltinctur blauschwarz gefärbt oder gefällt, durch Rhodankalium roth gefärbt werden; Schwefelwasserstoff wird zersetzt (Abscheidung von Schwefel). Zur Erkennung von Eisenoxydul- neben Eisenoxydsalzen dient das erwähnte Verhalten gegen Kaliumferro- und -ferricyanid sowie gegen die Carbonate der Erdalkalien, welche aus saurer Lösung das Oxydsalz fällen, das Oxydul aber gelöst lassen (s. Eisenoxydulsalze S. 9 und Eisenoxydsalze S. 7).

Quantitative Bestimmung des Eisens.

a) Gewichtsanalytisch wird das Eisen meist als Oxyd bestimmt, seltener als Eisensulfuret, öfter als Eisenphosphat.

In Oxyd lassen sich alle Verbindungen des Eisens mit flüchtigen Sauerstoffsäuren direct durch Glühen überführen. Aus Eisenoxydlösungen mit nicht flüchtigen Säuren oder unverbrennlichen Substanzen wird das Eisen durch etwas überschüssiges Ammoniak als Ferrihydroxyd gefällt, welches nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bei Luftzutritt reines Eisenoxyd hinterlässt. Fällt man mit Kali, so ist der Niederschlag stets kalihaltig und muss wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt werden. — Zucker, Weinsäure u. a. organische Stoffe verhindern die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien; man zerstört daher solche Substanzen zuerst durch Glühen oder man fällt das Eisen als Eisensulfuret (s. unten). Eisenoxydullösungen werden mit Salzsäure versetzt und durch Erhitzen mit Salpetersäure oder durch Zusatz von Chlorgas, Chlorwasser oder Kaliumchlorat in Oxydlösungen verwandelt.

Soll das Eisen zur Trennung von anderen Körpern als Eisensulfuret abgeschieden werden, so kann es als Oxydul- oder Oxydsalz vorhanden sein. Die Lösung wird, wenn sauer, nach Neutralisation mit Ammoniak zunächst mit Ammoniumchlorid versetzt (falls dieses nicht schon in reichlicher Menge vorhanden), wodurch die Fällung wesentlich befördert wird [8]), und hierauf mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Enthält die Lösung weinsaures Eisenoxydalkali mit überschüssigem Alkali, so muss das letztere vor dem Fällen mit Schwefelammonium fast vollständig neutralisirt werden, weil sonst die Fällung des Eisens sehr unvollständig erfolgt. Das Eisensulfuret muss möglichst bei Luftabschluss rasch abfiltrirt und ohne Unterbrechung mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Das noch feuchte Eisensulfuret löst man in verdünnter Salzsäure, filtrirt, oxydirt das Filtrat und fällt das Eisenoxyd durch Ammoniak. Sehr geringe Mengen Eisensulfuret kann man auch direct durch Glühen bei Zutritt der Luft in reines Eisenoxyd verwandeln. Auch kann das Eisensulfuret durch starkes Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in wasserfreies Sulfuret, FeS übergeführt und als solches gewogen werden [9]).

Befindet sich Eisenoxyd bei Abwesenheit anderer Schwermetalle in relativ geringer Menge neben viel Phosphorsäure in Lösung, wie namentlich in der

---

[26]) Pogg. Ann. *94*, S. 493; Jahresber. 1855, S. 763. — [27]) S. Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl. S. 290; H. Uelsmann, Zeitschr. anal. Chem. *16*, S. 50. — [28]) Ann. Ch. Pharm. *113*, S. 257; Zeitschr. anal. Chem. *2*, S. 243. — [29]) J. pr. Chem. *81*, S. 423; Zeitschr. anal. Chem. *3*, S. 452. — [30]) J. pr. Chem. *84*, S. 339. — [31]) Polyt. Centralbl. 1859, S. 753. — [32]) Zeitschr. anal. Chem. *6*, S. 129; S. auch Mohr, Lehrb. d. Tritrirmethode, 3. Aufl. S. 291. — [33]) Scheerer, Gelehrt. Anz. d. bayer. Acad. 31. Aug. 1859. — [34]) Inauguraldissert. Göttingen 1860, S. 52; Jahresber. 1860, S. 654. — [35]) Einen entsprechenden Apparat s. Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl. S. 572. — [36]) Pogg. Ann. *84*, S. 321; *86*, S. 91; *93*, S. 448. — [37]) Ann. Ch. Pharm. *97*, S. 216. — [38]) Ann. ch. phys. *49*, p. 306. — [39]) Sill. Am. Journ. *15*, p. 275; Pharm. Centralbl. 1853, S. 528. — [40]) Pogg. Ann. *110*, S. 292; J. pr. Chem. *84*, S. 26. — [41]) Ann. ch. phys. [3] *25*, p. 92; Ann. Ch. Pharm. *72*, S. 329. — [42]) Chem. News, Dec. 1859; Jahresber. 1859, S. 697. — [43]) Ann. ch. phys. *30*, p. 188; J. pr. Chem. *51*, S. 338. — [44]) Compt. rend. *46*, p. 987; Ann. Ch. Pharm. *98*, S. 237. — [45]) Ann. Ch. Pharm. *113*, S. 127. — [46]) Ann. ch. phys. [3] *38*, p. 5; J. pr. Chem. *60*, S. 1. — [47]) Weeren, Pogg. Ann. *95*, S. 397. — [48]) J. pr. Chem. *64*, S. 378. — [49]) Rose, Pogg. Ann. *110*, S. 300.

Asche vieler Thier- und Pflanzensubstanzen und in manchen mineralischen Phosphaten, so wird es als Eisenphosphat $Fe_2 . (PO_4)_2$ gefällt. Man übersättigt die saure Lösung mit Ammoniak, setzt Essigsäure zu, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermindert, lässt in der Kälte absetzen, wäscht mit siedend heissem Wasser aus, trocknet, glüht bei Luftzutritt und stellt, da $Fe_2 . (PO_4)_2$ einem Atom Fe_2O_3 entspricht, $\frac{160}{302} = 0{,}53$ des Niederschlages für Eisenoxyd in Rechnung.

Von den indirecten Bestimmungsmethoden beruht die von Fuchs[10]) angegebene darauf, dass metallisches Kupfer bei Luftabschluss sich in Salzsäure nicht löst, mit Eisenchlorid aber gekocht unter Bildung von Eisenchlorür und Kupferchlorür gelöst wird: $Fe_2Cl_6 + 2\,Cu = 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl$. Es lässt sich daher aus der Gewichtsabnahme eines unter Luftabschluss in salzsaurer Eisenchloridlösung gekochten Kupferblechstreifens das Eisenoxyd berechnen. Die Methode giebt nur bei sorgfältigstem Luftabschluss und einigen anderen Vorsichtsmaassregeln, die von Löwe[11]) und König[12]) angegeben worden sind, zuverlässige Resultate.

Nach H. Rose lässt sich, wenn keine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle oder andere Schwefelwasserstoff zersetzenden Stoffe zugegen sind, das Eisenoxyd indirect bestimmen, wenn man die Menge des aus klarem Schwefelwasserstoffwasser abgeschiedenen Schwefels bestimmt ($Fe_2O_3 + H_2S = 2\,FeO + H_2O + S$; also 1,000 Grm. Schwefel = 5,000 Grm. Eisenoxydul).

Eisenoxydullösung kann man auch durch Versetzen mit überschüssigem Natriumgoldchlorid bestimmen, indem man aus dem reducirten Golde das Eisen berechnet ($6\,FeCl_2 + 2\,AuCl_3 = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,Au$; oder 1,000 Grm. Gold = 0,8528 Grm. Eisen oder = 1,0965 Grm. Eisenoxydul).

b) Volumetrische Bestimmung des Eisens[13]). In Lösungen kann das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, durch die Menge des zur Verwandlung in Oxyd nöthigen Oxydationsmittels; wenn als Oxyd vorhanden, durch die Menge des zur Bildung von Oxydul erforderlichen Reductionsmittels volumetrisch bestimmt werden. Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass solche Körper nicht zugegen sind, die ähnlich dem Eisen bei Oxydationsanalysen reducirend, oder bei Reductionsanalysen oxydirend wirken.

Verfahren von Marguerite[14]). Uebermangansäure und Eisenoxydul in saurer Lösung giebt Eisenoxyd und Manganoxydul nach der Gleichung: $10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$. Zum Titriren dient Kaliumhypermanganat, dessen Lösung man zweckmässig eine Concentration von 5 Grm. pro Liter giebt. Die Titerstellung geschieht entweder gegen metallisches Eisen (Marguerite) oder gegen Ammoniumferrosulfat (Mohr) oder gegen Ammoniumoxalat (Saint-Gilles), besser als gegen Oxalsäure (Hempel), da letztere schwerer ganz rein herzustellen ist und in Lösung sich leichter verändert. Da immer 1 Atom Mn_2O_7 und 10 At. Fe (resp. FeO) oder 5 At. $C_2O_4(H_4N)_2 . H_2O$ in Wechselwirkung treten ($5\,C_2O_4H_2 + Mn_2O_7 = 10\,CO_2 + 2\,H_2O + 2\,MnO$), so sind 560 Gewichtstheile Eisen mit 3920 Ammoniumferrosulfat oder 710 Ammoniumoxalat gleichwerthig oder 1,0 Eisen = 7,0 Ammoniumferrosulfat, = 1,268 Ammoniumoxalat. Man wiegt dem entsprechend 1 Gramm Eisen (= 1,004 Gramm Claviersaitendraht, letzteren zu 99,6 Proc. Fe angenommen) oder $\frac{710}{560} = 1{,}268$ Grm. Ammoniumoxalat oder $\frac{3920}{560} = 7$ Grm. Ammoniumferrosulfat ab, löst im ersten Fall mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unter Luftabschluss, in den beiden anderen Fällen mit Wasser und etwas Schwefelsäure, bringt die Flüssigkeit auf 250 cbcm und verwendet zu jeder Bestimmung 50 cbcm = 0,2 Grm. Eisen, die man mit Hypermanganatlösung mittelst Gay-Lussac'scher oder Geissler'scher Büretten (s. Fig. 67 u. 70, Bd. I, S. 523 f.) bis zur deutlichen Rothfärbung titrirt. Der Titer berechnet sich für 1 cbcm aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $= a$ zu $\frac{0{,}2}{a}$ Grm. Eisen.

Die Untersuchung von metallischem Eisen oder Eisenoxydulsalz ergiebt sich nach dem Gesagten von selbst. Eisenoxydlösungen oder ein Gemisch von Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung, in welchem nur der Gesammtgehalt an Eisen ermittelt werden soll, werden bestimmt, nachdem man mittelst eisenfreien Zinks und Schwefelsäure oder durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff das Oxyd in Oxydul umgewandelt hat. Da die Resultate in salzsaurer Lösung weniger zuverlässig sind (Löwenthal und Lenssen[15]), Pattinson[16]), so giebt man der Titrirung in schwefelsaurer Lösung immer den Vorzug. Muss man jedoch in

salzsaurer Lösung titriren, so sind die Bd. I, S. 548 angegebenen Vorsichtsmaassregeln anzuwenden.

Espenschied[17]) titrirt die Kaliumhypermanganatlösung, indem er sie in mit Salzsäure versetzte Kaliumjodidlösung giesst und das dabei abgeschiedene, im überschüssigen Kaliumjodid gelöst bleibende Jod durch schweflige Säure titrirt. 1 Atom Kaliumhypermanganat entspricht 10 At. Jod.

Methode von Penny[18]). Kaliumbichromat giebt mit Eisenoxydul in saurer Lösung Chromoxyd und Eisenoxyd nach der Gleichung: $2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3$. Es entspricht somit 0,8849 Grm. Kaliumbichromat = 1,000 Grm. Eisen. Man bringt 8,849 Grm. des reinen Salzes auf 1 Liter Lösung; dann sind 100 cbcm. = 1 Grm. Eisen. Man versetzt die saure verdünnte Lösung mit der Chromatlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Kaliumferricyanid keine Oxydulreaction mehr giebt. Die Methode hat den Vorzug, dass Kaliumchromat leicht völlig rein herzustellen und seine Lösung ganz haltbar ist. — Für genaue Analysen ist es zu empfehlen, die Oxydation mit der Chromatlösung von obiger Concentration nicht zu beenden, sondern mit einer zehnfach verdünnten Lösung auszutitriren (Mohr). Eisenoxydlösungen werden, wie oben beim Kaliumhypermanganat angegeben, zuerst in Eisenoxydul übergeführt. Wallace[19]) reducirt das Eisenoxyd mit verdünnter Zinnchlorürlösung; Kessler[20]) mit überschüssigem Zinnchlorür, versetzt zunächst mit Quecksilberchlorid, um das Zinnchlorür in Chlorid zu verwandeln und titrirt dann mit Kaliumchromat.

Bunsen[21]) setzt dem in Salzsäure gelösten Eisenoxydul eine abgewogene überschüssige Menge Kaliumbichromat zu, leitet das sich entwickelnde Chlor in Kaliumjodidlösung und titrirt das frei gewordene Jod durch schweflige Säure, (Bd. I, S. 541). Wäre kein Eisenchlorür vorhanden, so würde jedes Atom Kaliumbichromat 6 At. Chlor, also auch 6 At. Jod frei machen. Da aber Chlor zur Bildung von Eisenchlorid verwendet wurde, so wird für je 1 At. Eisenchlorür je 1 At. Jod weniger frei, wonach sich der Gehalt an Eisen, x, nach der Formel berechnet:

$$x = \frac{6\,A}{K_2Cr_2O_7} - (nk - t)\,\tau\,^{22}).$$

Vohl[23]) oxydirt das zu bestimmende Eisen mit einer gewogenen überschüssigen Menge von Kaliumchromat und etwas Schwefelsäure und erhitzt. Die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit wird in einem Kohlensäureapparat mit Kaliumoxalat und Schwefelsäure behandelt (bei Gegenwart von Chlor nach Zusatz von Quecksilberoxyd). Aus der entwickelten Kohlensäure berechnet sich die noch vorhandene Chromsäure ($3\,C_2O_4 = 2\,CrO_3$) und daraus die zur Oxydation von Eisenoxydul verwendete, woraus die Quantität Eisenoxydul sich ergiebt.

Nach Mohr[24]) kann man auch eine Eisenoxydullösung mit einer abgemessenen überschüssigen Menge titrirter Kaliumbichromatlösung versetzen und den Ueberschuss der letzteren mit titrirter saurer Lösung von Ammoniumferrosulfat (7 Grm. mit etwas Schwefelsäure auf 1 Liter Lösung) zurücktitriren, bis mit Kaliumferricyanid Blaufärbung eintritt.

Luck[25]) titrirt Eisenoxydullösungen mit Kaliumchlorat; Oppermann mit gelöstem Calciumhypochlorit.

Die volumetrischen Bestimmungsmethoden, welche das zur Reduction von Eisenoxyd zu Oxydul nöthige Reagens messen, gründen sich namentlich auf die Anwendung von Zinnchlorür, Kaliumjodid und Natriumhyposulfit.

Methode von Streng[26]). Die salzsaure, alles Eisen als Chlorid enthaltende (andernfalls erst oxydirte), von überschüssigem Chlor und von Salpetersäure freie Lösung wird mit überschüssigem Kaliumjodid versetzt ($Fe_2Cl_6 + 6\,KJ = 2\,FeJ_2 + 4\,KCl + 2\,J$) und hierauf titrirte Lösung von Zinnchlorür zugefügt. Nachdem die zuerst braune Lösung nur noch schwach gefärbt erscheint, setzt man etwas klaren Stärkekleister zu und titrirt mit der Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Der Titer der Zinnchlorürlösung wird gegen eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt (10,040 Grm. Claviersaitendraht im Liter) festgestellt. Die Concentration der übrigen Lösungen s. Bd. I, S. 550. — Beim Arbeiten mit Zinnchlorür muss das zum Verdünnen der Lösungen verwandte Wasser luftfrei sein. Wegen der leichten Veränderlichkeit des Zinnchlorürs muss der Titer vor jeder Versuchsreihe neu gestellt werden, oder es sind besondere Vorsichtsmaassregeln bei Aufbewahrung und Gebrauch erforderlich[27]).

Methode nach Mohr[28]) und Braun[26]). Eisenchlorid mit überschüssigem Kaliumjodid erwärmt giebt Eisenchlorür, Kaliumchlorid und freies Jod ($Fe_2Cl_6 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,J + 2\,KCl$). Ermittelt man daher das freie Jod durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit ($2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$), so lässt sich das Eisen berechnen, da 1 At. Jod je 1 At. Eisen entspricht. Den

Titer der Natriumhyposulfitlösung (etwa 12 Grm. im Liter) stellt man gegen eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt (10,040 Grm. Clavierdraht = 10,000 Grm. Eisen pro Liter), indem man ein bestimmtes Volum derselben mit Kaliumjodid, etwas Salzsäure und Stärkekleister versetzt, auf 50^0 bis 60^0 erwärmt und von der Natriumhyposulfitlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe zufügt. Die Bestimmung einer unbekannten Eisenchloridlösung ergiebt sich hiernach von selbst.

Landolt[30]) stumpft zuerst die freie Säure des Eisenoxydsalzes mit Ammoniak ab, setzt Natriumacetat zu bis zur Rothfärbung, darauf vorsichtig Salzsäure, bis die rothe Färbung eben verschwindet, erwärmt die Lösung auf 20^0 bis 25^0 und titrirt mit Natriumhyposulfit, bis eine Probe durch Rhodankalium nicht mehr geröthet wird.

Fleck[31]) versetzt die Lösung von reinem Eisenchlorid mit etwas überschüssigem Kaliumferrocyanid, neutralisirt mit Natriumcarbonat, erhitzt zum Sieden und setzt dann titrirte Natronlauge zu, bis die Farbe des Ferrihydroxyds deutlich hervortritt.

Methode nach Oudemans[32]). Eisenchlorid und Natriumhyposulfit giebt Eisenchlorür und Natriumtetrathionat nach der Gleichung $Fe_2Cl_6 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,FeCl_2 + Na_2S_4O_6 + 2\,NaCl$ (Scheerer[33]). Man titrirt die saure mit etwas Kupfersulfat und Rhodankalium versetzte Eisenchloridlösung mit Natriumhyposulfitlösung bis die rothe Färbung des Eisenrhodanids verschwindet. Etwa überschüssiges Natriumhyposulfit lässt sich durch titrirte Jodlösung zurückmessen. Das beigefügte Kupfersulfat wirkt als die Reduction übertragendes Medium. Der Titer der Natriumhyposulfitlösung wird mittelst einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt festgestellt. Bei richtigem Arbeiten darf sich weder Kupferrhodanür, noch Kupferjodür, noch Schwefel ausscheiden.

Die Trennung des Eisens von den durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbaren Metallen, wie Blei, Kupfer, Arsen u. s. w., geschieht durch dieses Reagens. Von Kupfer lässt sich das Eisenoxyd auch durch Fällen mit Ammoniak trennen, doch muss der Niederschlag wiederholt in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt werden, bis das Filtrat durch Kupferoxyd nicht mehr blau gefärbt erscheint.

Um Eisenoxyd von Eisenoxydul zu trennen resp. beide neben einander zu bestimmen, kann man nach Ueberführung des Oxyduls in Oxyd die Gesammtmenge des Eisens durch Fällen mit Ammoniak ermitteln und in einer zweiten Probe mit Hilfe der oben angegebenen indirecten Bestimmungsmethoden entweder das Eisenoxyd mittelst Schwefelwasserstoff oder das Oxydul mittelst Kupfer oder Natriumgoldchlorid bestimmen. Weit bequemer bedient man sich jedoch der volumetrischen Bestimmungsmethoden. Bei Benutzung der Oxydationsmethoden (Marguerite, Penny) bestimmt man zuerst das vorhandene Oxydul und in einer zweiten Probe nach geschehener Reduction des Oxyds die Gesammtmenge des Eisens, woraus sich das Eisenoxyd ergiebt. Oder man bestimmt bei Anwendung von Reductionsmethoden zuerst das vorhandene Eisenoxyd und in zweiter Probe nach Oxydation des Eisenoxyduls die Gesammtmenge des Eisens als Oxyd.

Ein Gemisch von Eisenoxyd und Oxydul lässt sich auch dadurch bestimmen, dass man die entwässerten Oxyde in einer Röhre im trocknen Wasserstoffstrom glüht, hierauf entweder aus der Gewichtsabnahme oder aus dem gebildeten Wasser den Sauerstoff und im Glührückstand das Eisen ermittelt, woraus sich der Gehalt an Oxydul und Oxyd berechnet.

Im trocknen Eisenoxyduloxyd kann auch die Gewichtszunahme beim Erhitzen mit Salpetersäure bestimmt werden oder die Menge des vorhandenen Eisens, nachdem dies vollständig in Oxyd verwandelt ist.

Die Carbonate der Erdalkalien fällen aus Lösungen, die gleichzeitig Oxyd und Oxydul enthalten, schon in der Kälte alles Oxyd als Hydroxyd oder basisches Salz, während Oxydulsalz in Lösung bleibt. Nach Banck[34]) fällen Carbonate der Erdalkalien, besonders das basische Magnesiumcarbonat, auch die neutralen Lösungen von Eisenchlorür und Eisenoxydulsulfat, weniger leicht bei Gegenwart von Calciumchlorid und nicht bei Gegenwart von freier Kohlensäure. Man versetzt die nicht zu saure oder nöthigenfalls mit Natriumcarbonat etwas abgestumpfte aber klare Eisenlösung in einem Kolben mit fein geschlämmtem, besser mit frisch gefälltem Bariumcarbonat in geringem Ueberschuss, verstopft und lässt unter öfterem Umschütteln stehen, wobei sich alles Eisenoxyd (event. auch Chromoxyd und Thonerde) abscheidet. Fällen und Auswaschen ist bei Luftabschluss in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben vorzunehmen, damit sich das Eisenoxydul nicht oxydirt[35]). Nach dem Auflösen des Niederschlages in Salzsäure fällt man den Baryt durch Schwefelsäure und aus dem Filtrat das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Scheerer[36]) trennt Eisenoxyd von Oxydul in einer mit Ammoniumcarbonat annähernd gesättigten Lösung durch Kochen mit Magnesit in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Trennung des Eisenoxyds von Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd. Erste Methode. Man versetzt die verdünnte salzsaure Lösung (höchstens 3,4 Grm. Eisenoxyd im Liter) mit viel Ammoniumchlorid (bei Gegenwart von Schwefelsäure auch mit Ammoniumacetat) und mit Ammoniumcarbonat, so lange der Niederschlag sich wieder löst. Die nicht mehr durchsichtige Flüssigkeit wird langsam zum Sieden erhitzt, dieses einige Zeit unterhalten, worauf man etwas Ammoniak zusetzt und filtrirt. Das Eisenoxyd bleibt rein zurück [Schwarzenberg[37]), Herschel[38])].

Zweite Methode. Man stumpft die verdünnte salzsaure Lösung mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat ab, fügt zu der rothen aber noch klaren Flüssigkeit Natrium- oder Ammoniumacetat oder auch ameisensaures Alkali und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag enthält alles Eisen als basisch essigsaures oder ameisensaures Salz. Man löst in Salzsäure und fällt mit Ammoniak. War gleichzeitig Thonerde vorhanden, so enthält der Niederschlag auch alle Thonerde. Deren Trennung von Eisenoxyd s. unten.

Dritte Methode. Die von grösseren Mengen von Schwefelsäure freie Lösung wird wenn sauer mit Ammoniak abgestumpft, mit Ammonium- oder Natriumacetat bis zur tiefrothen Färbung versetzt und in der Wärme mit neutralem bernsteinsaurem Alkali gefällt. Das bernsteinsaure Eisen wird nach successivem Auswaschen mit Wasser und Ammoniak geglüht, mit etwas Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht. Man erhält reines Eisenoxyd. War Thonerde zugegen, so enthält der Niederschlag auch alle Thonerde. Deren Trennung s. unten.

Zur Trennung des Eisenoxyds von Manganoxydul, von Zinkoxyd oder Nickeloxydul (weniger gut von Kobaltoxydul, da von diesem leicht geringe Mengen gefällt werden) lässt sich auch die oben bei der Trennung von Eisenoxydul beschriebene Methode mit Bariumcarbonat benutzen.

Schiel[39]) fällt das Mangan aus der mit Natriumacetat versetzten Eisenlösung durch Einleiten von Chlor als Mangansuperoxyd, während das Eisen gelöst bleibt.

Nach Rose[40]) lässt sich Eisenoxyd von Manganoxydul und Magnesia (nicht von Zinkoxyd) bei Gegenwart von Ammoniumsalz durch Fällen mit Ammoniak trennen. Man siedet bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und filtrirt.

Zinkoxyd lässt sich aus essigsaurer Lösung, die hinreichend freie Essigsäure aber keine unorganische Säure enthält, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff von den Eisenoxyden trennen.

Kobaltoxydul und Nickeloxydul können von Eisenoxyd auch durch Fällen der möglichst neutralen Lösung mit saurem Kaliumoxalat getrennt werden. Das oxalsaure Kobalt- oder Nickelsalz scheidet sich nach 3- bis 4tägigem Stehen vollständig und eisenfrei aus (im Sonnenlicht scheidet sich leicht etwas schwer lösliches Eisenoxydulsalz ab). Im Filtrat fällt man das Eisen durch Schwefelammonium.

Nach Ebelmen[41]) erhitzt man das Gemenge der Oxyde von Eisen, Kobalt und Nickel bei dunkler Rothgluth in einem Strom von Schwefelwasserstoff und lässt darin erkalten. Beim Behandeln der Sulfide mit verdünnter Salzsäure löst sich nur das Eisen. Nach Field[42]) lässt sich Eisenoxyd von Kobalt, Nickel und Mangan trennen, wenn man die nicht zu saure Lösung der Oxyde in Salpetersäure $^1/_4$ Stunde lang mit Bleiglätte kocht; es scheidet sich das Eisenoxyd vollständig und rein aus.

Von Thonerde und Chromoxyd wird das Eisenoxyd nach Rivot[43]) durch Reduction im Wasserstoffstrom getrennt. Man löst das Eisen in verdünnter Salpetersäure (1 : 40), Thonerde und Chromoxyd bleiben zurück.

Nach Chancel[44]) wird zur Trennung von Thonerde oder Chromoxyd die saure sehr verdünnte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung versetzt. Hierauf erhitzt man zum Sieden, so lange sich noch schweflige Säure entwickelt. Es scheidet sich alle Thonerde und alles Chromoxyd ab, während das Filtrat alles Eisen als Natriumferrotetrathionat enthält. Diese Lösung wird mit Salzsäure übersättigt, mit Kaliumchlorat oxydirt und nach Abfiltriren des Schwefels das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt.

In gleicher Weise lässt sich auch Titansäure und Zirkonerde von Eisenoxyd trennen (Stromeyer[45]).

Zur Trennung des Eisenoxyds von Thonerde, Chromoxyd, Erdalkalien und Alkalien dampft Deville[46]) die salpetersaure Lösung ab, erhitzt den Rück-

stand auf 200° bis 250°, so lange sich noch Säuredämpfe entwickeln. Der Rückstand wird mit concentrirter Lösung von Ammoniumnitrat erhitzt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, dann mit Wasser digerirt; Eisenoxyd und Thonerde bleiben rein zurück. Das Gemisch wird in einem Porzellan- oder Platinrohr geglüht, während man zuerst Wasserstoff, dann Salzsäuregas, zuletzt wieder Wasserstoff darüber leitet. Das Eisen verflüchtigt sich als Chlorür, wird also aus dem Gewichtsverlust gefunden.

Von Thonerde wird das Eisenoxyd durch Fällen mit Kalihydrat (s. Bd. I, S. 342), oder aus der Lösung in überschüssiger Weinsäure wird mit Ammoniak zuerst die Thonerde und das Eisen mit Schwefelammonium gefällt[47]). — Richter[48]) schmilzt das Gemenge der Oxyde mit Natriumcarbonat bis zur völligen Zersetzung und kocht mit Wasser und etwas Alkali. Das Eisenoxyd bleibt ungelöst.

Die Trennung des Eisens von Cerium, Uran und Zirkon (s. d. Art.), Zirkonerde und von den Oxyden des Urans, Thoriums, Ceriums etc. wird bei diesen Körpern erwähnt.

Von Magnesia wird das Eisenoxyd aus Lösungen, die hinreichend Ammoniumchlorid enthalten, durch Fällen mit Ammoniak getrennt; besser mit Bariumcarbonat (s. oben, Trennung von Eisenoxydul), wobei alle Magnesia gelöst bleibt.

Zur Trennung von Kalk, Baryt und Strontian versetzt man reichlich mit Ammoniumchlorid und fällt das Eisen mit Ammoniak in der Siedhitze. Die Kohlensäure der Luft ist möglichst abzuhalten. Bei Gegenwart von Magnesia gehen leicht Spuren derselben in den Niederschlag über[49]). Baryt- und Strontiansalze lassen sich auch durch Schwefelsäure abscheiden.

Von Kali und Natron wird Eisenoxyd durch Ammoniak getrennt. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker u. dgl. ist das Eisen als Sulfuret zu fällen (s. oben).

C. Sch.

Eisen, gepulvertes und **Eisen, reducirtes,** *Ferrum pulveratum*, *Limatura ferri* s. *Martis alcoholisata* und *Ferrum hydrogenio reductum*. Gepulvertes Eisen wird von reinen rostfreien Eisenfeilspänen aus Stabeisen durch Zerreiben, Absieben und Beuteln erhalten; es wird besonders in Tyrol im Grossen dargestellt; es muss sich in verdünnter Säure mit Zurücklassung von nur sehr wenig Kohle lösen; der entwickelte Wasserstoff darf nicht zu viel Kohlenwasserstoff enthalten, muss frei von Arsen- und Schwefelwasserstoff sein, die Lösung darf weder Zink noch Kupfer und nur Spuren von Mangan enthalten.

Statt des gepulverten Eisens ist jetzt allgemein das ungleich feinere vertheilte reducirte Eisen im Gebrauch, zuerst von Quevenne und Miquelard[1]) (1840) vorgeschlagen. Reines Eisenoxyd wird dazu bei dunkler Rothglühhitze in einem Strom von Wasserstoffgas in einer Röhre von hartem Glas oder von Porzellan reducirt; bei Anwendung von reinem Eisenoxyd und reinem Wasserstoff wird leicht reines Eisen erhalten; häufig enthält das Eisen aber Spuren Schwefeleisen, wenn das Oxyd noch Sulfat enthielt, oder wenn dem verwendeten Wasserstoff Schwefelwasserstoff beigemengt war. Es sind zahlreiche Vorschriften zur Darstellung von reinem Eisen; Wöhler[2]) glüht zuerst den Eisenvitriol mit Chlornatrium und reducirt das gut ausgewaschene Oxyd bei dunkler Rothglühhitze; Burin-Dubuisson[3]) wendet das durch Fällen von gelöstem Eisenvitriol mit kohlensaurem Natron erhaltene Oxyd an; de Luca[4]) vermeidet Eisenvitriol, und fällt reines Eisenchlorür mit Ammoniak, ebenso verfährt Crolas[5]). Dragendorff[6]) reducirt aus Eisenchlorür gefälltes Eisenoxalat. Zängerle[7]) erhitzt 5 Thle. oxalsaures Eisen mit 6 Thln. wasserfreiem Blutlaugensalz und 1,75 Thln. trocknem kohlensauren Kali gemengt, und wäscht die geglühte Masse aus, der Rückstand enthält aber natürlich Kohle und entspricht nicht der Anforderung der Pharmakopoeen.

Das reducirte Eisen bildet ein unfühlbares schiefergraues Pulver; 1 Cubikcm. soll 0,8 bis 0,9 wägen; mittelst eines glühenden Spahns muss es sich entzünden lassen und leicht fortbrennen (Unterschied von *Limatura ferri*[8]); es muss hinreichend stark erhitzt sein, so dass er nicht pyrophorisch ist; in Salzsäure gelöst, darf es keinen Rückstand lassen und muss reinen Wasserstoff entwickeln, frei von Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, die Lösung darf nicht auf Schwefelsäure reagiren und keine fremden Metalle enthalten[9]).

Fg.

Eisen, gepulvertes u. Eisen, reducirtes: [1]) Archiv de physiol. de Bouchardat. No. 2. Oct. 1854. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *94*, S. 125; *95*, S. 192. — [3]) Chem. Centralbl. 1859, S. 215. — [4]) Compt. rend. *51*, p. 383. — [5]) Compt. rend. *78*, p. 977. — [6]) Pharm. J. Transact. [3] *2*, p. 988. — [7]) N. Rep. Pharm. [2] *6*, S. 27. — [8]) Magnus, N. Buch. Rep. [2] *7*, S. 472. — [9]) Vergl. Schering, Ueber Ferr. hydrog. rect. Jahrb. f. Pharm. 1871, *35*, S. 220.

Eisen, kohlenstoffhaltiges. Eisencarburete*). **Entstehung.** Während reines Eisen wegen seiner Weichheit, Strengflüssigkeit und geringen Festigkeit sich für die technische Verwendung nur wenig eignet, so erlangt dasselbe durch Aufnahme von Kohlenstoff sehr nützliche Eigenschaften. Solche Eisencarburete entstehen, wenn man das in den Eisenerzen enthaltene oxydirte Eisen mit reducirenden Agentien (Kohle, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen, Cyanverbindungen) erhitzt. Dasselbe durchläuft zunächst bei niedrigen Temperaturen (300° bis 400°) die Stadien verschiedener Eisenoxyduloxyde, z. B. Fe_3O_4 und Fe_6O_7, geht dann in fein zertheiltes metallisches Eisen (Eisenschwamm) über, und dieses nimmt bei steigender Temperatur (1000° bis 1400°) Kohlenstoff aus Kohle, Cyanverbindungen und Kohlenwasserstoffen, weniger aus Kohlenoxydgas auf. Es entstehen anfangs niedrig gekohlte schmiedbare, sehr strengflüssige, mit dem Namen Schmiedeisen (mit 0,1 bis 0,5 Proc.) belegte Verbindungen, welche mit wachsender Temperatur immer mehr Kohlenstoff aufnehmen und dadurch etwas schmelzbarer werden. So lange dieselben noch schmiedbar bleiben und daneben die den anderen Carbureten abgehende Eigenschaft zeigen, beim Glühen und dann Abkühlen in einer Flüssigkeit härter zu werden, nennt man sie Stahl (mit 0,6 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff), haben sie aber in Folge zu hohen Kohlenstoffgehaltes ihre Schmiedbarkeit und Härtbarkeit bei wachsender Schmelzbarkeit verloren, Roheisen (mit bis 6 Proc. Kohlenstoff). Zwischen diesen Carbureten finden nun allmälige Uebergänge statt und die an der Grenze von Stahl und Roheisen stehenden sind häufig für technische Verwendungen unbrauchbar. Die niedriger gekohlten schmiedbaren Verbindungen werden entweder in obiger Weise direct aus Erzen (Eisenoxyd) dargestellt oder durch theilweise Entkohlung des Roheisens durch den Sauerstoff der Luft oder von Eisenoxyd, durch Zusatz von Schmiedeisen etc. erzeugt, Stahl auch durch Glühen oder Zusammenschmelzen von Schmiedeisen mit Kohle.

Berücksichtigt man noch, ob die Carburete in flüssigem, somit homogenem Zustande erfolgen oder in nur teigartigem (geschweisstem), minder homogenem Zustande erhalten werden, so lassen sich dieselben in technischer Hinsicht wie folgt classificiren:

Kohlenstoffhaltiges Eisen.

Schmiedbar und schwer schmelzbar.				Leicht schmelzbar und nicht schmiedbar.	
I. Schmiedbares Eisen.				II. Roheisen.	
Nicht härtbar.		Härtbar.		Mit amorphem Kohlenstoff.	Mit Graphit.
A. Schmiedeisen.		B. Stahl.		C. Weisses Roheisen.	D. Graues Roheisen.
Im nichtflüssigen Zustande erhalten.	Im flüssigen Zustande erhalten.	Im nichtflüssigen Zustande erhalten.	Im flüssigen Zustande erhalten.	Spiegeleisen, blumige, strahlige, luckige u. gekrauste Flossen, Weisseisen vom Gaar- u. Rohgange, abgeschrecktes Weisseisen.	Schwarzgraues, graues gaares und halbirtes Roheisen, behuf des Umschmelzens Gusseisen genannt.
1. Schweisseisen.	2. Flusseisen.	3. Schweissstahl.	4. Flussstahl.		
Renn-, Herd-, Frisch-, Puddel- und geschweisstes Paqueteisen.	Bessemer- u. Siemens-Martin-Eisen, Eisen vom Landoreprocess.	Renn-, Herd-, Frisch-, Puddel-, Cement-, Gärbstahl.	Bessemer-, Siemens-, Martinstahl, Stahl von Uchatius, Obuchow, Obersteiner, Heaton u. A., Wootzstahl, Gussstahl.		

*) Percy-Wedding's Eisenhüttenkunde. Braunschweig 1864—1877. — Kerl, Grundriss der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1875. (Reich an Literatur-Citaten). — v. Kerpely, Berichte über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik. 1. bis 10. Jahrgang. Leipzig 1867—1875.

I. *Roheisen.* Verschiedene Arten. Auf die Entstehung der verschiedenen Sorten Roheisen aus Eisenerzen (oxydirtes Eisen mit erdigen und sonstigen Beimengungen) sind von wesentlichem Einfluss die Erzeugungstemperatur, die mehr oder weniger leichte Reducir- und Kohlbarkeit der Erze, hauptsächlich bedingt durch deren Porosität, die Anwesenheit gewisser Beimengungen, namentlich von Phosphor-, Schwefel-, Silicium- und Manganverbindungen u. a. Letztere begünstigen (Mangan, Silicium) oder beeinträchtigen die Kohlung des Eisens (Schwefel, Phosphor), modificiren die Eigenschaften der Roheisensorten mehr oder weniger, veranlassen Leicht- oder Strengflüssigkeit, was wieder auf den Verbrauch an Brennmaterial und die Qualität des Roheisens (Grau- und Weisseisen) influiren kann. Stets müssen die in den Erzen meist vorkommenden erdigen Beimengungen (Kieselsäure, Kalkerde, mit oder ohne Magnesia, und Thon) bei der Schmelztemperatur der zu erzeugenden Eisensorte in völligen Fluss kommen und eine glasartige Masse (Schlacke) geben, aus welcher sich wegen grösseren specifischen Gewichtes das Roheisen absetzt. Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde für sich sind unschmelzbar, auch die Verbindung der Kieselsäure mit je einer dieser Erden ist zur Schlackenbildung noch zu strengflüssig, dagegen schmelzen Verbindungen der Kieselsäure mit Thonerde und Kalkerde bei Temperaturen, unter denen sich Roheisen erzeugt. Das leichtschmelzigste Verhältniss zwischen diesen drei Substanzen (die Normalschlacke) geben 56 Kieselsäure, 30 Kalkerde und 14 Thonerde, entsprechend dem Bisilicat $4(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, 3SiO_2$, und eine so zusammengesetzte Schlacke entspricht hinsichtlich ihrer Schmelzbarkeit der Temperatur, bei welcher das später noch näher zu betrachtende halbirte Roheisen bei Holzkohlenofenbetrieb erfolgt. Wird obiges Verhältniss geändert, so erhöht sich die Strengflüssigkeit und man führt eine solche, wenn erforderlich, meist durch Steigerung des Kalkgehaltes herbei, indem bei einer Vermehrung der Kieselsäure ein zu siliciumreiches Roheisen bei bedeutender Eisenverschlackung entstehen, bei einer Vermehrung des Thonerdegehaltes schon in geringen Grenzen die Strengflüssigkeit zu bedeutend erhöht werden würde. Häufig nähern sich solche durch Steigerung der Kalkerdemenge strengflüssiger gemachten Schlacken dem Singulosilicat von 40,09 Kieselsäure, 37,17 Kalkerde und 22,74 Thonerde $= 3(2CaO, SiO_2) + 2Al_2O_3, 3SiO_2$. Auf deutschen Hütten lässt man in der Regel das Verhältniss von Thonerde und Kalkerde die Grenze von 1 : 4 nicht überschreiten, während auf nordamerikanischen aus unten näher erörtertem Grunde häufig sehr thonerdearme Schlacken bei einem Verhältniss von Thonerde zur Kalkerde wie 1 : 10 entstehen. Eine eigenthümliche Rolle spielt die Magnesia; in geringen Mengen (etwa bis 5 Proc.) vorhanden, begünstigt sie die Schmelzbarkeit der Schlacke, bei mehr erhöht sie die Strengflüssigkeit verhältnissmässig weit mehr als eine gleiche Menge Kalkerde, aber weniger als Thonerde. Auf nordamerikanischen Eisenhütten giebt man bei dem Mangel an thonerdehaltigen Substanzen für die meist kieselsäurereichen Erze häufig Zuschläge von Dolomit, wo dann dessen Magnesia die fehlende Thonerde ersetzen soll. Da meist auch ein Mangangehalt fehlt, so erfolgen sehr schwer schmelzbare Schlacken, welche erst durch Aufnahme von etwas Eisenoxydul (2 bis 3 Proc.) bei schwarzer Farbe leichtschmelziger werden, aber immer noch einen hohen Brennstoffverbrauch bedingen. Für die Erzeugung mancher Roheisensorten ist die obige Normalschlacke zu strengflüssig; es kann alsdann durch einen Zusatz von Mangan- und Eisenoxydul als Stellvertreter für Kalkerde grössere Leichtflüssigkeit herbeigeführt werden. Man zieht hierfür dem leichter reducirbaren Eisenoxydul meist das schwerer reducirbare Manganoxydul vor, weil ersteres, in der Schlacke vorhanden, in Berührung mit dem daraus abgesetzten fertigen Roheisen dasselbe theilweise im Ofenherd entkohlt wird und dann Ansätze im Herd und unbrauchbare Producte entstehen (kohlenstoffarmes Weisseisen vom Rohgange). Auch Alkalien wirken auf leichtere Schmelzbarkeit der Normalschlacke, finden sich aber selten in so grosser Menge in den Schmelzmaterialien, dass ihr Einfluss bemerkbar wird. Selten enthalten nun die Eisenerze die Erden etc. in solchem Verhältniss, dass eine geeignete Schlacke entsteht (selbstgehende Erze), zuweilen erzielt man dasselbe durch passendes Vermengen kalkiger, thoniger und kieselhaltiger Erze, welche Operationen man das Gattiren der Erze nennt. In den meisten Fällen waltet die eine oder andere Erde vor, am häufigsten die Kieselsäure, und es bedarf alsdann passender Zuschläge zur Herbeiführung des richtigen Erdenverhältnisses. Dieses Vermengen der Erze mit Zuschlägen bezeichnet man mit Beschicken, Möllern und nennt ein so zusammengesetztes Haufwerk von bestimmtem Inhalt Beschickungsschicht, Möller. Ganz erdenfreie schlackenlose Erze, wie sie zuweilen in der Natur vorkommen (nordische Magneteisensteine, Eisenglanz von Elba), lassen sich nicht mit Vortheil auf Roheisen verschmelzen, weil letzteres durch den in den Schmelzraum

geleiteten, zur Verbrennung des Brennmaterials dienenden Wind oxydirt werden und in unbrauchbare Verbindungen übergehen würde bei Zerstörung des Herdgemäuers durch Ansatzbildung. Man mengt deshalb solchen reichen Erzen schlackengebende Bestandtheile, am besten schon fertig gebildete Schlacke zu, welche als Decke des Roheisens den Einfluss des Windes abhält. Diese Decke muss um so dicker, also der Zuschlag um so reichlicher sein, je stärkere, hauptsächlich von der Dichtigkeit des Brennmaterials abhängige Pressung der Wind besitzt, z. B. bei Kokes mehr, als bei den poröseren Holzkohlen.

Unter Zugrundelegung der vorstehenden Hauptgrundzüge der Schlackenbildung lässt sich die Entstehung der verschiedenen Eisensorten, welche nach ihrer Farbe in graues und weisses Roheisen zerfallen, erklären.

Wird ein reines, leicht reducir- und leicht kohlbares manganhaltiges Eisenerz (z. B. Spath- oder Brauneisenstein) in abwechselnden Lagen mit Brennmaterial in einen Schachtofen, von dessen Construction später die Rede sein wird, gegeben und in dessen unteren zusammengezogenen Theil (Gestell) Gebläseluft eingeführt, so verbrennt hier die Kohle zu Kohlenoxydgas und Kohlensäure. Indem letztere durch glühende Kohlen emporsteigt, wird sie auch in Kohlenoxydgas verwandelt, welches in erhitztem Zustande dem von oben herabkommenden Erze entgegentritt, schon in oberen Ofentheilen (Reductionszone) eine reducirende Wirkung auf das Eisenoxyd ausübt und dasselbe durch verschiedene Eisenoxyduloxyde in metallisches Eisen überführt (S. 1060), welches in schwammförmigem Zustande in den noch ungeschmolzenen Schlacken gebenden Bestandtheilen vertheilt ist. Während nach Gay-Lussac Eisenoxyd in reinem Kohlenoxydgas sich schon bei 400^0 reducirt, nach Bell Clevelanderze schon bei 204^0, so bedarfs nach v. Tunner zur vollständigen Reduction der Eisenerze im Hohofen durch die mit Stickstoff der Luft verdünnten kohlenoxydärmeren Hohofengase Temperaturen von 650^0 bis 700^0, selbst bis 900^0, und es findet die vollständige Reduction nicht vor völliger Austreibung von im Kalkstein oder Eisenerz vorhandener Kohlensäure statt, welche resp. bei über 580^0 und 675^0 bis 900^0 stattfindet. Die Reduction des oxydirten Eisens geht um so schneller und in um so höheren Ofenregionen vor sich, je höher in denselben die Temperatur, je heisser die Erze vom Rösten kommen, je poröser sie durch gute Vorbereitung geworden sind, je reicher an Kohlenoxydgas die Gase, je langsamer dieselben aufsteigen (bei enger Ofenmündung rascher als bei weiterer) und je langsamer die Beschickung herabkommt. Sobald dieselbe Temperaturen von 1000^0 angenommen hat (etwa im weitesten Theil des Ofens, im Kohlensack und in der Rast), beginnt die Kohlung des feinzertheilten Eisens, es entsteht bei etwa 1170^0 (Kupferschmelzhitze) Stahl und die Kohlung ist bei etwa 1400^0 unter Bildung von Roheisen beendigt. Als kohlende Agentien dienen weniger fester Kohlenstoff, Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, als dampfförmige Cyanalkalien, dadurch erzeugt, dass sich Stickstoff der Gebläseluft mit Kohlenstoff unten im heissesten Ofentheil mit einem Alkaligehalt des Brennmaterials oder der Erze zu flüchtigen Cyanalkalien vereinigt, welche leicht Kohlenstoff an das Eisen abgeben.

Beim Eintritt der Massen oben in den Schmelzraum (Gestell) erweichen die auf einander wirkenden schlackengebenden Bestandtheile immer mehr und mehr und kommen im heissesten Theil des Schmelzraumes, im Niveau der Formen, nebst dem Roheisen zum völligen Fluss. Beide schmelzen in den Ofenherd (Eisenkasten) hinab und sondern sich nach dem specif. Gewicht, die Schlacke das Roheisen bedeckend und gegen den Einfluss der Gebläseluft schützend (s. oben). Am unteren Ende der Rast herrschen Temperaturen von 1200^0 bis 1500^0, im Obergestell von 1500^0 bis 2000^0 und mehr. Ist nun die Temperatur vor den Formen keine wesentlich höhere als diejenige, bei welcher sich das Eisen höchst (bis mit 6 Proc. Kohlenstoff) kohlte, so behält dasselbe seinen fixen Charakter ohne Veränderung der Zusammensetzung, und es entsteht unter obigen Verhältnissen bei leicht reducirbaren, leicht kohlbaren und reinen manganhaltigen Erzen weisses Roheisen in Gestalt von blätterig-krystallinischem Spiegeleisen mit bis 6 Proc. Kohlenstoff. Die vollständige Kohlung wird bedingt durch eine gewisse hohe Temperatur, mit welcher die Schmelzbarkeit der Schlacke im Einklang stehen muss (sie nähert sich dem durch Manganoxydul etwas schmelzbarer gemachten, sonst sehr strengflüssigen Singulosilicat von Kalk- und Thonerde, s. S. 1061), ferner wird sie bedingt durch eine theilweise Reduction des Manganoxyduls, dessen Radical ins Eisen geht und dessen Kohlung begünstigt. Eine solche Manganreduction findet aber nur statt bei einer basischen kalkreichen Schlacke in verhältnissmässig hoher Temperatur (daher zur Spiegelerzeugung zweckmässig die Anwendung von erhitztem Winde und einem dichteren Brennmaterial, wie reinen Kokes). Die zur Spiegeleisenerzeugung tauglichen Erze müssen ferner rein, namentlich möglichst

frei von Schwefel und Phosphor sein, weil diese sich mit dem reducirten Eisen verbinden und dessen völlige Kohlung verhindern.

Kohlenstoffärmere Weisseisensorten als das Spiegeleisen können entstehen:

a) Bei reinen Erzen, wenn es an der zur vollständigen Kohlung des reducirten Eisens erforderlichen Temperatur fehlt, und erzeugt man absichtlich durch Verminderung derselben, z. B. durch Steigerung des Verhältnisses von Erz zum Brennmaterial, die sogenannten blumigen und strahligen Flossen (Weissstrahl) mit 4 bis 3,5 Proc. Kohlenstoffgehalt, und bei noch mehr sinkender Temperatur die gross- und kleinluckigen Flossen mit 3,5 bis 2,7 Proc. Kohlenstoff. Sinkt die Temperatur noch mehr, so entstehen gekrauste Flossen mit bis 2 Proc. Kohlenstoff, dann Stahl und Schmiedeisen, wobei sich aber ein regelmässiger Ofenbetrieb nicht mehr erhalten lässt.

b) Bei unreinen, namentlich schwefel- und phosphorhaltigen Erzen, welche wie bemerkt die vollständige Kohlung verhindern. Bei nicht zu starker Verunreinigung des Erzes und sonst tadellosem Ofenbetriebe, also bei Verhütung einer grösseren Eisenverschlackung (bei Gaargang), erfolgt aus solchen Erzen Weisseisen vom Gaargange mit 3,5 bis 4 Proc. Kohlenstoff, welches minder gute Producte bei der Weiterverarbeitung giebt als das blumige und strahlige Weisseisen aus reinen Erzen. Nimmt der Schwefel- und Phosphorgehalt überhand, so entstehen unbrauchbare schwefel- und phosphorreiche grelle Weisseisensorten.

c) Bei unvollkommener Reduction des Eisenoxyds in Folge zu niedriger Temperatur im Ofen, zu leichtschmelziger Beschickung etc. Es wird dann bereits fertig gebildetes Roheisen im Herd von der eisenoxydulreichen Schlacke entkohlt und es entsteht ein unbrauchbares unreines kohlenstoffarmes grelles Weisseisen vom Rohgange.

Passirt das oberhalb des Schmelzraumes bei einer gewissen Temperatur mit Kohlenstoff gesättigte Weisseisen (Spiegeleisen) vor den Formen eine wesentlich höhere Temperatur, als bei welcher dasselbe gebildet worden, so lockert sich die Verwandtschaft des Eisens zum Kohlenstoff (ähnlich wie die des Schwefels bei höheren Schwefelungsstufen der Metalle in der Hitze), es scheidet sich bei langsamer Abkühlung des stark erhitzt gewesenen Roheisens ein Theil des vorher chemisch gebundenen oder amorphen Kohlenstoffs während des Erstarrens in einer allotropischen, in ihren Eigenschaften veränderten krystallinischen Modification, als Graphit, in mehr oder weniger grossen schwarzen Blättchen aus und es entsteht graues Roheisen, ein Gemenge von Graphit, blätterig-krystallinischem Weisseisen und krystallinisch körnigem reinen Eisen, an welches letztere der nunmehr ausgeschiedene Kohlenstoff gebunden war. Der Kohlenstoffgehalt solcher Roheisensorten beträgt 3 bis 4 Proc., wovon über die Hälfte Graphit sein kann und zwar um so mehr, je höher die Temperatur vor den Formen im Vergleich zur Erzeugungstemperatur des mit Kohlenstoff gesättigten Eisens war und je langsamer das Erstarren stattfindet. Je nach der Menge des Graphits erscheinen diese Roheisenarten dunkel- oder schwarzgrau bis hellgrau. Den Uebergang zwischen grauem und weissem Roheisen bildet das halbirte Roheisen, dessen Schmelztemperatur die Erzeugungstemperatur nicht weit übersteigt. Nicht zu verwechseln mit Graphit ist der Gaarschaum, welcher von gleicher Beschaffenheit wie dieser sich aus noch flüssigem Roheisen ungleichmässig ausscheidet, welches bereits mit Kohlenstoff gesättigt und bei Anwesenheit von überschüssiger Kohle einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war, während Graphit sich erst beim Erstarren des Roheisens und zwar gleichmässig absondert. Während der im Weisseisen enthaltene amorphe Kohlenstoff beim Behandeln des ersteren mit Wasserstoff entwickelnden Säuren in Kohlenwasserstoffgasen entweicht und durch Brom, Kupferchlorid etc. aus dem Weisseisen abgeschieden, sich in Alkalien, Aether und Alkohol löst, so wird der Graphit von diesen Reagentien nicht angegriffen und man unterscheidet in dieser Beziehung chemisch gebundenen oder amorphen Kohlenstoff von mechanisch beigemengtem krystallinischen oder Graphit. Während die Weisseisensorten nur ersteren enthalten, kommen im Graueisen beide Modificationen vor.

Wird graues geschmolzenes Roheisen plötzlich abgekühlt (abgeschreckt), z. B. durch Aufgiessen von Wasser, Eingiessen in kalte metallene Formen etc., so wird die Graphitbildung in grösseren Blättchen gestört und es entsteht ein strahliges Product mit weissgrauer bis silberweisser Farbe (abgeschrecktes Weisseisen) mit sehr fein vertheiltem Graphit neben amorphem Kohlenstoff. Dass das Roheisen als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff enthält, ist zuerst von Bergmann nachgewiesen und Guyton-Morveau zeigte, dass man durch Glühen von Schmied-

eisen mit Diamantpulver Roheisen erhalten könne, desgleichen mit Kohlenpulver bei Temperaturen von 1600° bis 1700°. Karsten hat zuerst das Vorhandensein des Kohlenstoffs in manchen Roheisensorten in obigen beiden Modificationen erkannt.

Eigenschaften des Roheisens. Diese hängen hauptsächlich ab:

1. Von der Grösse des Kohlenstoffgehaltes, welcher wie bereits angegeben von 2 bis 6 Proc. wechseln kann.

2. Von der Qualität des Kohlenstoffs, ob Graphit oder amorpher Kohlenstoff (S. 1063).

3. Von dem Gehalt an fremden Beimengungen im Roheisen. Dasselbe kann, Mangan ausgeschlossen, bis 8 Proc. und mehr fremde Bestandtheile enthalten, welche aus den Schmelzmaterialien (Erzen, Zuschlägen und Brennmaterialien) je nach der vorhandenen Menge und Verbindungsweise dieser Stoffe, der Höhe der Temperatur und der Basicität der Beschickung im Hohofen mehr oder weniger reducirt werden, ins Roheisen gehen und demselben bald erwünschte, bald unerwünschte Eigenschaften ertheilen. Auch können solche Beimengungen, ohne sich mit dem Eisen zu verbinden, beim Schmelzprocess indirect wirken, indem sie zur Abscheidung schädlicher Substanzen in der Schlacke beitragen oder deren Schmelzbarkeit modificiren. Als solche Substanzen*) sind aufzuführen:

Schwefel. Derselbe verbindet sich schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen mit dem im Hohofen aus Eisenoxyden reducirten Eisen, beeinträchtigt dessen Kohlung und die Graphitausscheidung beim Erkalten, vergrössert somit die Fähigkeit, den Kohlenstoff im gebundenen Zustande zurückzuhalten und wirkt dadurch auf die Entstehung von Weisseisen hin. Ein geringer Schwefelgehalt (z. B. 0,1 bis 0,14 Proc. im schwedischen Kanoneneisen, welches 3 bis 3,6 Proc. Kohlenstoff, wenn schwefelfrei 4 bis 4,5 Proc. davon enthält) kann wegen verminderter Graphitausscheidung die Festigkeit des grau bleibenden Roheisens vermehren; bei einem grösseren Schwefelgehalt entstehen in Folge von Gasbildung (möglicher Weise von Kohlensulfid und vielleicht Siliciumsulfid, bei feuchten Gussformen von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd) in dem dickflüssigen, leichter rostenden weissen Roheisen Höhlungen und Blasenräume. Bei einem Schwefelgehalt von 0,6 Proc. wird das Roheisen schon weiss, leichtschmelziger und dickflüssiger, erstarrt schnell, zeigt geringere Festigkeit, giebt stumpfkantige Güsse und eignet sich wenig zur Erzeugung von schmiedbarem Eisen. — Der Schwefel gelangt weniger aus Zuschlägen, als aus dem Brennmaterial (schwefelkieshaltige Steinkohlen und Kokes) und den Erzen (mit Schwefelmetallen oder schwefelsauren Salzen, wie Schwerspath, Gyps etc.) ins Roheisen. Man sucht seinen Einfluss möglichst zu beseitigen durch Vorbereitung des Brennmaterials (Waschen der Steinkohlen, Verkoken derselben etc.), Vorbereitung der Erze (mechanische Aufbereitung, Verwitternlassen und Rösten zur Zerlegung der Schwefelmetalle), reichliche Zuschläge von Kalk bei höherer Temperatur (bei Graueisen) zur Ueberführung des Schwefels als Schwefelcalcium in die Schlacke (ein grösserer Magnesiagehalt im Kalk wirkt der Schwefelaufnahme entgegen), oder bei niedrigerer Temperatur (bei Weisseisen) von manganhaltigen Substanzen zur Bildung von Schwefelmangan und Abscheidung desselben in der Schlacke.

Phosphor. Derselbe vereinigt sich wie Schwefel gern mit Eisen, jedoch findet diese Verbindung erst bei höherer Temperatur wegen schwierigerer Reduction der Phosphorsäure statt. Der Phosphor wirkt der Abscheidung von Graphit entgegen und befördert dadurch das Weisswerden des Roheisens, jedoch in minderer Weise als Schwefel, so dass sich aus mehr als gewöhnlich phosphorhaltigen Beschickungen noch hellgraues Roheisen erzeugen lässt. Das Roheisen wird durch einen Phosphorgehalt leichtschmelziger und dünnflüssiger, deshalb zur Herstellung von dünnen Gusswaaren oder solchen mit feinen Eindrücken sehr geeignet (selbst noch bei 5 bis 6 Proc. Phosphorgehalt); dagegen aber wird die Dehnbarkeit vermindert, so dass solches Eisen Stössen oder plötzlichen Kraftäusserungen weniger widersteht. Ein mässiger Phosphorgehalt (bis 0,2 Proc.) scheint die absolute Festigkeit des Roheisens mehr zu erhöhen als zu vermindern; bei mehr davon kann sich dieses Verhältniss bei Anwendung verschiedener Mengen von Kohlenstoff ändern und eine Verminderung der Festigkeit eintreten. Bei Verwendung des Roheisens für die Darstellung von schmiedbarem Eisen spielt der das Rosten erschwerende, schwierig oder gar nicht zu entfernende Phosphorgehalt eine

*) Akerman, Einfluss von Silicium, Schwefel, Phosphor und Mangan auf die Eigenschaften des Eisens. Aus dem Englischen übertragen von J. von Ehrenwerth. Leoben, Protz'sche Buchhandlung. 1877.

wichtigere Rolle als der Schwefelgehalt. So darf gutes Bessemerroheisen nicht über 0,05 Proc. Phosphor enthalten, bei 0,12 bis 0,15 Proc. davon erfolgen schon ordinäre Producte beim Bessemern. Die meisten schwedischen Roheisensorten enthalten nur 0,01 bis 0,05 Proc., gewöhnliches Roheisen allgemein 0,4 bis 1,5 Proc. Phosphor. Der Phosphorgehalt kann aus dem Phosphorsäuregehalt der Brennmaterialien (Torf, manche Steinkohlen), der Zuschläge (phosphorhaltige Versteinerungen im Zuschlagskalk), meist aber aus den Erzen herrühren, welche entweder, was das schädlichste ist, Eisenphosphat enthalten oder phosphorsauren Kalk (Apatit, Phosphorit), phosphorsaure Thonerde etc. Fast aller im Erze enthaltener Phosphor, mag man hohe oder niedrige Temperatur, eine saure oder kalkreiche Beschickung oder sonstige Zuschläge anwenden, geht, sehr abweichend von Schwefel, ins Roheisen und es giebt zur Zeit kein allgemein anwendbares Mittel zu dessen Beseitigung. Eine Abscheidung von Phosphaten aus den Erzen durch mechanische Aufbereitung (Ausklauben von Phosphorit etc.) und eine Behandlung mit Säuren (z. B. Salzsäure, schweflige Säure nach Jacobi's Verfahren in Kladno) ist zwar wirksam, lässt sich aber aus öconomischen Rücksichten nicht überall durchführen. Bei unvollkommener Eisenreduction, also bei eisenoxydulreicher Schlacke wird zwar Phosphor mehr in dieselbe geführt, aber bei solcher Schlacke lässt sich ein regelmässiger Betrieb nicht anhaltend ermöglichen.

Silicium. Die in der Beschickung stets in reichlicher Menge vorhandene Kieselsäure, weit schwieriger reducirbar als Eisenoxyd, reducirt sich bei hoher Temperatur hauptsächlich unter dem Einflusse festen Kohlenstoffs und des Eisens selbst und es verbindet sich um so mehr Silicium mit dem Eisen, je höher die Temperatur und je länger die Dauer der Erhitzung. Während man Eisen mit höchstens 6 Proc. Kohlenstoff darstellen kann, so hat man Siliciumeisen mit bis 30 Proc. Silicium erzeugen können. Da mit der Höhe der Temperatur im Hohofen der Siliciumgehalt im Roheisen steigt, so ergiebt sich daraus, dass unter sonst gleichen Umständen graues Roheisen siliciumreicher ist als weisses, Kokesroheisen siliciumreicher als Holzkohlenroheisen, bei heisser Gebläseluft erzeugtes reicher daran als bei kalter Gebläseluft erblasenes. Abweichend von Schwefel und Phosphor begünstigt mit Eisen verbundenes Silicium die Ausscheidung von Graphit aus dem Roheisen, d. h. die Fähigkeit des Roheisens, Kohlenstoff chemisch mit sich gebunden zu erhalten, ist um so geringer, je mehr Silicium das Roheisen enthält. Es vertreten sich demgemäss Kohlenstoff und Silicium bis zu einem gewissen Grade in ihren Verbindungen mit Eisen, was unter Anderem aus dem Verhalten hervorgeht, dass graues, Graphit und Silicium enthaltendes Roheisen weiss wird ohne Verlust an Kohlenstoff zu erleiden, wenn man dasselbe oxydirend schmilzt (feint), wobei sich das Silicium oxydirt, der Graphit aber in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeht. Wenn weisses Roheisen, obigen Annahmen entgegengesetzt, sehr siliciumreich ist, so hat dieses seinen Grund in der gleichzeitigen Anwesenheit von Substanzen (Schwefel, Phosphor, Mangan), welche die Kraft des Eisens, Kohlenstoff verbunden zurückzubehalten, vergrössern, während das die Ausscheidung von Graphit begünstigende Silicium weniger oder gar nicht zur Geltung gelangt. Das Silicium kommt seltener im freien Zustande ähnlich wie Graphit im Roheisen vor als an Eisen gebunden, zuweilen giebt ersteres zur Ausscheidung von Kieselsäure in Blasen und Höhlungen des Roheisens Veranlassung, wenn letzteres z. B. in Gussformen mit Wasserdampf in Berührung kam [1]). Ein grösserer Siliciumgehalt (über 2,5 Proc.) macht das graue Roheisen weniger fest und härter, also zur Giesserei weniger geeignet, vergrössert auch durch Eisensilicatbildung den Eisenverlust bei Darstellung von schmiedbarem Eisen. Ein grösserer Siliciumgehalt lässt das Eisen der Oxydation besser widerstehen und schützt, indem sich ersterer leichter oxydirt, den Kohlenstoff vor der Oxydation (z. B. beim Feinen des Roheisens). Bei der Darstellung von grauem Bessemerroheisen ist ein grösserer Siliciumgehalt (2,5 bis 3 Proc.) erwünscht, weil das beim oxydirenden Schmelzen verbrennende Silicium die zur Durchführung des rasch verlaufenden Processes erforderliche hohe Temperatur giebt, die durch verbrennendes Eisen oder Kohlenstoff nicht erzielt wird. Man wirkt einer zu reichlichen Siliciumreduction im Hohofen entgegen bei Erzeugung von Graueisen durch Erhöhung der Kalkzuschläge, bei Weisseisen durch Herstellung einer manganhaltigen Schlacke, wobei das Manganoxydul Leichtschmelzigkeit herbeiführt und Siliciummangan entsteht, welches theils in die Schlacke geht, theils auf der Oberfläche des flüssigen Eisens sich ausscheidet und zu Mangansilicat oxydirt (Narbenbildung auf Roheisen, an welcher auch Schwefel- und Phosphormetalle Theil nehmen können). Gutes graues Holzkohlen-

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1877, S. 279.

roheisen enthält gewöhnlich 1 bis 2 Proc., weisses 0,01 bis 1 Proc., Kokesroheisen bis 3 Proc. und mehr Silicium.

Mangan. Dieses Metall, weit schwieriger reducirbar aus seinen oxydischen Verbindungen als Eisen, wird aus diesen um so mehr reducirt, je inniger Eisen- und Manganoxyd in Berührung sind (daher mehr aus manganhaltigen Eisenerzen wie Braun- und Spatheisenstein, als aus einem Gemenge von Mangan- und Eisenerzen), je kalkreicher die Beschickung und je höher gleichzeitig die Temperatur ist (daher wirken heisser Wind und reine Kokes günstiger als kalter Wind und Holzkohlen).

Unter dem Namen Ferromangan, Eisenmangan*) stellt man neuerdings für die Stahlbereitung bestimmte Producte mit bis 80 Proc. Mangan dar unter sorgfältiger Beobachtung der eben aufgeführten Punkte. Das Mangan spielt bei der Eisenerzeugung eine mehrfache wichtige Rolle, indem dasselbe einen Einfluss ausübt:

a) Auf die Qualität des Eisens. Das Mangan, indem es sich mit Eisen verbindet, befähigt dasselbe grössere Mengen Kohlenstoff (bis 6 Proc.) aufzunehmen und denselben gebunden zurückzuhalten, so dass unter diesen Umständen Weisseisen von ganz besonderem krystallinischen, lamellaren Gefüge (Spiegeleisen) entsteht, welches aber nicht von dem grösseren Mangangehalte, sondern von der völligen Sättigung mit Kohlenstoff herrührt (sehr manganreiches Eisen, Ferromangan, ist körnig). Das Mangan macht das Roheisen strengflüssiger, aber dünnflüssiger, vermindert dessen magnetische Kraft bedeutend und erhöht die Härte. Der Mangangehalt des Spiegeleisens variirt von 2 bis 20 Proc., während derselbe im Ferromangan auf 80 Proc. steigen kann. Manganhaltiges Weisseisen eignet sich nicht zur Giesserei, ausgezeichnet aber zur Darstellung von Stahl, indem durch das Mangan die Kraft des Eisens, den Kohlenstoff zurückzuhalten, erhöht wird, das beim oxydirenden Schmelzen gebildete Manganoxydul in die Schlacke geht und dasselbe wegen schwierigerer Reducirbarkeit minder kräftig oxydirend auf das geschmolzene Eisencarburet wirkt als eine reine Eisenschlacke; nebenbei erhöht das Manganoxydul die die Stahlbildung begünstigende Flüssigkeit der Schlacke und führt Schwefel, auch wohl Phosphor in dieselbe.

b) Auf die Entfernung von Schwefel und Silicium. Mangan wirkt kräftiger reinigend von Schwefel als Kalk, indem sich Manganoxydul leichter reducirt als Kalkerde und somit die Bildung von Schwefelmangan bei niedrigerer Temperatur stattfindet, als die von Schwefelcalcium. Beide werden von der Schlacke aufgenommen. Ein Phosphorgehalt lässt sich beim Hohofenprocess durch Mangan nicht entfernen, nur zum geringen Theil beim Frischen des Roheisens, dagegen weit mehr ein Siliciumgehalt.

c) Auf die Schlackenbildung. Wegen Schwerreducirbarkeit geht immer ein Theil des in der Beschickung vorhandenen Manganoxyduls in die Schlacke und macht dieselbe schmelzbarer, aber nicht in dem Grade wie Eisenoxydul, dagegen aber weit dünnflüssiger. Während z. B. eine manganreiche Singulosilicatschlacke sich im Ofen oder beim Ausfluss aus demselben steif zeigte, so war dieses bei einer noch basischeren eisenreichen Schlacke nicht wahrzunehmen. Manganreiche Schlacken sind gewöhnlich gelblichgrün oder gelblichbraun bis braun; glasige Beschaffenheit pflegt sich nur bei brauner Färbung zu zeigen, bei krystallinischen Schlacken gelblichgrüne und Wachsfarbe. Auf der Oberfläche zeigen solche Schlacken auch schon bei geringerem Mangangehalt häufig ein röthlichbraunes Häutchen, indem aus dem Manganoxydulsilicat durch Zersetzung beim Erwärmen unter dem Einflusse der Luft eine höhere Oxydationsstufe des Mangans entsteht.

Titan. Dasselbe, aus sehr strengflüssigen und sehr schwer reducirbaren Verbindungen in Eisenerzen und in geringen Mengen reducirt und ins Roheisen geführt, soll in einzelnen Fällen die Spiegeleisenbildung befördern (Taberger Spiegeleisen aus titanhaltigen Erzen enthält nur 0,15 bis 0,2 Proc. Titan) und bei dessen Verarbeitung auf Stahl zur Entfernung schädlicher Substanzen beitragen.

Wolfram. Dasselbe vergrössert die Härte des Roheisens und bis zu einer gewissen Grenze auch die absolute Festigkeit.

Chrom soll die Kohlung des Eisens beeinträchtigen und das Roheisen härter, weisser, feinkörniger und zur Giesserei unanwendbarer machen. Nach Fellenberg eignete sich ein Material mit 0,165 Proc. Chrom und 0,091 Proc. Vanadin noch zur Giesserei und Stabeisenbereitung. Von der Tasmanischen Eisengesellschaft aus Chromeisenstein dargestelltes, dem Spiegeleisen ähnliches Roheisen mit

---

*) Verhandl. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbfleisses. Berlin 1877, Heft 1, S. 50. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1877, S. 267, 275, 285. — Kerl, Eisenhüttenkunde. S. 366.

6 bis 7 Proc. Chrom war sehr strengflüssig und gab beim Puddeln chromoxydhaltige dickflüssige, das Schweissen erschwerende Schlacken.

Aluminium, Calcium und Magnesium reduciren sich in geringen Mengen bei sehr hoher Temperatur und basischer Beschickung und beeinträchtigen die Festigkeit des Roheisens.

Alkalimetalle begünstigen die Cyanbildung und Kohlung des Eisens.

Arsen, Antimon, Nickel, Kobalt und Kupfer wirken auf die Eigenschaften der Eisencarburete mehr oder weniger schädlich, indem sie dieselben meist spröder und härter machen. Neuerdings ist auf einen Borsäuregehalt in Erzen vom Obernsee aufmerksam gemacht und die Möglichkeit einer günstigen Wirkung von Bor auf Eisen ausgesprochen.

Constitution des Roheisens[1]). Ueber die Art und Weise der Zusammenordnung der einzelnen Bestandtheile des Roheisens sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Gurlt betrachtet das Spiegeleisen als eine chemische Verbindung von Viertelkohleneisen Fe_4C mit 5,084 Proc. Kohlenstoff, welches beim Ueberhitzen in Achtelkohleneisen und freien Kohlenstoff übergeht ($2Fe_4C = Fe_8C + C$), graues Roheisen bildend; die fremden Bestandtheile im Roheisen, wie Schwefel, Phosphor, Silicium, sollen ebenfalls als Achtel- oder Viertelverbindungen vorhanden sein. Nach v. Tunner ist das Spiegeleisen meist Fe_4C und wegen seiner Krystallisation und anderer Eigenschaften, wie die der Bestandtheile, als eine chemische Verbindung anzusehen; die kohlenstoffärmeren weissen Eisensorten enthalten neben blätterig-krystallinischem Spiegeleisen reines körnig-krystallinisches Eisen und die grauen Roheisensorten neben letzterem noch Graphit, so dass sich die Constitution des Graueisens, wenn m die nach der angewandten Temperatur veränderliche Menge Graphit (C) und n verschiedene Mengen aufgelösten körnig-krystallinischen reinen Eisens bezeichnet, sich durch folgende Formel ausdrücken lässt: $(Fe, Mn, Cu, Al, Ca, Mg)_4$ (C, Si, S, P) $+ mC + nFe$. Rammelsberg erklärt die Schwankungen in der Zusammensetzung des keine bestimmten Carburete enthaltenden Roheisens durch das Vorhandensein einer isomorphen Mischung der Bestandtheile, indem Eisen, Kohlenstoff, Silicium und Phosphor regulär krystallisiren und diese Gestalt auch in grauen Roheisensorten beobachtet ist, während im Spiegeleisen die einzelnen Bestandtheile als heteromorphe Substanzen in zweigliedriger Gestalt auftreten, sowie in analoger Weise die regulär krystallisirenden Metalle Kupfer, Zink und Silber mit Antimon, Wismuth etc. zweigliedrige Legirungen geben. Schöffel erkennt in dem Spiegeleisen bei seiner variabeln Zusammensetzung keine chemische Verbindung von Fe_4C, indem auch andere Eisensorten Krystallisationstendenz besitzen, z. B. das weissstrahlige und luckige Eisen, fast vollständig entkohltes Bessemereisen etc. Nach demselben sind die Roheisensorten mit 2 bis 6 Proc. Kohlenstoffgehalt Verbindungen von Eisen mit Kohlenstoff in veränderlichen Verhältnissen, unter denen auch Fe_4C mit 5,08 Proc. Kohlenstoff vorkommen kann, ohne gerade Spiegeleisen zu sein. Während Kohlenstoff und Silicium isomorph sind, so ist die Annahme einer solchen Isomorphie zwischen Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor unberechtigt.

Eigenschaften des grauen Roheisens[2]). Dasselbe, entstanden aus einer strengflüssigen, möglichst schwefel-, phosphor- und manganarmen Beschickung in hoher Schmelztemperatur (hervorgebracht durch reichliche Brennmaterialmenge, namentlich Kokes, heissen Wind und engeren Schmelzraum des Hohofens) und bei langsamem Abkühlen schmilzt bei höherer Temperatur (1500^0 bis 1700^0), ist dünnflüssig und weich nach dem Erkalten, eignet sich deshalb für sich oder nach dem Umschmelzen besonders zur Giesserei in den graphitärmeren Sorten, während die graphitreicheren dickflüssig sind. Wegen schwieriger Verbrennlichkeit des Graphits und dünnen Flusses eignet sich das Graueisen weniger zur Umwandlung in schmiedbares Eisen durch oxydirendes Schmelzen (Frischen) als das nur leicht verbrennlichen amorphen Kohlenstoff enthaltende und bei niedrigerer Temperatur billiger darzustellende Weisseisen, wird aber doch zu diesem Zwecke zuweilen dargestellt, wenn das Graueisen gleichzeitig zur Giesserei und zum Frischen verwendet werden soll oder wenn bei schwefelreichen Schmelzmaterialien der Schwefelgehalt nur bei hoher Temperatur durch grosse Kalkzuschläge abzuscheiden ist. Die erforderliche Temperatur kann durch ein passendes Verhältniss zwischen Beschickung und Brennmaterial erzielt werden und damit auch die Beschaffenheit des Roheisens variiren, je nachdem man kalten oder erhitzten Wind anwendet.

---

[1]) Kerl, Eisenhüttenk. S. 7; Dürre, Constitution des Roheisens. Leipzig 1868.
[2]) Ledebur, Das Roheisen in seiner Verwendung zur Giesserei. Leipzig. 1872.

Graues Roheisen hat je nach der Graphitausscheidung eine lichtgraue bis schwarze Farbe; je dunkler letztere, desto stärker der Glanz, Textur feinkörnig bis grobkörnig und zuweilen blätterig in den graphitreichsten Modificationen; die Cohäsion, abhängig von der Textur, äussert sich als Festigkeit, Härte und Elasticität; die halbirten Roheisensorten sind die festesten, schwarzgraue, sowie silicium- und phosphorreiche weniger fest; absolute Festigkeit pro Quadratcentimeter 665 bis 3065 Kg; die Härte des grauen Giessereiroheisens liegt zwischen der des Flussspaths und Apatits, nimmt mit dem Hellerwerden zu und ist geringer als bei weissem Roheisen; specif. Gewicht von dunkelgrauem Roheisen 6,64 bis 7,28, von lichtgrauem 6,92 bis 7,57, von weissem 7,06 bis 7,89. Bei Luftabschluss geglüht dehnt sich das Roheisen aus, ohne sich nach dem Erkalten wieder auf sein ursprüngliches Volumen zurückzuziehen (Quellen) und es beträgt die Längenausdehnung von 0^0 bis $100^0 = {}^1/_{901}$; beim Glühen in der Luft oder mit Sauerstoff abgebenden Körpern verbrennt schon in Rothgluth der chemisch gebundene Kohlenstoff, nicht oder nur wenig der Graphit; das Schmelzen des grauen Roheisens erfolgt bei annähernder Weissgluth (1500^0 bis 1700^0), indem der Schmelzpunkt hauptsächlich durch Qualität und Quantität des Kohlenstoffgehaltes, sowie durch fremde Beimengungen modificirt wird; graues graphitreiches Roheisen fliesst ruhig mit mehr oder weniger weisser Farbe, zeigt mit grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit Spiel (stetiges Zerreissen des oberflächlichen Gusshäutchens in regelmässigen Figuren in Folge von Krystallisationserscheinungen), und erstarrt ohne merkliche Gasentwickelung, hier und da unter Entlassung eines weissen oder blauen Fläumchens von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas; mit abnehmendem Graphitgehalt nimmt das Gasabsorptionsvermögen zu; das meiste Gas absorbiren kohlenstoffreiches Spiegeleisen und kohlenstoffarmes grelles Weisseisen. Nach Troost, Hautefeuille u. Cailletet enthielten die Gase aus grauem Kokesroheisen (*a*), halbirtem Holzkohlenroheisen (*b*), weissem kohlehaltigen Roheisen (*c*) und grellem kohlearmen Roheisen (*d*):

	a	*b*	*c*	*d*
Wasserstoff	33,70	38,60	74,07	22,27
Kohlenoxyd	57,90	49,20	16,76	63,65
Kohlensäure	—	—	3,59	2,27
Stickstoff	8,40	12,20	5,58	11,36

Graues Roheisen wird von Schwefel- und Salzsäure leichter gelöst als weisses, wobei der Graphit ungelöst zurückbleibt, während der chemisch gebundene Kohlenstoff theils entweichendes Kohlenwasserstoffgas entwickelt, theils eine braune oder schwarze, in Kalilauge, Alkohol und Aether lösliche Masse zurücklässt. Ein Schwefelgehalt geht dabei als Schwefelwasserstoff fort, Silicium bildet theils Kieselsäure, theils weisses gelatinöses Siliciumoxyd; Phosphor giebt theils Phosphorwasserstoff, theils Phosphorsäure, theils schwer lösliches Phosphoreisen.

Es lassen sich folgende graue Roheisensorten unterscheiden:

a) Graueisen vom Normal- oder Gaargang aus schwer reducirbaren und schwer schmelzbaren reinen Erzen bei solcher Temperatur mit heissem Winde erzeugt, dass ein nicht zu siliciumreiches (0,5 bis 2 Proc.), nicht zu graphitreiches (2 bis 3 Proc.), nicht sehr dunkles, auf dem Bruche glänzendes, gleichmässig körniges Product erfolgt, welches zur Giesserei (Analysen *a* bis *f*) und zum Frischen (Herd- und Bessemerfrischen) sich eignet (Analysen *g* und *h*). Das Bessemerroheisen (Analysen *i* bis *m*) muss möglichst frei von Schwefel (bis 0,1 Proc.), namentlich möglichst frei von Phosphor (0,05 bis 0,15 Proc.), reicher an Kohlenstoff (3 bis 4 Proc.), namentlich mit einem gewissen Graphitgehalt, und reicher an Silicium (2,5 bis 3 Proc.) sein. Ein solches Eisen entsteht aus sehr reinen Erzen bei überschüssigem reinen Brennmaterial, nicht zu stark erhitztem Winde und kieselreicher Beschickung, welche bei den übrigen zur Giesserei und zum Frischen dienenden grauen Normaleisensorten kalkreicher ist, um eine hinreichend strengflüssige Beschickung zu geben und auf die Entfernung von Schwefel und Silicium hinzuwirken (s. S. 1064 u. 1065). Bei Anwendung von Kokes giebt man mehr Kalkzuschläge als bei Holzkohlen.

Roheisen	Graphit	Geb. C	Si	S	P	Mn	Cu	Ni, Co	As	Ca
a	3,768	0,532	0,432	0,151	Spur	1,426	—	—	—	—
b	3,528	0,650	1,372	Spur	—	—	—	—	—	—
c	2,620	0,180	1,190	0,080	0,110	Spur	—	—	—	—
d	2,550	0,460	1,710	0,018	0,432	0,493	—	—	—	—
e	2,300	0,700	2,880	0,068	0,210	—	—	—	—	—
f	3,479	0,543	2,013	0,047	1,289	—	—	—	—	—
g	2,280	0,720	1,350	0,030	1,170	—	—	—	—	—
h	2,500		1,000	0,500	0,700	0,200	—	—	—	—
i	3,180	0,750	1,960	0,020	0,040	3,460	0,08	—	—	—
k	3,595	0,350	2,120	—	—	4,000	—	—	—	—
l	3,500 bis 4,000		2,500 bis 4,500	0,100	0,050 bis 0,150	3 bis 7	—	—	—	—
m	2,930	0,618	2,720	0,062	0,039	0,105	0,010	0,049	0,075	0,087

a bis *c* Holzkohlen-Giessereiroheisen resp. aus Ilsenburg, Heft und Schweden. *d* bis *f* Kokes-Giessereiroheisen aus Rothehütte (Oberharz), Schottland und von Harzburg. *g* und *h* Kokes-Frischroheisen aus Cleveland und Dowlais. *i* bis *l* Bessemerroheisen aus Neuberg, Heft und Westphalen, erstere beiden mit Holzkohlen, letzteres mit Kokes dargestellt. *m* Bessemerroheisen von Crown-Point (Lake Champlain, Nordamerika).

Schlacken von derartigen Eisensorten enthalten z. B.:

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	K_2O	S	CaS
a	43,75	13,70	40,00	0,05	—	2,50	—	—	—
b	36,37	15,36	38,09	5,51		1,85	2,32	2,00	—
c	36,70	16,70	46,70	—		0,20	—	—	—
d	40,95	8,70	30,35	16,32	2,18	0,60	0,32	—	—
e	53,84	6,52	24,26	6,70	6,46	1,96	—	Spur	—
f	46,48	6,56	26,11	17,18	1,78	0,16	0,98	—	—
g	49,09	7,58	29,74	9,71	—	0,54	—	—	3,52

a Von Dowlais. *b* Von Hattingen. *c* Von Rothehütte. *d* bis *f* Von Bessemerroheisen von Neuberg, Reschitza und Fagersta. *g* Von Crown-Point zu Roheisen *m*.

b) Graues Roheisen vom kaltgaaren Ofengange. Erfolgt aus reinen Erzen und Brennstoffen bei kaltem nicht zu stark gepresstem Winde mit reichlichem Brennmaterial als ein siliciumarmes lichtgraues Product von grosser Festigkeit, zur Darstellung des ausgezeichnetsten Frischeisens z. B. Drahteisen geeignet, aber theuer.

c) Schwarzgraues Roheisen von heissgaarem Gange (Analysen *a* und *b*). Mittelst sehr stark erhitzten Windes zur Ersparung von Brennmaterial, aus meist schwefelhaltigen Erzen bei starken Kalkzuschlägen und hoher Temperatur erzeugt, mit hohem Silicium- und Graphitgehalt (resp. 2 bis 4 u. 3 bis 4 Proc.) und geringem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, ungleichmässig grobkörnig, von schwarzer bis schwarzgrauer Farbe, nicht direct geeignet zum Frischen und erst nach dem Umschmelzen zur Giesserei anwendbar (schott. Roheisen aus schwefelhaltigem Kohleneisenstein). Bei geringeren Kalkzuschlägen würde ein minder graues, aber schwefelreiches unbrauchbares Product erfolgen. Wird bei langsamem und sehr heissem Ofengange unter ähnlichen Verhältnissen eine an Kieselsäure und Thonerde reiche Beschickung verschmolzen, so erfolgt ein sehr siliciumreiches helleres feinkörnigeres schwach glänzendes Product (Silbereisen, *fonte glacée, glazed pig*) (Analysen *e* und *f*). Nicht zu verwechseln mit heissgaarem Roheisen ist solches vom über- oder todtgaaren Gange (Analysen *c* und *d*), welches aus Graueisen von normalem Gange bei unbeabsichtigter Erhöhung der Temperatur sich auf Kosten eines grösseren Brennstoffverbrauches als schwarzgraues, graphitreiches, glänzendes, sehr weiches, mehr oder weniger Silicium enthaltendes Product zeigt, nicht direct geeignet zum Frischen, aber nach dem Umschmelzen für die Giesserei. Dasselbe zeigt häufig eine mit Gaarschaum (s. S. 1063) bedeckte Oberfläche.

Roheisen	Graphit	Geb. C	Si	S	P	Mn	Ti	Ca	Mg
a . . .	4,400	Spur	2,680	0,080	0,100	—	—	—	—
b . . .	3,012	1,278	1,560	0,014	0,130	1,400	—	—	—
c . . .	3,830	0,380	4,620	—	—	—	—	—	—
d . . .	3,850	0,480	0,790	Spur	1,220	—	—	—	—
e . . .	2,590	0,790	5,130	0,170	1,120	0,770	0,260	0,220	0,060
f . . .	2,600		7,900	—	0,720	—	—	—	—

a und *b* Heissgaares Roheisen aus Schottland und Hörde. *c* und *d* Todtgaares Roheisen von Blansco und Lerbacher Hütte. *e* und *f* Silberroheisen von Clarence und Neusser Hütte.

Schlacken vom dunkelgrauesten Roheisen enthielten:

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	CaS	MnS	S
a . . .	43,75	13,70	40,00	0,05	—	2,50	—	—	—
b . . .	35,34	20,47	38,72	—	—	—	1,35	5,39	—
c . . .	31,32	19,96	44,35	—	—	—	—	—	1,87

a Von Dowlais. *b* Von Gartsherrie. *c* Von Hasslinghausen.

d) Halbirtes Roheisen (Analysen *a* bis *c*). Fällt bei etwas niedriger Temperatur als normales Graueisen, ist ärmer an Graphit und Silicium, sehr fest, zum Frischen und zur Giesserei geeignet, mehr oder weniger hell je nach der Menge ausgeschiedenen Kohlenstoffs (stark oder schwach halbirt). Aehnlich sieht aus phosphorreichen Erzen bei hoher Temperatur erzeugtes Giessereiroheisen (Analysen *d* und *e*) aus, ist aber feinkörniger und dünnflüssiger:

Roheisen	Graphit	Geb. C	Si	S	P	Mn
a . . .	0,200	2,720	0,260	—	—	—
b . . .	2,110	2,170	0,090	—	—	—
c . . .	3,750		2,200	0,100	1,500	0,530
d . . .	2,790	nicht best.	3,850	0,120	1,810	—
e . . .	2,510	0,560	2,130	Spur	3,260	—

a bis *c* Halbirtes Roheisen von Siegen, stark und schwach halbirt, und von Cleveland. *d* und *e* Aus phosphorhaltigen Erzen aus Meppen und Nalibok.

Schlacken von halbirtem Roheisen, mit Holzkohlen gefallen, haben im Allgemeinen die Zusammensetzung der Normalschlacke (s. S. 1061):

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	K_2O
a . . .	56,89	6,38	28,46	2,64	2,01	1,72	1,30
b . . .	56,82	14,61	27,13	—	—	—	—
c . . .	53,79	13,04	25,67	0,57	2,20	2,44	—

a bis *c* Von Ilsenburg, Ruskberg im Banat und Rübeland am Harz.

Eigenschaften des weissen Roheisens. Die verschiedenen Sorten, bei einer niedrigeren Temperatur und durch Mangan- oder Eisenoxydul leichtschmelziger gemachten Beschickung als graues Roheisen (s. S. 1062) gefallen, enthalten fast nur amorphen, chemisch gebundenen Kohlenstoff, einen geringeren Gehalt an Silicium und Erdmetallen, besitzen weisse Farbe bei starkem Glanz, grosse Härte und Sprödigkeit, haben bei niedrigerem Schmelzpunkt (1400^0 bis 1500^0) ein grösseres specif. Gewicht, stärkeres Spiel (s. S. 1068), bedeutendere Schwindung und absorbiren mehr Gase, welche beim Fliessen unter Funkensprühen entweichen. Während das kohlenstoffreichste Weisseisen (Spiegeleisen) dünnflüssig ist, sind die anderen Sorten um so dickflüssiger, je ärmer an Kohlenstoff. Wegen ihrer Härte und unvollständiger Ausfüllung der Formen nicht zur Giesserei geeignet, frischen sie wegen leichter Oxydation des amorphen Kohlenstoffs um so rascher, je ärmer sie daran sind und je dicker sie fliessen. Während des Spieles des flüssigen Eisens scheiden sich oberflächlich manganreiche Schwefel-, Phosphor- und Siliciummetalle, die sich dann oxydiren, als sogenannte Narben oder Blattern (s. S. 1065) um so mehr aus, je unreiner das Roheisen ist. Solche Narben enthielten z. B.:

SiO_2	Mn_3O_4	FeO	MnO	CuO	CaO	MgO	Al_2O_3	SO_3	P_2O_5	S
48,740	39,45	3,45	—	0,12	4,21	2,28	0,89	0,28	—	—
31,874	—	39,609	24,612	—	1,580	0,150	—	—	3,401	1,602

Es lassen sich folgende Arten von Weisseisen unterscheiden:

1. Spiegeleisen, höchst gekohltes, mehr oder weniger manganreiches Eisen (s. S. 1062) mit 3,5 bis 6 Proc. chemisch gebundenem Kohlenstoff, arm an Schwefel, Phosphor und Silicium, aus sich unter den verschiedensten Winkeln kreuzenden

Krystallrudimenten mit krystallinisch-blätterigem Gefüge bestehend, silberweiss, stark metallisch glänzend, sehr hart und spröde, von 7,6 bis 7,66 specif. Gewicht, schmilzt dünn ein, wird, über den Schmelzpunkt erhitzt und langsam abgekühlt, grau, eignet sich besonders zur Stahlfabrikation (s. S. 1066) und ist davon Rohstahleisen genannt. Ein Mangangehalt ist zur Spiegeleisenbildung nicht unbedingt erforderlich, wenn nur die Beschickung hinreichend rein und die Schlackenbildung die richtige ist. Dasselbe fliesst mit weisser Farbe, absorbirt Wasserstoff, weniger Kohlenoxydgas, wirft Eisenkügelchen im Flusse aus und entwickelt einen dichten weissen Rauch und Flamme, erstarrt dann rasch und ganz ohne oder mit wurmartigem Spiel. Das Spiegeleisen entsteht unter den S. 1062 angegebenen Verhältnissen. Bei einem grösseren Mangangehalt nennt man das Product Ferromangan, von körniger Textur (s. S. 1066).

Roheisen	Geb. C	Mn	Si	S	P	Cu
a . . .	5,040	7,570	0,410	0,080	—	0,160
b . . .	4,770	18,700	0,090	0,012	0,280	0,118
c . . .	3,964	11,230	0,060	0,020	0,006	0,060
d . . .	3,510	16,870	0,661	—	0,253	—
e . . .	6,210	69,640	0,280	Spur	0,060	—
f . . .	5,280	28,700	0,010	Spur	0,380	Spur
g . . .	7,150	72,750	0,870	0,020	0,070	—
h . . .	5,400	40,450	1,860	0,210	0,100	—

a Von Siegen. *b* Von Vulcan bei Duisburg. *c* Von Finbo in Schweden. *d* Aus Franklinit in Pennsylvanien. *e* Von Reschitza. *f* Von Jauerburg. *g* Ferromangan von Prieger. *h* Desgl. von Seraing.

Schlacken von der Spiegeleisenerzeugung sind kalk- und manganreich:

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	CaS	K_2O
a . . .	38,05	4,87	29,80	16,85	1,43	7,13	0,85	—
b . . .	35,20	9,70	27,20	5,85	1,40	20,55	—	—
c . . .	46,61	6,70	30,72	3,43	4,97	4,37	1,00	1,85
d . . .	29,70	14,90	48,70	12 bis 20			—	—

a Von Neuberg. *b* Von Finbo. *c* Von Reschitza. *d* Aus spanischen Erzen.

2. Blumige, strahlige, luckige und gekrauste Flossen mit resp. 4 bis 3, 5 bis 3 und 2 Proc. Kohlenstoff und auf die S. 1063 angegebene Art entstehend. Wegen ihrer Erzeugung aus reinen Erzen bei niedrigerer Temperatur (herbeigeführt durch grösseren Erzsatz auf dieselbe Kohlenmenge, geringere Winderhitzung etc.) enthalten sie weniger Silicium und chemisch gebundenen Kohlenstoff als Spiegeleisen und eignen sich deshalb ganz besonders zum Frischen auf Schmiedeisen (die kohlenstoffärmeren weniger für Stahlbereitung), wobei das Einschmelzen im dickflüssigen Zustande, im Gegensatz zu Spiegeleisen, zur Entfernung des Kohlenstoffs sehr förderlich ist. Die erfolgenden Schlacken sind gewöhnlich kalkärmer als bei Spiegeleisen und in Folge dessen sowie wegen eines Mangangehaltes leichtschmelziger. Es ist bereits (S. 1063) erwähnt, dass sich das gekrauste Eisen mit dem geringsten Kohlenstoffgehalt (2 Proc.) nur bei fehlerhaftem Ofengange erzeugt; dasselbe zeigt ähnlich wie Stahl Anlauffarben. Auch bei Darstellung der luckigen Flossen muss zeitweilig die Temperatur erhöht und blumiges oder strahliges Eisen eine Zeit lang erblasen werden, weil sonst leicht bei zu sehr gesunkener Temperatur Krauseisen entsteht. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt steigert sich die Dickflüssigkeit (dickgrelles Eisen im Gegensatz zu dem dünngrellen Spiegeleisen), die Weichheit und Porosität und das Funkensprühen beim Abstechen. Die entweichenden Gase hinterlassen in dem dickflüssigen Eisen zahlreiche Blasenräume (Lucken), daher der Name luckiges, löcheriges Eisen.

Roheisen	C	Si	S	P	Mn	Cu
a . . .	3,123	0,616	0,045	0,036	1,820	0,155
b . . .	2,900	0,500	—	—	0,220	—
c . . .	3,009	0,265	0,011	0,073	0,453	—

a Strahliges Eisen von Neuberg. *b* und *c* Kleinluckiges Eisen von Eisenerz.

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	K_2O
a . . .	50,80	3,30	20,40	8,50	17,60		—
b . . .	45,73	5,58	21,74	7,84	7,33	7,53	—

a Aus Steyermark. *b* Von Vordernberg.

3. Ordinäres Weisseisen vom Gaargange (ordinäres körniges Weisseisen). Dasselbe erzeugt sich unter ähnlichen Verhältnissen wie Spiegeleisen, nur aus unreineren Schmelzmaterialien; in Folge dessen entsteht (z. B. in Folge Schwefel- oder Phosphorgehaltes) ein minder gekohltes unreineres, aber billigeres Product, welches zur Darstellung von ordinärem Frischeisen geeignet ist. Der Ausdruck „vom Gaargange" soll bedeuten, dass keine namhaften Mengen unreducirten Eisenoxyduls in die Schlacke gehen. Je nach dem Schwefelgehalt der Materialien regelt man den Zuschlag von Kalk oder manganhaltigen Substanzen. Der Kohlenstoffgehalt steht dem in weissstrahligem Eisen etwa gleich oder ist geringer (etwa 3 bis 2,5 Proc.), Siliciumgehalt 0,5 bis 2 Proc., bis 1 Proc. Schwefel und Phosphor bei wechselndem Mangangehalt (05, bis 1 Proc.). Das Eisen schmilzt teigartig ein, sprüht beim Fliessen stark, hat starkes Spiel (s. S. 1068) und dient vielfach als Puddelmaterial zur Darstellung von ordinären Walzeisensorten. Bei einem grösseren Phosphorgehalt ist das Eisen jedoch zum Frischen unbrauchbar.

Roheisen	C	Si	S	P	Mn	Ni, Co
a . . .	2,840	1,210	0,460	0,640	0,140	0,03
b . . .	2,100	0,910	0,080	1,820	0,220	—
c . . .	2,400	0,800	0,700	1,500	0,200	—
d . . .	2,830	0,520	0,085	0,184	2,670	—

a Von Dowlais. *b* Aus Luxemburg. *c* Aus Südwales. *d* Von Schwechat.

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO	K_2O	CaS	P_2O_5	S
a . . .	41,85	14,70	30,99	2,63	1,24	4,76	1,90	2,07	0,15	—
b . . .	35—26	18—20	38—39	2,50	1,00	—	—	—	—	—
c . . .	44,00	8,40	42,70	0,80	2,00	1,80	—	—	—	0,30

a Von Dowlais. *b* Aus Luxemburg. *c* Von Seraing.

4. Weisseisen vom Rohgange. Dasselbe erfolgt sowohl bei der Grau- als Weisseisendarstellung als ein sehr kohlenstoffarmes dickflüssiges Product bei fehlerhaftem Ofengange, wenn sich das oxydirte Eisen z. B. in Folge zu niedriger Temperatur, bei zu leichtflüssiger Beschickung etc. nicht völlig reducirt, sondern in merklicher Menge in die bei Holzkohlen grün und schwarz, bei Kokes braun und schwarz werdende Schlacke geht, welche den Sauerstoff des Eisenoxyduls theilweise an schon fertig gebildetes Roheisen im Schmelzherde abgiebt und dasselbe entkohlt. Das zuweilen auch an Schwefel, Phosphor und Silicium reiche Product fliesst röthlich und zähe mit starkem Funkensprühen und starker Narbenbildung (S. 1070) nach dem Erstarren. Dasselbe wird nur höchst selten absichtlich zur Verwendung als Schiffsballasteisen oder zu sehr ordinärem Puddeleisen dargestellt.

Roheisen	C	Graphit	Si	S	P	Mn	Cu
a . . .	2,520	0,500	0,330	Spur	0,400	3,270	0,110
b . . .	1,880	0,709	0,515	0,168	0,183	1,640	—

a Vom Mägdesprung. *b* Aus Horowitz in Böhmen.

Schlacken	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO
a . . .	37,80	2,10	—	21,50	29,20	8,60
b . . .	40,60	9,80	11,90	25,60	8,90	2,40

a Aus Siegen. *b* Von Dudley.

5. Abgeschrecktes Weisseisen. Dasselbe entsteht durch plötzliche Abkühlung von Graueisen, nimmt dabei eine weissgraue oder silberweisse Farbe an und enthält alle Unreinigkeiten des Graueisens. Der Graphitgehalt des Graueisens geht bei dem plötzlichen Abkühlen theilweise in chemisch gebundenen Kohlenstoff über, theils vertheilt er sich sehr fein in der Masse. Solches Eisen ist ungemein hart und spröde; dasselbe erzeugt sich entweder zufällig bei plötzlichem Sinken der Temperatur im Schmelzraume oder wird absichtlich dargestellt zur Vorbereitung für das Frischen oder zu sogenanntem Hartguss, indem man Graueisen in eiserne Formen giesst, wobei dann der Kern des Gussstückes grau und weich bleibt, während die Oberfläche weiss und hart wird. Der totale Kohlenstoffgehalt nimmt nach Innen ab, der Siliciumgehalt aber zu in Folge des niedrigeren Schmelzpunktes des siliciumreicheren Eisens.

Roheisen	Geb. C	Graphit	Si	S	P	Mn
a . . .	1,723	0,850	3,972	0,355	0,732	0,216
b . . .	1,480	1,100	3,984	0,375	0,731	0,234

a Von Dowlais, äusserer Rand. *b* Desgl., Kern.

Materialien zur Gewinnung des Roheisens. Die älteste Eisenerzeugung scheint in Erdgruben und gemauerten Windöfen ausgeführt zu sein, indem man die Eisenerze (oxydisches Eisen) in die Gluth eines niedergebrannten Feuers warf, sie mit Holz bedeckte, dasselbe bei Zugluft verbrannte und dann die kleinen schmiedbaren Eisenparthien ausräumte. Zur Römerzeit versah man niedrige Herde (Luppen-, Rennfeuer) mit einem Gebläse, schichtete darin Brennmaterial und Erz und erhielt bei der höheren Temperatur grössere Mengen von eisen- oder stahlartigen Brocken, aber bei unvollkommener Reduction. Durch Erhöhung der Herde auf 1,88 bis 2,5 Meter im 16. Jahrhundert und auf etwa 3,8 Meter im 18. Jahrhundert erhielt man die Stück- oder Wolfsöfen, in welchen sich das Eisenoxyd reichlicher zu grösseren Klumpen (Wölfen, Stücken) reducirte, die sich schwach kohlten, aber noch nicht flüssig wurden und bei discontinuirlichem Betriebe aus der jedesmal geöffneten Vorwand des Ofens hervorgezogen und dann ausgeschmiedet wurden. Durch weitere Erhöhung dieser Oefen gelangte man zur Construction der Blau- oder Blase- und später der jetzigen Eisenhohöfen. Während man in ersteren aus leichtflüssigen Erzen Eisen bei der höheren Temperatur in stark gekohltem Zustande und in Folge dessen bei continuirlichem Betriebe flüssig erhielt (als Roheisen), so vermag man in den Hohöfen auch strengflüssige Erze zu einem gleichen Product zu verarbeiten.

Als Materialien zur Roheisenbereitung dienen:

1. Eisenerze[1]) und eisenhaltige Kunstproducte (Frisch-, Puddel- und Schweissofenschlacken, Rückstände von der Schwefelkiesröstung, Eisenabfälle etc.). Als Eisenerze bezeichnet man diejenigen eisenhaltigen Fossilien, aus welchen sich mit öconomischem Gewinn nutzbare Eisencarburete darstellen lassen, und ist dieses bedingt durch die Grösse der Ablagerung, das Nichtvorhandensein schädlicher Beimengungen in störender Menge (die eisenreichen Schwefelkiese sind keine Eisenerze), die Leichtigkeit der Gewinnung etc. Den Werth der Erze bedingen der Eisengehalt (gewöhnlich 30 bis 40 Proc., zuweilen bis 70 Proc.), der Oxydationszustand des Eisens und die Reducirbarkeit (Oxydul ist mehr zur Verschlackung geneigt und deshalb schwieriger reducirbar als Oxyd, am schwierigsten reducirbar sind Eisensilicate; Wasser und Kohlensäure enthaltende Erze lockern sich beim Erhitzen auf, was für die Reduction günstig); fremde Beimengungen der Qualität und Quantität nach, welche entweder günstig (Mangan, Titan etc.) oder ungünstig (Schwefel, Phosphor, Kupfer etc.) auf das Product oder auf den Schmelzgang wirken. Hinsichtlich der Schlackenbildung kommt in Rücksicht, ob die Erze schlackenlos, selbstgehend oder vorwaltend mit der einen oder anderen Erde versehen sind (s. S. 1061). Als Eisenerze gelten:

a) Eisenoxyduloxyd, Magneteisenstein Fe_3O_4 mit 72,41 Proc. Fe. Wegen seiner Dichtigkeit und seines Eisenoxydulgehaltes schwierig reducirbar und meist nur in grösserer, den Schmelzprocess erschwerender Zerkleinerung, schwierig zu rösten wegen leichter Sinterung, im Allgemeinen rein und ausgezeichnetes Roheisen (z. B. schwedisches Cementstahleisen) gebend, Vorkommen hauptsächlich im Norden (Schweden, Norwegen, Finnland, Lappland, Ural, aber auch Nordamerika, Algier, Ungarn, Sachsen etc.); zuweilen schlackenleer oder selbstgehend. An den Magneteisenstein schliessen sich Titaneisenstein, Chromeisenstein und Franklinit an. Letzterer $(Fe, Zn)_3 (Fe, Mn)_2 O_6$, mit durchschnittlich 45 Proc. Eisen und 20 Proc. Zink, wird zu New-York in Pensylvanien mit Anthracit gemengt in Faber'schen Unterwindöfen zur Gewinnung von Zinkoxyd erhitzt, der gesinterte poröse Rückstand mit Austerschalen oder Kalkstein und eigener sehr manganreicher Schlacke bei 150° heissem Wind auf ein etwas phosphorhaltiges Spiegeleisen verschmolzen.

b) Eisenoxyd Fe_2O_3, Hämatit mit 70 Proc. Fe, je nach genetischen Verhältnissen krystallisirt (Eisenglanz), krystallinisch (Glaskopf) oder amorph (Rotheisenstein). Ersterer, gewöhnlich noch reiner als Magneteisenstein, giebt bei meist fehlendem Mangangehalt und schwieriger Reducirbarkeit wegen grosser Dichtigkeit ein graues zähes Eisen (Elba, Missouri); letzterer, weniger dichter aber meist unreiner (mit Schwefelkies, Kupferkies, Schwerspath etc.), ist je nach den erdigen Beimengungen (Quarz, Kalk, Thon etc.) leicht- oder schwerschmelzig und mehr oder weniger leicht zu reduciren, giebt meist weiches zähes zur Giesserei und zum Frischen geeignetes Roheisen (England, Harz, Nassau, Algier).

---

[1]) v. Dechen, Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im Deutschen Reiche, 1873. — Percy-Wedding c. l. 1. Abthl. S. 269. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 49. — Berichte über die Ausstellung von Philadelphia von Kupelwieser, v. Tunner und Wedding.

c) Eisenoxydhydrate, Brauneisensteine mit variablem Wassergehalt je nach dem Alter. Aeltere Brauneisensteine, häufig $Fe_4H_6O_9$ mit 59,89 Fe, braun, krystallinisch faserig (brauner Glaskopf), derb und mulmig, meist in älteren Formationen (Devon des Siegerlandes und Nassaus, Silur Böhmens und der Pyrenäen, in Steiermark, Kärnthen, England etc.), zuweilen im Gemenge mit Thon (Thoneisenstein, Schaleneisenstein, Bohn-, Linsen-, Oolith-, Roggenerz, Minette) leicht reducirbar und leicht kohlbar, je nach der An- oder Abwesenheit von Mangan zur Bildung von ausgezeichnetem Grau- oder Weisseisen geneigt, wenn schädliche Beimengungen fehlen, dann auch besonders zur directen Darstellung von Schmiedeisen verwendet (Pyrenäen, nördliches Spanien). Jüngere Brauneisensteine (Gelbeisensteine), häufig $Fe_2H_4O_5$, ochergelb, seltener rein als ein Gemenge mit Thon (thonige Gelbeisensteine, Bohn- und Linsenerz, Adler- oder Klappersteine) oder als jüngste Gebilde mit den Namen Limonit, Raseneisenstein, Sumpf-, Wiesen-, Morast-, Seeerz belegt und in Sand- und Heidegegenden, in Sümpfen und Torfmooren gebildet, sind unreiner als die älteren Brauneisensteine, die jüngsten namentlich reich an Phosphorsäure und deshalb zur Erzeugung von dünnflüssigem Giessereiroheisen geneigt (s. S. 1064).

d) Eisencarbonate, Eisenspath $FeCO_3$ mit 48,2 Fe. Im rohen Zustande schwer, im gerösteten kohlensäurefreien leicht reducirbar und kohlbar wegen grosser Porosität, bei grösserem Mangangehalt und Reinheit zur Spiegeleisen- und Weissstrahlfabrikation sehr geeignet, zuweilen selbstgehend (Westphalen, Steiermark, Siegen); findet sich auch im innigen Gemenge mit Thon (thoniger Sphärosiderit), häufig durch Schwefelmetalle und phosphorsaure Salze verunreinigt (England, Oberschlesien, Nordamerika etc.), ferner im Gemenge mit Thon und Steinkohle (Kohleneisenstein, Blackband) in der Steinkohlenformation (Schottland, Südwales, Ruhrkohlengebiet etc.), dann gewöhnlich stark mit Schwefelmetallen verunreinigt und mit bedeutenden Kalkzuschlägen bei hoher Temperatur auf schwarzgraues Roheisen (S. 1069) zu verschmelzen.

e) Eisensilicate, seltener natürliche (Chamoisit, Knebelit etc.) als künstliche (Schlacken vom Frischen und Schweissen des Eisens), leicht schmelzbar, aber schwierig zu reduciren wegen grosser Dichtigkeit, am besten in feiner Zertheilung im innigen Gemenge mit Kalk und Kohle, häufig schwefel- und phosphorreich; seltener für sich als mit Eisenerzen verschmolzen.

f) Rückstände von der Schwefelkiesröstung mit bis 2 Proc. Schwefel, welche wegen Mangels an Phosphor und der Möglichkeit, durch bedeutende Kalkzuschläge den Schwefel hinreichend zu beseitigen, gutes Material für Bessemerroheisen geben, sonst auch zum Ausfüttern der Puddelöfen und beim Bleiglanzschmelzen verwendet werden.

Vor dem Verschmelzen werden mit den Eisenerzen gewöhnlich nachstehende Vorarbeiten unterworfen:

α) Mechanische Aufbereitung zur Erzielung passender Korngrösse durch Zerkleinerung mit Hämmern, Poch-, Walz- und Brechwerken; zur Abscheidung schädlicher Beimengungen mittelst Handscheidung und Klaubarbeit (Entfernung von Phosphorit, Eisenkiesel, Schwerspath, Schwefelmetallen), Waschen und Schlämmen (Entfernung von Thon, Sand und kalkigen Parthien) in Gräben, Sieben, Schlämmmaschinen und Waschtrommeln.

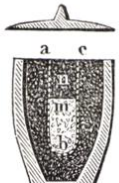
β) Probiren*). Dasselbe geschieht entweder auf nassem Wege zur Ermittelung des Eisengehaltes oder auf trocknem Wege zur Bestimmung des aus dem Erze ausbringbaren Roheisengehaltes und des Schmelzverhaltens der Erze hinsichtlich der Schlackenbildung.

Die nassen Proben sind meistens Titrirproben (Chamäleon- und Chromatprobe für Eisenoxydullösungen, Zinnchlorür- und Jodkaliumprobe für Oxydlösungen). Bei den trocknen Proben kommt es zunächst darauf an, die Erze je nach der Qualität und Quantität ihres Erdengehaltes mit passenden Zuschlägen zu beschicken, wobei das bereits früher (S. 1061) erwähnte Verhältniss von 56 Kieselsäure, 30 Kalkerde und 14 Thonerde anzustreben ist. Demgemäss beschickt man kieselige Erze mit Thon und Kalk (Kreide, Flussspath), thonige mit Kalk und kalkige mit Thon und nöthigenfalls Kieselsäure. Die anzuwendenden Mengen der Zuschläge ermittelt man entweder aber seltener durch rasch auszuführende ungefähre nasse Untersuchung des Erzes (Ausziehen des kohlensauren Kalkes durch Essigsäure, des Kalkes und Eisens durch Königswasser, wobei Thon und Quarz zurückbleiben, Bestimmung der Kieselsäure darin durch Aufschliessen des Rückstandes mit Alkalien und Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne), oder

*) Kerl, Grundriss d. Eisenprobirkunst. Leipzig 1875, S. 9.

häufiger durch eigentliches Probiren, indem man die Erze mit verschiedenen Mengen Flussmitteln versetzt und aus dem Schmelzresultat (aus der Beschaffenheit des Eisenkönigs und der Schlacke) ersieht, ob man das Verhältniss richtig getroffen hat oder was dabei verfehlt ist. Letzteren Falls müssen die Proben, anderweitig beschickt, wiederholt werden. Man beschickt z. B. reiche Erze mit geringem Erdengehalt mit 10 Proc. Flussspath, 10 Proc. Kreide und 15 bis 20 Proc. Thon; kalkige mit 15 bis 20 Proc. Thon, 20 bis 40 Proc. Quarz und bei gleichzeitigem Magnesiagehalt mit noch 10 Proc. Kreide; thonige mit 20 bis 25 Proc. Kreide und 20 bis 25 Proc. Flussspath; kieselige mit 20 Proc. Kreide, 25 Proc. Flussspath und 5 bis 10 Proc. Thon; Eisensilicate mit 15 bis 20 Proc. Kreide, 15 bis 20 Proc. Flussspath und 5 bis 10 Proc. Thon. Man kann durch Zuschläge von Glas oder Borax die Schmelzbarkeit der Schlacke befördern, aber es wird leicht Eisen verschlackt und die Vorgänge bei dem Probenschmelzen gleichen dann nicht mehr denen beim Schmelzen im Hohofen. — Bei Ausführung der Probe wird 1 Grm. fein gepulvertes Erz mit den Zuschlägen zusammen gerieben, das Gemenge in einen mit Kohlenpulver ausgefütterten feuerfesten Thontiegel (Fig. 23) eingedrückt, auf das Gemenge *m b* etwas Flussspath namentlich an den Rand gestreut, der noch leere Raum *n* mit Kohlenpulver gefüllt und der mit einem kleinen Loche versehene Deckel auf *a c* mittelst Thons lutirt. Der Tiegel wird dann $1\frac{1}{2}$ Stunden in einem scharf ziehenden Windofen oder $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde in einer Schmiedesse oder 25 bis 30 Minuten im Sefström'schen Ofen erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man den Roheisenkönig von der Schlacke, zerkleinert letztere und zieht etwaige Eisenkörnchen darin mit einem Magneten aus. Bei diesem Verfahren wird, wenn die Temperatur hinreichend gestiegen ist, das Eisenoxyd zunächst an den Berührungsstellen mit den Kohlenwänden reducirt, das dabei gebildete Kohlenoxydgas durchdringt dann das Innere des Erzes behufs weiterer Reduction desselben, worauf bei der immer mehr steigenden Temperatur die Kohlung des Eisens durch festen Kohlenstoff, Kohlenoxydgas und dampfförmige Cyanverbindungen erfolgt, welche letztere sich unter Einwirkung des Stickstoffs der in den Thontiegel eindringenden Luft, der Kohle und des Alkaligehaltes des Kohlenfutters bilden. Bei einer gut gerathenen Probe ist die Schlacke glasig oder porzellanartig, gut geschmolzen und ohne grüne, auf Eisenverschlackung deutende Farbe, während der Roheisenkönig wohl geflossen, äusserlich glatt (nicht eckig), nicht zu brüchig und auf dem Bruche von grauer oder halbirter Beschaffenheit ist. Bei zu hohem Kalkgehalt ist die Schlacke im Bruche steinig bis erdig und der König sehr graphitisch (solche Proben können noch gelten). Bei vorwaltender Kieselsäure oder zu niedriger Temperatur entstehen eisenreiche grüne Schlacken und ein geschmeidiger eckiger kohlenarmer König.

Fig. 23.



γ) Abliegen oder Abwittern. Die Erze werden in Haufen längere Zeit (ein Jahr und darüber) den Atmosphärilien (Luft, Regen, Frost etc.) ausgesetzt, wobei namentlich durch Einwirkung von Frost auf das feuchte Erz eine Auflockerung eintritt, Schwefelmetalle gehen in Sulfate über, die durch Wasser (entweder durch Regen oder künstliche Bewässerung) ausgezogen werden. Dadurch erfolgt demnächst unter Brennstoffersparung ein besseres Roheisen. Zur Abkürzung dieser Vorgänge unterwirft man die Erze häufig

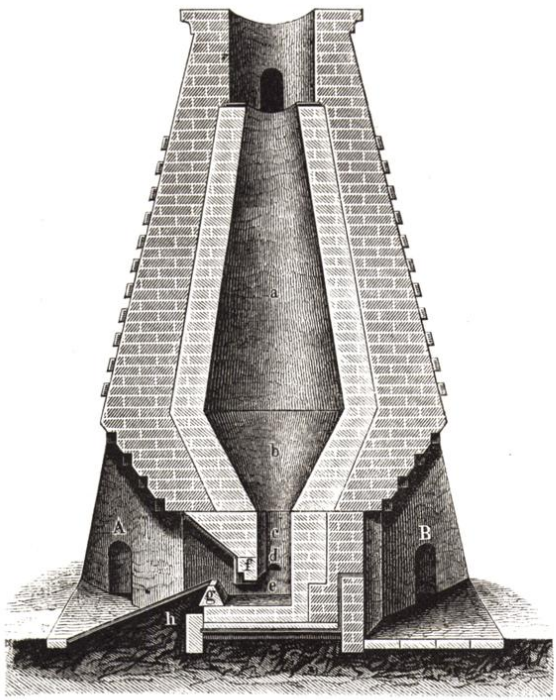
δ) Dem Rösten, einem Erhitzen bei Luftzutritt, ohne dass Schmelzung eintritt. Dabei sollen die Erze entweder aufgelockert werden durch blosse Einwirkung der Wärme (Roth- und Magneteisensteine, Eisenglanz) oder eine Austreibung flüchtiger Stoffe (Wasser, Kohlensäure, Schwefel, Kohlenwasserstoffe aus Kohleneisensteinen) stattfinden, oder es soll eine Oxydation eintreten (Umwandlung von Eisenoxydul in leichter reducirbares Oxyd bei Magnet- und Spatheisensteinen; von Schwefelmetallen in durch Wasser ausziehbare Sulfate) etc. Je nach dem einen oder anderen Zwecke richtet sich die Auswahl des Röstapparates. Handelt es sich nur um eine Auflockerung, so schichtet man die Erze in abwechselnden Lagen mit Brennmaterial in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen; soll eine Oxydation ausgeübt werden, so leitet man nur die Flamme des Brennstoffes oder brennbare Gichtgase nebst Luft in den mit Erzen gefüllten Schachtofen. Für kleine Erzstücke, welche sich in letzterem Apparate zu dicht auf einander legen würden, wendet man durch Gichtgase geheizte Flammöfen an. Zuweilen werden grobe Erze nach dem Rösten noch zerkleinert.

ε) Gattiren und Beschicken. Der Zweck dieser Operationen ist bereits früher angegeben (S. 1061), desgleichen sind die chemischen Grundsätze für das Beschicken entwickelt (S. 1061) und die Zusammensetzungsverhältnisse der Schlacken, wie sie den einzelnen Roheisensorten entsprechen, bei diesen aufgeführt (S. 1068 u. f.).

2. Zuschläge. Dieselben bezwecken die Herstellung eines dem Schmelzpunkte des Roheisens entsprechenden Flüssigkeitsgrades der schlackengebenden Bestandtheile (S. 1061); die Herstellung eines gewissen Verhältnisses zwischen Schlacken- und Roheisenmenge (S. 1061); die Erzielung einer gewissen Eisenqualität, indem durch dieselben die Schmelzbarkeit der erdigen Bestandtheile erhöht oder erniedrigt wird (S. 1061), schädliche Beimengungen in die Schlacke geführt (z. B. durch Kalk Schwefel und Silicium) oder ins Roheisen nützliche Stoffe geschafft werden (Mangan, Wolfram, Titan); die Aufhebung von Versetzungen im Ofengestell (z. B. durch Flussspath, leichtschmelzige Eisenfrischschlacken etc.); die Nutzbarmachung eisenreicher Abfälle (Schlacken vom Herdfrischen, Puddeln und Schweissen, Brucheisen, Rückstände von der Kiesröstung). Die gewöhnlichen Zuschläge sind meist kalkige in Gestalt von Kalkstein, seltener Kalktuff, Marmor, Kreide, Muschelschalen, Mergel und Flussspath, zuweilen Dolomit, dessen Magnesiagehalt in angegebener Weise (S. 1061) wirkt. Zweckmässig wird der Kalk gebrannt und dadurch verhütet, dass dessen Kohlensäure im Ofen unnöthiger Weise Kohlenstoff unter Kohlenoxydgasbildung oxydirt. Seltener als kalkige sind kieselige und thonige Zuschläge.

3. Brennmaterialien *). Dieselben dienen theils zur Wärmeerzeugung, theils zur Reduction und Kohlung des Eisens. Weniger der feste Kohlenstoff, als das daraus gebildete Kohlenoxydgas (S. 1062) dient zur Reduction, zur Kohlung dagegen fester Kohlenstoff und daraus gebildete Cyanverbindungen (S. 1062). Man wendet meist wegen höheren pyrometrischen Wärmeeffectes und grösserer Reinheit verkohlte Brennstoffe (Holzkohlen, Kokes) an, jedoch auch rohe, wenn sie einen hohen Kohlenstoffgehalt bei hinreichender Reinheit besitzen (Anthracit, anthracitische Steinkohlen). Kohlenstoffärmere Steinkohlen entwickeln viel Gase im Ofen bei der Verkohlung und binden dabei viel Wärme, so dass für das Product schädliche Abkühlung entstehen kann, oder sie blähen sich auf oder zerfallen; Braunkohlen zerfallen in kleine Stücke beim Verkohlen, desgl. Torf, dessen Asche häufig phosphorreich ist. Holz setzt man meist nur im beschränkten Maasse verkohltem Brennstoff zu, weil dasselbe durch zu starkes Schwinden beim

Fig. 24.

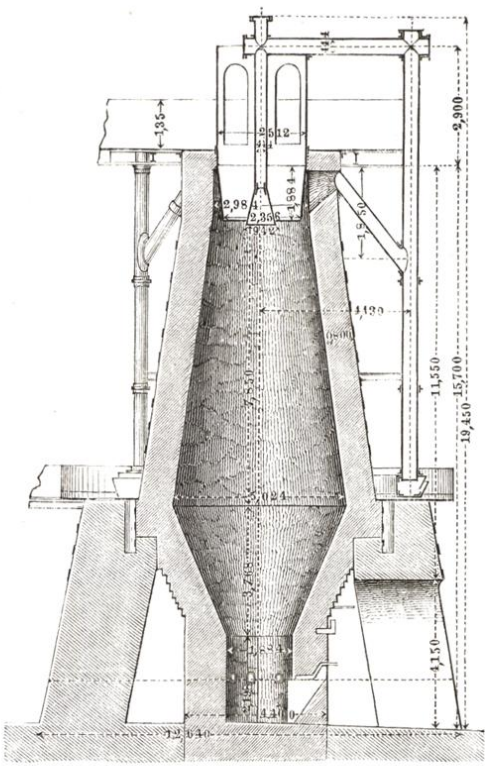


*) Kerl, Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde S. 41; Dessen Eisenhüttenk. S. 35.

Verkohlen im Ofen Unordnungen herbeiführt. Bei Anwendung von Kokes ist meist ein grösserer Kalkzuschlag erforderlich als bei Holzkohlen, um deren Schwefelgehalt zu binden und zu verhüten, dass sich aus der kieselsäurereicheren Asche nicht zu viel Silicium reducirt. Kokes geben wegen ihrer Dichtigkeit weniger Veranlassung zur Reduction der bei ihrer Verbrennung gebildeten Kohlensäure zu Kohlenoxyd und in Folge dessen eine grössere Hitze als die poröseren Holzkohlen, was wieder zur Folge hat, dass Kokesroheisen unter sonst gleichen Umständen siliciumreicher als Holzkohlenroheisen ausfällt. Man verbraucht auf 1 Thl. Roheisen, je nachdem dasselbe grau oder weiss und je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials, 1,5 bis 2,5 Thle. Anthracit, 2 bis 3 Thle. Steinkohlen, 0,57 bis 1,5 Thle. Holzkohlen und 0,85 bis 1,50 Thle. Kokes.

Verschmelzen der Eisenerze (Hohofenprocess). Zum Verschmelzen der Eisenerze auf Roheisen dienen Schachtöfen (Eisenhohöfen*) von verschiedener Construction. Bei den Oefen älterer Construction (Fig. 24) ist der Ofenschacht von einem feuerfesten Kernschacht *a* und einem sehr dicken Rauhgemäuer umgeben, namentlich ist der Schmelzraum *c* zwischen starken Pfeilern *AB* eingebaut. Der Herd *e* des Ofens ist an der Vorderseite unterhalb des Tümpelsteins *f* offen (Oefen mit offener Brust, Sumpföfen) und in einiger Entfernung davon befindet sich der Wallstein (oder Dammstein) *g* mit der Schlackentrifft *b* davor. Durch den offenen Vorherd treten die Schlacken aus, das Roheisen kann durch denselben ausgeschöpft oder durch einen zu öffnenden Canal (Stich) neben dem Wallstein abgestochen werden. Der Ofenschacht verengt sich stark nach der Mündung (Gicht) zu, welche mit einem die Chargiröffnung enthaltenden Mantel (Gichtmantel) umgeben ist. An das enge Gestell (Schmelzraum), in welches die Formen *d* münden, schliesst sich die Rast *b* an, deren grösste Weitung man Kohlensack nennt. Bei neueren Oefen hat man das massive Rauhgemäuer durch einen Eisenblechmantel ersetzt, das Ofengestell freistehend gemacht und dasselbe noch mit Wasser gekühlt (schottische Construction). Man ist dadurch zu billigeren und dauerhafteren Constructionen gelangt. Gleichzeitig hat man die Dimensionen der Gicht und des Gestelles im Vergleich zum Kohlensacksdurchmesser vergrössert, auch den Vorherd weggelassen (Oefen mit geschlossener Brust) und die Schlacken durch eine mittelst Wasser gekühlte Form (Lürmann'sche Schlackenform) continuirlich ausfliessen lassen, durch welches Alles ein regelmässigerer Ofenbetrieb unter Ersparung von Brennmaterial und Vergrösserung der Production erzielt ist. Ein derartiger Ofen neuerer Construction ist z. B. der Büttgenbach'sche Ofen (Fig. 25), bei welchem sogar der Eisenmantel weggelassen und durch Eisenringe ersetzt ist. Der Kernschacht ruht auf Pfeilern, welche das freistehende Gestell umgeben. In die Gicht

Fig. 25.



*) Percy-Wedding c. l. 2. Abthl. S. 684. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 92.

des Ofens ist ein Eisencylinder eingehängt, durch welchen die Beschickung eingegeben wird, und hinter welchem sich die dem Ofen entsteigenden Gase (Gichtgase) sammeln, um von hier durch ein Röhrensystem, mit welchem auch ein in die Gicht tretendes inneres conisches Gasrohr communicirt, in einen Wasserbehälter zum Reinigen der Gase von Staub zu entweichen. Die Querdimensionen der Oefen, namentlich die Weite des Gestelles sind bei Zuführung der entsprechenden Windmenge durch eine oder mehrere Formen von wesentlichem Einfluss auf die Grösse der Production; die Höhe richtet sich hauptsächlich nach der Festigkeit des Brennmaterials und übt einen Einfluss auf den Verbrauch daran. Manche englische Oefen haben im Gestell 2,2 bis 2,75 m Weite, ein pensylvanischer Ofen selbst 3,14 m Weite, wobei aber in der Mitte des Ofens ein vom Winde nicht getroffener Brennmaterialkern bleibt, weshalb sich Weiten von 1,5 bis 1,6 m mehr empfehlen. Die Höhe der Holzkohlenöfen beträgt meist 7 bis 10 m, selten bis 18 m, diejenige der Kokesöfen 17 bis 30 Meter, der Anthracitöfen 8 bis 22 Meter. Holzkohlenöfen produciren in 24 Stunden 1600 bis 30000 Kilogrm., Kokeshohöfen 12000 bis 108000 Kilogrm. Roheisen.

Als Hülfsapparate*) stehen mit den Hohöfen noch Gebläse, Windregulatoren und Winderhitzungsapparate in Verbindung. Die Gebläse, meist Cylindergebläse, müssen je nach der Grösse der zu erzielenden Production verschiedene Windmengen (bis 500 Cubikmeter pro Minute) von um so stärkerer Pressung liefern, je dichter das Brennmaterial und je weiter das Ofengestell ist. Die Pressung, durch Manometer zu messen, beträgt für Holzkohlen 20 bis 80, selten bis 105, für Kokes 55 bis 216, durchschnittlich 135 bis 162, für Anthracit 160 bis 216, selten bis 270 Millimeter Quecksilbersäule. Das conische Ende der Windleitungsröhre (Düse) liegt in gusseisernen, kupfernen oder bronzenen abgestumpften Kegeln (Formen) von 26 bis 130, durchschnittlich 50 bis 80 Millimeter Weite in passenden Oeffnungen des Herdgemäuers (1 bis 12 Stück) und sind die Formen entweder einfach, oder mit doppelten Wänden zur Kühlung von Wasser durchströmt (Wasserformen).

Alle Gebläse, deren Motor Krummzapfenbewegung hervorbringt, pressen den Wind stossweise aus, in Folge dessen eine ungleichmässige Verbrennung entsteht. Windregulatoren, meist in Gestalt grosser Ballons oder Cylinder von Blech von 4- bis 20mal so grossem Volum als der Gebläsecylinder sollen die Windstösse beim Durchlaufen dieser Räume ausgleichen. Häufig gelangt der Wind aus den Regulatoren noch in Winderhitzungsapparate, ehe er in den Ofen tritt. Der erhitzte Wind, seit 1828 durch Nilson eingeführt, gewährt gegen kalten eine Ersparung an Brennmaterial (15 bis 45 Proc.), eine Erhöhung der Production, grösseres Ausbringen und einen regelmässigeren, leichter zu regulirenden Ofengang. Der kalte Wind circulirt entweder in liegenden (Wasseralfinger Apparat) oder stehenden gusseisernen Röhren (schottischer Apparat) in der verschiedensten sonstigen Combination, welche von Aussen durch directe Feuerung oder durch Gase erhitzt werden, neuerdings auch durch aus stark erhitztem feuerfesten Material von grosser Oberfläche hergestellte Apparate (von Cowper und Whitwell), welche letztere den Wind auf Temperaturen bis 800° bringen, Röhrenapparate meist nur auf 400°.

Als hauptsächlichste Arbeiten beim Hohofenbetrieb kommen vor.: das Abwärmen des Ofens, das Anblasen desselben durch sorgfältiges Aufgeben von Brennmaterial und Beschickungslagen, anfangs gering, dann immer mehr zu steigern bis zum normalen Gang, d. h. bis auf eine sich immer gleich bleibende Menge Brennstoff die grösste Beschickungsmenge gegeben ist, bei welcher das erwünschte Roheisen erfolgt; das regelmässige Chargiren von Brennmaterial und Erz in horizontalen Lagen mittelst Handgefässe und Gichtwagen direct in die Gicht oder zuvor auf eine maschinelle Chargirvorrichtung über der Gicht, welche gewöhnlich ein passendes Auffangen der Gichtgase gestattet (Parry's Trichter mit Eisenkegel, Langen's Glocke mit Trichter etc.) und das Erz so vertheilt, dass das Gröbere in die Mitte, das Feinere nach den Ofenwänden hin gelangt; die Entfernung der Schlacke, welche bei Holzkohlenöfen zähflüssig ist, bei Kokesöfen dünnflüssig in Wagen oder behufs der Granulation in Wasser fliesst; das Entfernen des Roheisens durch Ausschöpfen aus dem Vorherd oder durch Abstechen in Formen aus Sand oder Eisen; das Reinigen des Herdes, namentlich bei Sumpföfen von Ansätzen; Reparaturen des Ofengemäuers; Aenderung der Windmenge; Ausblasens des Ofens, indem man zuletzt keine Beschickung mehr, sondern nur noch Kohlen oder besser Kalkstein aufgiebt, alles Geschmolzene aus dem Herd absticht, den Ofen etwas erkalten lässt und dann seinen Inhalt (gebrannten Kalkstein) völlig

*) v. Hauer, Die Hüttenwesens-Maschinen. Leipzig 1876.

ausräumt. Während früher die Oefen mit eng eingebautem Gestell sich schon nach 1 bis 2 Jahren stark ausgefressen zeigten, so machen Oefen mit freiem, durch Wasser gekühltem Gestell 10- bis 20jährige Campagnen.

Bei Leitung des Ofenbetriebes sucht man durch passende Regulirung des Verhältnisses zwischen Brennmaterial und Beschickung, der Temperatur, der Windmenge etc. einen normalen Ofengang (Gaargang) zu erreichen, bei welchem mit möglichst wenig Brennmaterial sich das gewünschte Roheisen (graues und weisses in seinen früher erwähnten Modificationen) erzeugt, ohne dass sich merklich Eisenoxydul verschlackt. Tritt letzteres in Folge von Temperaturerniedrigung, unrichtig zusammengesetzter Beschickung, zu grosser oder zu geringer Windmenge und aus noch manchen anderen Gründen ein, so hat man Rohgang, hauptsächlich zu erkennen an der veränderten Beschaffenheit des Roheisens und der Schlacke (Färbung, Flüssigkeitsgrad, Erstarrbarkeit etc.); man muss dann nach der Ursache desselben forschen und die entsprechenden Gegenmittel (meist Abbrechen an Beschickung und Steigerung der Windtemperatur) anwenden, um den Rohgang wieder in normalen Gang überzuführen. Auch ein übergaarer, überhitzter Ofengang (S. 1069), bei dem keine Eisenverschlackung eintritt, kann wegen grösseren Consums an Brennstoff und Aenderung der Roheisenbeschaffenheit unerwünscht sein und muss wieder in einen normalen verwandelt werden.

Von den chemischen Veränderungen der Erze beim Niedergange im Hohofen war bereits die Rede (s. S. 1062); man unterscheidet darin gewöhnlich eine Vorbereitungszone im oberen Schachttheil, eine Reductionszone von da bis zum Kohlensack, eine Kohlungszone im Kohlensack und in der Rast, eine Schmelzzone im Gestell, unterhalb dessen im Eisenkasten oder Herd Schlacke und Roheisen sich dann nach dem specif. Gewicht sondern. Während das Eisen schon in der Reductionszone Schwefel aus Kiesen und Sulfaten aufnimmt, so wird Phosphorsäure erst in der Kohlungszone, Silicium, Mangan, Aluminium, Calcium und Magnesium erst in der Schmelzzone reducirt und durch Eisen gebunden. Die obigen Zonen sind nicht scharf begrenzt, es kann sich z. B. die Kohlung noch bis ins Gestell hineinziehen. Wie bereits bemerkt (S. 1062), bildet der durch die Formen eintretende Wind anfangs Kohlensäure und Kohlenoxyd, erstere geht in Berührung mit glühenden Kohlen bald in Kohlenoxyd über, dieses verwandelt sich in Berührung mit dem Eisenoxyd wieder in Kohlensäure, welche je nach der in oberen Ofentheilen herrschenden Temperatur unverändert bleibt oder, was in Bezug auf den Brennstoffverbrauch unerwünscht ist, wieder theilweise in Kohlenoxyd übergeht, wonach die Zusammensetzung der der Gicht entströmenden Gase variiren kann. Nach Bell und v. Tunner ist die Grenze für alle weitere Oeconomie erreicht, wenn sich in den Gichtgasen auf 100 Vol. Kohlenoxyd 40 bis 60 Vol. Kohlensäure befinden. In verschiedenen Ofenhöhen mengen sich den Gasen die aus Kalk- und Eisencarbonat ausgetriebene Kohlensäure und Gase von der etwaigen Verkohlung von Brennmaterial (Kohlenwasserstoffe) bei. Die Quellen des Wasserstoffs liegen in der Feuchtigkeit der Gebläseluft und der Beschickung. Die vor den Formen erzeugte Wärme wird absorbirt durch Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd, durch Aufnahme von den geschmolzenen Massen, durch Reduction sauerstoffhaltiger Körper, durch Zersetzung von Wasserdampf der Gebläseluft, durch Verkohlung roher Brennmaterialien, durch Verflüchtigung von Kohlensäure aus Erzen und Zuschlägen, durch Vorwärmen der Schmelzmaterialien, durch Absorption von den Ofenwänden, durch Dissociation der Verbrennungsproducte, durch die Gichtgase wegen ihrer höheren Temperatur und ihres Gehaltes an Kohlenoxyd etc. Es gehen angestellten Berechnungen zufolge an 40 Proc. von der erzeugten Wärme verloren.

Als Producte vom Hohofenbetrieb erfolgen:

a) Roheisen von den früher (S. 1068) angeführten Eigenschaften für Giesserei und Frischprocesse. Steyerische Roheisensorten hatten z. B. nachstehende Zusammensetzung:

	Geb. C	Graphit	Si
Spiegeleisen	4,19	—	0,02 bis 0,26
Strahliges Roheisen . . .	3,55	—	0,15
Grossluckiges Roheisen .	2,73	—	0,01
Kleinluckiges Roheisen .	2,67	—	0,01
Gekraustes Roheisen . . .	2,36	—	0,05
Weisseisen	3,94	—	0,37
Halbirtes Roheisen . . .	0,36	2,87	0,66
Graues Roheisen	0,48	3,01	0,53

Die Darstellungskosten für 1000 Kilogrm. betragen durchschnittlich in Schottland 65,4, in Preussen 75,8 und in Nordamerika 92,2 Reichsmark.

b) Schlacken, im Wesentlichen Verbindungen der Kieselsäure mit Thonerde, Kalkerde und Magnesia, mit wechselnden Mengen von Eisen- und Manganoxydul und Alkalien, zuweilen mit Schwefelmetallen (Schwefelcalcium und Schwefelmangan). Den Hüttenmann interessiren besonders folgende Eigenschaften der Schlacken:

α) Schmelzbarkeit, worüber das Nähere schon mitgetheilt ist (S. 1061).

β) Flüssigkeits- und Erstarrbarkeitsgrad. Saure Schlacken z. B. von Holzkohlenöfen sind zähflüssig und erstarren langsam; basische kalkreiche Schlacken sind dünnflüssig und erstarren rasch, z. B. meist solche vom Kokeshohofenbetrieb.

γ) Farbe, veränderlich je nach der Beschaffenheit der färbenden Oxyde. Grüne und schwarze Farben sind beim Holzkohlenofenbetrieb, braune beim Kokeshohofenbetrieb unerwünscht und deuten auf verschlacktes Eisen (s. oben). Gute Holzkohlenofenschlacken sind bei muscheligem Bruche grau und an den Kanten zuweilen violett durchscheinend, Kokesschlacken bei steiniger Beschaffenheit meist gelblich oder grünlich gefärbt; ein Mangangehalt erzeugt bei kalkreichen Schlacken gelbgrüne Färbung. Blaue Schlacken entstehen einmal bei hoher Temperatur, in welcher oxydirtes Eisen blau färbt, bei niedrigerer Temperatur grün, oder in Folge Bildung einer ultramarinähnlichen Substanz, wobei Schwefeleisen-Schwefelcalcium als färbende Substanz auftritt.

δ) Härte. Dieselbe wird durch langsames Abkühlen (Tempern) vermehrt und benutzt man dieses Verhalten zur Herstellung gehärteter (basaltirter) Schlacken als Chausseebaumaterial.

ε) Specifisches Gewicht, variabel je nach dem Gehalt an schweren Metalloxyden und der Schnelligkeit der Abkühlung, von Wichtigkeit für eine möglichst vollständige Absonderung vom Roheisen.

ζ) Structur. Die Schlacken sind krystallisirt, krystallinisch oder amorph. Der krystallinische Zustand, häufiger bei dünnflüssigen Schlacken (Kokesofenschlacken) als bei zähflüssigen (Holzkohlenofenschlacken) zu beobachten, ist nicht immer erwünscht, wenn derselbe auf Kosten eines grösseren Eisenoxydulgehaltes herbeigeführt ist. Die amorphen Schlacken sind bei grösserem Kieselsäuregehalt glasig und spröde, werden aber bei langsamer Abkühlung steinig, welchen Habitus basische Schlacken auch ohne langsame Abkühlung zeigen. Bei grösserem Basen-, namentlich Kalkgehalt werden die Schlacken im Bruche erdig und zerfallen wohl an der Luft; Schaum- oder Bimssteinschlacken erfolgen beim Ablöschen gaarer Schlacken durch Wasser, Haarschlacken (Schlackenwolle) durch Einblasen von Wind oder Wasserdampf in die flüssige Schlacke. Die Zusammensetzung amorpher Schlacken ergiebt sich aus früher mitgetheilten Analysen (S. 1069 u. f.). Die krystallisirten Schlacken haben häufig Krystallform und Zusammensetzung von Mineralien [1]) und es kommen unter Anderem vor: Humboldtilithschlacke (Singulosilicat aus Doppelsilicaten), Augitschlacke (Bisilicate), Gehlenitschlacke (Drittelsilicat) u. a. Zähflüssige Schlacken werden in Formen zu Bausteinen formirt oder gepocht und das mechanisch eingeschlossene Roheisen (Waschеisen) gewonnen, der Schlackensand zu Mörtel und Formsand benutzt, auch werden zäh- und dünnflüssige Schlacken granulirt und in diesem Zustande benutzt: als Unterlage für Strassenpflaster, Eisenbahnen etc., mit Aetzkalk gemengt zu Bausteinen, zur Cementbereitung, ferner als Schlackenwolle, ein wärmezusammenhaltendes Umhüllungsmittel oder Ausfütterungsmittel, nach dem Basaltiren (Erstarrenlassen grosser Schlackenklumpen in einer Grube unter einer Decke von Kohlenlösche) zu Chausseebaumaterial u. a.

c) Gichtgase [2]) (S. 1079). Dieselben bestehen im Wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure nebst Wasserstoff und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen, welchen Bestandtheilen sich noch Dämpfe (Zink, Blei, Arsen, Alkalisalze) und pulverförmige Substanzen (Kieselsäure, Erz- und Brennmaterialpulver etc.)

---

[1]) Kerl, Handbuch d. metallurg. Hüttenkunde. *1*, S. 835; Dessen Grundriss d. allgem. Hüttenkunde S. 249; Rammelsberg's Metallurgie. 1865, S. 40. — v. Leonhard, Hüttenerzeugnisse. Stuttgart 1858. — Gurlt, Uebersicht d. pyrogeneten künstlichen Mineralien etc. 1857. — Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien nach Rose's System. Haarlem.

[2]) Zusammenstellung der europäischen Literatur über Gichtgase, Zerrenner's metallurg. Gasfeuerung, S. 250. — Bunsen, Pogg. Ann. *40*, S. 193; *50*, S. 81. — Ebelmen, Bergwerksfreund *5*, S. 257; *6*, S. 296; *7*, S. 1; *8*, S. 433, 449, 465, 481; *14*, S. 443. — Scheerer u. Langberg, Pogg. Ann. *60*, S. 489. — Heine, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1842, S. 807. — Richter in Tunner's Leobener Jahrb. *9*, S. 313. — Rinman u. Fernquist, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, S. 437. — Percy-Wedding c. l. 2. Abthl. S. 217.

beimengen (Gichtrauch, Gichtstaub, Gichtsand, dessen Kieselsäuregehalt durch Zersetzung von in den Gasen enthaltenem Schwefelsilicium durch Feuchtigkeit herzurühren scheint). Zur Reinigung von letzteren werden die Gase entweder durch grössere Räume geleitet, um an Geschwindigkeit zu verlieren und jene Substanzen absetzen zu können (Trocken- oder Staubreiniger) oder mit Wasser zusammengebracht (Waschvorrichtungen und Condensatoren). Man leitet dieselben meist möglichst im Niveau der Gicht, nachdem sie ihre Dienste im Ofen verrichtet haben, ab (Gichtgasfänge) und es ist für den Erfolg einerlei, ob von der Seite oder aus der Mitte der Gicht weg, wenn die Gase nur eine gewisse Spannung besitzen (2 bis 4 mm Wassersäule am Manometer). Früher entnahm man die Gase aus tieferen Ofengegenden, um hohe Temperaturen damit zu erzeugen, z. B. in Puddelöfen. Da hierbei aber der Hohofengang leicht leidet, so entnimmt man jetzt die Gase möglichst nahe der Gicht und verwendet sie zur Erzeugung niedrigerer Temperaturen (Erzröstung, Winderhitzung, Kalkbrennen, Dampfkesselheizung etc.).

Im grossen Durchschnitt haben die Gichtgase nachstehende Zusammensetzung:

	Dem Volumen nach			Dem Gewichte nach		
	Holzkohle	Kokes	Steinkohle	Holzkohle	Kokes	Steinkohle
Stickstoff	62,0	63,7	50,9	61,5	64,4	56,3
Kohlenoxyd	25,1	34,3	19,3	24,9	34,6	21,5
Kohlensäure	8,5	0,6	9,1	12,6	0,9	15,2
Wasserstoff	3,2	1,4	12,4	0,2	0,1	1,0
Grubengas	1,2	—	6,6	0,6	—	4,2
Oelbildendes Gas . .	—	—	1,6	0,2	—	1,8
Cyan	—	—	Spur	—	—	—
Pyrometrischer Wärmeeffect . . .	1075^0 bis 1255^0	1265^0	1480^0			

d) Ofenbrüche, derb, krystallinisch und krystallisirt als Ansätze oben im Ofenschacht (zinkische Gichtschwämme) oder im Schmelzraum und in der Herdsohle, entstanden durch Sublimation oder Infiltration heissflüssiger Massen oder auf beiderlei Weise, ferner aus übersättigten flüssigen Verbindungen beim Erkalten. Ihrer Zusammensetzung nach können sie sein: Metalle (Blei, geschmeidiges Eisen, Zink), Metalloide (Graphit, Haarkohle, Schwefel), Legirungen (Eisenblei), Schwefelmetalle (Schwefelzink, Schwefelmangan), Oxyde (Zinkoxyd, Eisenoxyduloxyd, Eisenoxyd, Mennige, Rutil), Säuren (Kieselsäure als Eisenasbest oder Eisenamyanth), Sauerstoffsalze (kohlensaure Alkalien, kohlensaures und phosphorsaures Blei, Feldspath, Mangankiesel, Olivin etc.), Haloidsalze (Chlor- und Cyanalkalimetalle, Cyanstickstofftitan in rothen Würfeln Ti_5CN_4).

II. *Schmiedbares Eisen**). Dasselbe zerfällt (nach S. 1060) in nicht härtbares kohlenstoffarmes Schmiedeisen und härtbaren kohlenstoffreicheren Stahl. Während letzterer zeither immer schon im geschmolzenen (Flussstahl) und ungeschmolzenen teigartigen Zustande (Schweissstahl) erzeugt wurde, so hat man das Schmiedeisen früher stets nur im ungeschmolzenen teigartigen Zustande (Schweisseisen) dargestellt und erst durch die neueren die Erzeugung sehr hoher Temperaturen zulassenden Processe von Bessemer, Siemens und Martin gelernt, auch das kohlenstoffarme Schmiedeisen in flüssigen Zustand (Flusseisen) zu versetzen. Die teigartigen Schweissproducte schliessen immer Schlacke ein und sind deshalb weniger fest und dicht als die homogeneren geschmolzenen Producte, aus denen sich die Schlacke völlig abgesondert hat. Sowohl Schmiedeisen als Stahl werden häufig durch denselben Process dargestellt, je nachdem man die chemische Action mehr oder weniger früh unterbricht.

Eigenschaften des Schmiedeisens. Gutes Schmiedeisen hat in der zu einem dicken Stabe zusammengeschlagenen Luppe ein körnig krystallinisches Gefüge von mittlerem Korn, welches bei geringem Kohlenstoffgehalte (0,02 bis 0,3 Procent) in ein sehniges, bei grösserem (bis 0,5 Proc. und darüber) in ein feinkör-

*) Percy-Wedding c. l. 3. Abthl. S. 1. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 250.

niges übergeht. Während das sehnige Eisen weich ist, so zeigt das Feinkorn grössere Härte, ohne sich aber beim Ablöschen in Wasser in glühendem Zustande zu härten. Mit Zunahme des Kohlenstoffs wird das Gefüge immer feinkörniger und es entsteht bei über 0,6 Proc. härtbarer, aber noch weicher Stahl. Die Härte steigert sich auch durch kaltes Hämmern und Biegen, nimmt aber beim Ausglühen ab. Weiches sehniges Eisen ist hellgrau und von mattem Glanze, feinkörniges von mattem Silberglanz, erhitzt sich leichter und behält die Wärme weniger lange bei, schweisst bei niedrigerer Temperatur mit feinen rothen Schweissfunken, ersteres mit feinen lichten Funken. Beim Erhitzen erhält das Schmiedeisen bei 200^0 bis 400^0 wechselnde Anlauffarben, beginnt bei 525^0 zu glühen, wird bei 700^0 dunkelrothglühend, bei 800^0 schwach, bei 900^0 stärker und bei 1000^0 völlig kirschrothglühend, bei 1100^0 dunkelorange, bei 1200^0 lichtglühend, bei 1300^0 weissglühend und bei 1900^0 bis 2120^0 tritt Schmelzung ein. Bei lebhaftem Weissglühen ist das Eisen knetbar (schweissbar) und sprüht unter Gasentwickelung, Verbrennung und Bildung von Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag, Glühspan, Schmiedsinter, Fe_8O_9 bis Fe_2O_3) auf der Oberfläche lebhaft Funken (Schweissfunken). Das beim Bessemern erfolgende geschmolzene gänzlich entkohlte, selbst Sauerstoff enthaltende (überblasene) Eisen ist ein brüchiges krystallinisches Product mit tesseralen Formen. Absolute Festigkeit auf 1 qcm bei geschmiedeten und gewalzten Stäben 2250 bis 66100 Kg, bei Blech 2150 bis 4530 Kg, bei hartgezogenem Draht 5620 bis 13415 Kg, bei ausgeglühtem Draht 3395 bis 5720 Kg. Specifisches Gewicht 7,352 bis 7,912, Durchschnitt 7,6, mit zunehmendem Kohlenstoff sinkend, durch Hämmern, Walzen oder Drahtziehen auf 8,0 zu bringen. Das Schmiedeisen rostet leicht in feuchter Luft, wird in Glühhitze von Wasserdampf oxydirt, löst sich leicht in verdünnten wasserzersetzenden Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, in verdünnter kalter Salpetersäure ohne Gasentwickelung unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxydul und salpetersaurem Ammoniak, in erwärmter Säure unter Bildung von Oxydsalz; unlöslich in concentrirter Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. und in höchst concentrirter Salpetersäure, welche das Eisen passiv, negativ polar macht (s. S. 1052). Schlechtes Eisen zeigt ein eckiges, kantiges oder schuppiges, zu grobes oder zu feines Korn, dunkle Farbe und matten Glanz oder weisse Farbe und starken Glanz. Die Eigenschaften des guten Stabeisens werden durch fremde Beimengungen mehr oder weniger alterirt, und zwar kann ein und dieselbe Menge davon verschieden intensiv wirken je nach der Art der Erzeugung des Eisens, nach der Sorgfalt bei der mechanischen Bearbeitung, nach dem Zusammenkommen mehrerer fremdartiger Substanzen etc.

Schwefel macht das Eisen rothbrüchig, d. h. rissig, wenn man in Rothhitze dasselbe locht; bei höherem Grad von Rothbruch ist das Eisen bei gewöhnlichem Ausrecken mit Kantenquerrissen versehen und bei der schlechtesten Qualität zeigen sich Längsrisse und dasselbe zerfällt beim Bearbeiten in Rothhitze in Stücke. Am empfindlichsten gegen Schwefel ist das Eisen bei schwacher Rothgluth (schon 0,02 Proc.), weniger bei starker Hitze, so dass man ein Eisen mit 0,1 Proc. noch zu brauchbarer Waare verarbeiten kann, wenn man es z. B. unter Walzen bringt, bevor es auf Rothgluth gekommen ist. Auch bei vollkommen flüssig gewesenem Eisen (vom Bessemern) ist dasselbe wegen gleichmässigerer Vertheilung des Schwefels weniger empfindlich gegen denselben; 0,04 Proc. Schwefel machten sich nicht bemerkbar. Rothbrüchiges Eisen ist im Bruch dunkel und wenig glänzend, sowohl körnig als sehnig, bei starkem Rothbruch mit groben grauen Sehnen ohne Glanz. Nicht zu verwechseln mit rothbrüchigem Eisen ist rohbrüchiges, ungleichmässig gefrischtes, aus feinkörnigem Stahl und grobkörnigerem Eisen gemengt, in der Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur brüchig.

Phosphor macht das Eisen kaltbrüchig, d. h. dasselbe wird bei gewöhnlicher Temperatur beim Biegen, Werfen etc. brüchig, indem der Phosphor in noch höherem Grade als Kohlenstoff die Tendenz des Eisens, bei Erhitzung krystallinische, Brüchigkeit herbeiführende Textur anzunehmen, vergrössert. Solches kaltbrüchiges Eisen zeigt auf dem Bruche schuppige, flasserige, in Straten über einander liegende Körner; wird dasselbe nach kräftiger Erhitzung beträchtlich gestreckt, so verschwindet, falls der Phosphorgehalt nicht zu gross ist, die krystallinische Textur und das Eisen zeigt sich weich, nicht aber wenn mit der Erhitzung keine Streckung verbunden wurde. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt wird das phosphorhaltige überhitzte Eisen brüchiger, es kann aber bei geringem Kohlenstoffgehalt ganz gemacht werden, wenn man dasselbe nach dem Ueberhitzen eine kurze Zeit abkühlen lässt und dann beträchtlich streckt. Ein Phosphorgehalt macht das Eisen härter, elastischer, weniger dehnbar, weniger oxydirbar, aber schmelzbarer und bei niedrigerer Temperatur schweissbar, als phosphorfreies, und bei wenig Kohlenstoff schon in mässiger Temperatur bearbeitbar. Je mehr Schlacke ein Eisen in

Folge verschiedener Bereitungsweise enthält, um so weniger empfindlich ist dasselbe gegen Phosphor, weil die Schlacke das Krystallinischwerden beeinträchtigt; daher ist Puddeleisen am unempfindlichsten, dann folgen Herdfrisch- und Bessemereisen. Es ist danach schwer, eine scharfe Grenze für den Eintritt des Kaltbruches durch Phosphor festzusetzen, weil diese wesentlich mit von der Art der Darstellung und Bearbeitung des Eisens abhängt. Je grösser der Phosphor- und Kohlenstoffgehalt und je freier das Eisen von Schlacke, um so früher zeigt sich Kaltbruch. Während Puddeleisen mit 0,4 Proc. Phosphor sich noch zu Rails verarbeiten liess, bei 0,25 Proc. zur Weissgluth zu erhitzen war, ohne kaltbrüchig zu werden, so wagt man nicht Bessemerstahlrails mit einem grösseren Gehalt an Phosphor als 0,1 Proc. zu gebrauchen. Beim Frischen von Roheisen wird der Phosphor um so mehr entfernt, je niedriger die Temperatur und eine je eisenreichere Schlacke dabei entsteht, indem bei grösserem Kieselsäuregehalt die Phosphorsäure aus der Schlacke ausgetrieben wird und nach der Reduction wieder ins Eisen gelangt. Aus diesem Grunde ist Phosphor beim Bessemern, welches sehr saure Schlacken liefert, weniger zu entfernen als beim Herdfrischen und Puddeln. Die Abscheidung des Phosphors unter sonst gleichen Umständen wird um so schwieriger, je freier das Eisen von Silicium und Kohlenstoff ist. Ein Salpeterzusatz beim Frischen (Heaton's Process) trägt wesentlich zur Entfernung des Phosphors bei, ist aber zu kostspielig.

Ausser durch einen Phosphorgehalt kann ein krystallinischer Zustand, also Kaltbrüchigkeit im Eisen hervorgerufen werden durch Ueberhitzen und kaltes Hämmern des Eisens.

Ueberhitztes (verbranntes) Eisen, ohne schützende Hülle anhaltend dem Einfluss mässiger Temperatur und dem Luftzutritt ausgesetztes Eisen ist kohlenstoffarm, selbst sauerstoffhaltig und zeigt grobes blättriges ungleich vertheiltes Korn mit starkem Glanze. Wird dasselbe nach erneuter sorgfältiger Erhitzung entsprechend gestreckt, so lässt sich die krystallinische Textur wieder entfernen und das Eisen weich machen. Phosphorhaltiges Eisen wird schon nach einer sanften und kurzen Erhitzung verbrannt und kaltbrüchig.

Kaltgehämmertes Eisen zeigt den Bruch des guten Feinkorneisens, ist aber spröde und erlangt seine Weichheit wieder durch eine saftige Schweisshitze und Aushämmern in glühendem Zustande.

Silicium übt einen ähnlichen Einfluss auf das Eisen wie Kohlenstoff, nur mit geringerer Intensität; dasselbe macht Eisen härter, in sehr untergeordneter Menge härtbar, weniger schweissbar, schmelzbarer, namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff und vermindert die Festigkeit des stark erhitzten Eisens; es wirkt aber Mangan hinsichtlich dieser Eigenschaft dem Silicium entgegen. Ein manganhaltiges Eisen mit 0,543 Proc. Silicium und 0,258 Proc. Kohlenstoff zeigte sich in warmem Zustande von guter Qualität und besass kalt und ungehärtet bedeutende Zähigkeit. Gute Stabeisensorten können 0,01 bis 0,1 Proc., guter Draht aus Herdfrischeisen bis 0,33 Proc. Silicium enthalten. Die verschiedenen Angaben über den Grad des Einflusses des Siliciums haben ihren Grund grossentheils darin, dass es sehr schwierig ist, Eisen mit verschiedenem Gehalte an Silicium zu bereiten, welches in anderer Beziehung genau dieselbe Zusammensetzung hat. Durch einen grösseren Siliciumgehalt (über 0,4 Proc.) scheint ein bei jeder Temperatur mürbes und wenig festes, faulbrüchiges Product von kurz- und dickfaserigem Gefüge im Gemenge mit körnigem Eisen von dunkler Farbe und wenig Glanz zu entstehen, bei starkem Faulbruch mit Längsrissen und wohl gelblicher Färbung der unganzen Stellen. Ein Kieselgehalt des Eisens kann auch von eingeschlossener Schlacke herrühren, welche in grösserer Menge vorhanden sogenanntes hadriges, schiefriges, schulfriges, unganzes Eisen erzeugt, mit Längsrissen und Trennungsflächen auf dem Bruche, weder in der Kälte noch Wärme haltbar, aber durch passendes Erhitzen, Schweissen und Schmieden zu verbessern.

Mangan. Dasselbe trägt beim Frischen zur Entfernung von Schwefel und Silicium direct bei, auch durch Bildung dünnflüssiger Schlacken, welche sich, was bei einem grösseren Phosphor- und Schwefelgehalt nöthig ist, beim Zängen vollständiger ausquetschen lassen. Ein Mangangehalt im Eisen mildert die schädliche Wirkung anderer Substanzen, wie Silicium.

Kupfer macht Schmiedeisen bei über 0,5 Proc. rothbrüchig; Eisenbahnschienen vertragen 0,5 Proc., Mercantileisen 0,3 bis 0,4 Proc., Bessemereisen 0,3 Proc. davon.

Arsen vermehrt die Härte, Sprödigkeit und Schmelzbarkeit, vermindert aber die Zähigkeit und Schweissbarkeit des Eisens.

Eigenschaften des Stahls. Guter Stahl hat eine lichtgrauweisse Farbe, nicht starken Glanz (Schimmer) und ein feines gleichartiges Korn, mehrfach aus-

gereckter Stahl oder solcher mit einem Wolframgehalt selbst muschligen Bruch. Die absolute Festigkeit ist grösser als bei Schmiedeisen (auf 1 qcm 4420 bis 146150 Kg bei geschmiedeten und gewalzten Stäben, 8250 bis 11500 Kg bei hartgezogenem und 5840 bis 6000 Kg bei ausgeglühtem Draht), specif. Gewicht 7,4 bis 8,1, Durchschnitt 7,7 mit zunehmendem Kohlenstoff und beim Härten sich verringernd. Beim Erhitzen wird der Stahl weicher, schweisst etwas früher, lässt sich aber schwieriger schweissen und schmieden als Eisen, schmilzt bei 1700^0 bis 1900^0 und absorbirt dabei Gase (Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd), welche bei zu heissem Giessen blasige Textur hervorrufen. Bei wiederholtem Glühen unter Luftzutritt entsteht verbrannter, überhitzter Stahl, grobkörnig und mürbe wegen Kohleverlustes, aber durch Erhitzen mit Kohlenstoff abgebenden Substanzen (Schweisspulver) wieder zu regeneriren. Im glühenden Zustande in Flüssigkeiten abgekühlt wird der Stahl gehärtet (Hauptunterschied von Schmiedeisen), und zwar wird er um so härter, je höher die Erhitzungstemperatur und je kälter und wärmeleitender die Ablöschflüssigkeit. Mit Salzen oder Säuren versetztes Wasser und Quecksilber härten mehr als Wasser allein, weniger dagegen Oele, Seife, Wachs etc. Da man auf die angegebene Weise den Grad der Härte nicht in der Gewalt hat, so ertheilt man dem Stahl für einen vorliegenden Zweck eine zu grosse Härte. Um ihm dann den richtigen Härtegrad zu geben, erhitzt man denselben auf eine gewisse Temperatur (Anlassen) und kühlt ihn dann rasch ab. Bei diesem Erhitzen überzieht sich der Stahl bei gewissen Temperaturen mit ganz bestimmten Anlauffarben und es giebt somit die Beobachtung der Farbe das Kennzeichen für das Vorhandensein der dem demnächstigen Härtegrad entsprechenden Temperatur. Die Anlauffarben zeigen sich in nachstehender Reihenfolge: blassgelb bei 220^0 zur Härtung chirurgischer Instrumente; 230^0 strohgelb für Rasir- und Federmesser, Grabstichel, Drahtzieheisen; 255^0 braun für Scheeren und härtere Meissel; 265^0 braun mit Purpurflecken für Aexte, Hobeleisen, Taschen- und Brodmesser; 277^0 purpurfarbig für Tischmesser; 288^0 hellblau für Säbelklingen, Uhrfedern; 293^0 dunkel- oder kornblumenblau für feine Sägen, Rapiere, Bohrer, Dolche; 316^0 schwarzblau für Hand- und Stichsägen. Somit bleiben die Gegenstände am härtesten, wenn man sie bis zum Erscheinen einer blassgelben Farbe anlässt. Mit der Härte verbindet guter Stahl bedeutende Elasticität und Festigkeit, ohne spröde zu sein. Stahl, welcher minder hart sein, dagegen mehr Zähigkeit und Elasticität besitzen soll, wird purpurroth und blau angelassen. Stahl rostet weniger leicht als Schmiedeisen und je nachdem er gehärtet oder ungehärtet, löst er sich in Säuren mehr oder weniger leicht auf. Die Eigenschaften des Stahls werden modificirt:

a) Durch den Kohlenstoffgehalt. Guter Stahl, welcher schweiss-, schmied- und schmelzbar ist, enthält 0,6 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff; je ärmer daran, um so weicher, je reicher daran, um so härter und feinkörniger.

b) Durch die Anwesenheit fremder Substanzen, welche auf Härte, Elasticität, Festigkeit und Schweissbarkeit einwirken. Gegen Schwefel scheint Stahl weniger empfindlich zu sein als Schmiedeisen. Phosphor erzeugt in um so geringeren Mengen Kaltbruch, je grösser der Kohlenstoffgehalt ist, während bei geringen Mengen von letzterem (z. B. 0,15 Proc.) und einem nicht zu bedeutenden Phosphorgehalt noch nutzbare Producte (Phosphorstahl) entstehen. Silicium macht den Stahl härter, spröder, schmelzbarer, minder fest und weniger schweissbar, und zwar steigert sich die schädliche Wirkung mit dem Grad der Kohlung; ein gleichzeitiger Mangangehalt hebt dieselbe mehr oder weniger auf. Mangan befördert beim Frischen die Stahlbildung (s. S. 1066) und macht den Stahl zwar härter, mildert aber die Wirkung anderer Stoffe (Schwefel, Silicium, Phosphor etc.).

c) Durch die Darstellungsmethode und die mechanische Bearbeitung.

Darstellung von schmiedbarem Eisen (Schmiedeisen und Stahl). Dasselbe erfolgt entweder in festem Zustande (Glühstahl und hämmerbares Gusseisen, Cementstahl) oder in teigartigem Zustande (Schweisseisen und Schweissstahl) oder im geschmolzenen (Flusseisen und Flussstahl), und als Rohmaterialien dafür dienen entweder Eisenerze (directer Process) oder Roheisen (indirecter Process) oder Schmiedeisen (Cementstahlbereitung).

A. Darstellung von Schweisseisen und Schweissstahl. Dieselben sind dem Flusseisen und Flussstahl gegenüber weniger fest wegen Schlackeneinschlusses.

1. Directes Verfahren mit Erzen (Rennprocesse). Es werden im Allgemeinen reine erdenarme Erze erfordert und es erfolgt mit Ausnahme beim Siemens'schen Process nur eine geringe Production bei bedeutendem Eisenverlust und discontinuirlichem Betrieb, deshalb nur unter besonderen Verhältnissen anwendbar. Früher ist und auch jetzt noch (S. 1073) wird die Rennarbeit (Luppen-

frischerei) in Gebläseherden (Rennfeuern) von ähnlicher Einrichtung wie die später zu erwähnenden Frischfeuer, seltener in niedrigen Schachtöfen (Stück- oder Wolfsöfen) in der Weise ausgeführt, dass Eisenerze während einer gewissen Zeit mit Kohle bei hoher Temperatur in Berührung gebracht werden, wobei sich dieselben zum geringen Theil reduciren und sich das reducirte Eisen schwach kohlt. Dasselbe wird in Gestalt eines Klumpens (Luppe) aus dem Herd genommen, zusammengepresst (gezängt), in Stücke (Schirbel) getheilt und diese unter wiederholtem Ausglühen ausgereckt. Soll Stahl erzeugt werden, so steigert man die Temperatur durch Vermehrung der Kohlenmenge, längere Berührung des Erzes damit, Bildung einer dünnflüssigeren manganreicheren Schlacke etc.

Je nach der verschiedenen Anordnung von Erz und Brennmaterial im Herd, der Art der Schlackenbildung und der Grösse der Production unterscheidet man die deutsche (abwechselnde Lagen von Erz und Kohlen), italienische und catalonische Methode. Die Uebelstände dieser Methoden, namentlich die unvollständige Erzreduction bei bedeutendem Brennstoffaufwand und geringer Production, gaben Veranlassung, dass man den Reductions- und Schmelzprocess trennte, indem man die Erze bei niedriger Temperatur in Gefässöfen, seltener in Flamm- und Schachtöfen meist mit Kohlenoxydgas reducirte, dann den erfolgten Eisenschwamm in besonderen Apparaten unter Abscheidung flüssiger Schlacke zusammenschweisste. Derartige Processe, von Chenot, Clay, Gurlt, Renton, Rogers und Anderen angegeben, haben namentlich wegen der leichten Oxydirbarkeit des Eisenschwamms keinen Eingang gefunden, zeitweilig nur Blair's Process, dagegen fasst Siemens' Process im Rotator[1]) unter Anderem auf der Hütte zu Towcester in England Boden. Es wird dabei das Eisen in Gestalt von Luppen erhalten, die der Oxydation weit weniger unterworfen sind als der Eisenschwamm, und die Eisenreduction ist vollkommener. In einem mit feuerfestem Material (Bauxit, Walzsinter, Eisenstein etc.) ausgefütterten rotirenden Blechcylinder werden Erze (Thon- und Kohleneisensteine, roh und geröstet), Schweissofenschlacke, Kalkstein und Steinkohlen allmälig in solche Hitze gebracht, dass sich Eisen reducirt und dieses sich in der flüssig werdenden Schlacke, welche man von Zeit zu Zeit theilweise ablässt, zu Luppen zusammenballen lässt, die dann unter den Hammer gebracht nochmals im Schweissofen in einem Schlackenbade erhitzt und unter dem Hammer zu parallelepipedischen Stücken (Masseln) geformt werden. Auf 1 Thl. abgeschweisster Masseln kommen 3 bis $3\frac{1}{2}$ Thle. Steinkohlen.

2. Indirectes Verfahren mit Roheisen (Frischprocesse). Dasselbe besteht entweder in einem blossen Glühen von weissem Roheisen an der Luft oder mit sauerstoffhaltigen Zuschlägen (Trocken- oder Glühfrischen), wobei das entstehende kohlenstoffärmere Product (Glühstahl, hämmerbares Gusseisen) in fester Gestalt erfolgt, oder das eigentliche Frischen in einem oxydirenden Einschmelzen des Roheisens zur Oxydation der darin enthaltenen fremden Bestandtheile (Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan etc.) und zum Theil des Kohlenstoffs, wobei das fertige Product (Frischeisen, Frischstahl) in teigigem Zustand erfolgt, als Luppe. Die chemischen Vorgänge dabei sind folgende:

Wird graues, also Graphit und gebundenen Kohlenstoff enthaltendes Roheisen bei Zutritt von Luft eingeschmolzen, so oxydirt sich zunächst Silicium (s. S. 1065) unter Entwickelung einer sehr hohen Temperatur, und die entstandene Kieselsäure bildet mit einem Theil oxydirten Eisens eine Bisilicatschlacke (Rohschlacke). Während der Abscheidung des Siliciums geht der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff über (s. S. 1068) und das Roheisen wird, ohne an Kohlenstoff verloren zu haben, weiss (Feineisen). Bei silicium- und graphitfreiem Eisen (gefeintem Eisen) fällt beim Frischen diese erste, die Feinperiode, weg. Es folgt jetzt die Rohfrischperiode (Kochperiode); nach der bereits stark vorgeschrittenen Abscheidung von Silicium oxydirt sich vorwaltend Eisen, welches von der Bisilicatschlacke aufgenommen wird, so dass Singulosilicatschlacke mit immer mehr steigendem Eisengehalt entsteht, welche zuletzt das im Ueberschuss gebildete Eisenoxyduloxyd mechanisch auflöst, wo man dann die zähflüssiger werdende Schlacke Gaarschlacke nennt. Wird diese mit dem flüssigen Feineisen in Berührung gebracht, so oxydirt deren Sauerstoff den nunmehr leicht verbrennlichen gebundenen Kohlenstoff des Eisens unter starker Kohlenoxydgasentwickelung, das Bad steigt in Folge dessen (kocht) und es entsteht ein hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes dem Stahl entsprechendes Product. Soll letzterer erzeugt werden, so wird der Process jetzt unterbrochen; man vereinigt die einzelnen Klümpchen zu einem grösseren Klumpen (Luppe,

---

[1]) Vorträge von Dr. W. Siemens über Brennmaterial und Gewinnung von Eisen und Stahl durch directes Verfahren. Berlin 1874. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 267.

Schrei) und zieht diesen aus dem Frischapparat. Soll Schmiedeisen dargestellt werden, so lässt man noch die Gaarfrischperiode folgen, bis durch weitere Oxydation des Kohlenstoffs durch immer von Neuem gebildetes Eisenoxyduloxyd derselbe hinreichend entfernt ist. Die erfolgenden Luppen werden unter Hämmern von Schlacke befreit (Zängen) und zu Stücken (Masseln, Deulen) geformt, die nochmals in Schweisshitze gebracht nach weiterer Theilung in einzelne Stücke unter Hämmern oder Walzwerken ausgestreckt werden. Ein Mangangehalt des Eisens oxydirt sich in der Feinperiode mit dem Silicium und trägt zur Entfernung von Schwefel bei, dessen Rückhalt dann noch während des ganzen Processes weiter oxydirt wird. Phosphor scheidet sich als Phosphorsäure weniger zu Anfang, als zu Ende in der basischen Schlacke ab (s. S. 1065), welche bei einem Mangangehalt recht dünnflüssig, sich beim Zängen vollständiger ausquetschen lässt.

Je nachdem die einzelnen Roheisensorten langsamer oder rascher in Stahl oder Schmiedeisen übergehen, nennt man sie roh- und gaarschmelzig, welches Verhalten von der Menge und Qualität des Kohlenstoffs und der Eigenschaft der Roheisensorten, dickflüssig oder dünnflüssig einzuschmelzen, abhängt. Am rohschmelzigsten sind die grauen graphitreichen Sorten, dann folgen die halbirten, dann Spiegeleisen, welches wie die vorhergehenden auch dünn einschmilzt; gaarschmelziger ist das Weisseisen vom gaaren Gange und am gaarschmelzigsten die kohlenstoffarmen, dickflüssigen luckigen und blumigen Flossen. Ein dickflüssiges Material lässt sich leichter mit den oxydirenden flüssigen Schlacken zusammenmengen als ein dünnflüssiges Roheisen. Je nachdem sich die Roheisensorten in obiger Weise verhalten, unterscheidet man beim Frischen einen Roh- und Gaargang und sucht man zuweilen künstlich durch passende Zuschläge den einen oder anderen der Natur des verarbeiteten Roheisens zuwider hervorzubringen, z. B. bei einem schwefel- und phosphorhaltigen gaarschmelzigen Weisseisen einen das Frischen verzögernden Rohgang (Zusatz von Sand, Thon, Rohschlacken, manganhaltigen Substanzen), bei graphitreichen sehr rohschmelzigen zur Beschleunigung des Frischens, des Gaarganges (Hammer- und Walzsinter, Gaar- und Zängeschlacken, Eisenerze etc.). Sehr graphit- und siliciumreiche schwarzgraue Roheisensorten werden wohl vor dem Frischen einer besonderen Vorbereitung unterworfen, um den Graphit in gebundenen Kohlenstoff zu verwandeln (Abschrecken, Braten) oder gleichzeitig das Silicium zu oxydiren durch oxydirendes Schmelzen mit sauerstoffabgebenden Zuschlägen oder für sich (Raffination, Feinen, Reinen) in Herden, Hartzerrennherden mit einer oder zwei Formen, in Feineisenfeuern mit mehreren Formen oder in Flammöfen (Weiss-, Fein-, Raffiniröfen). Dabei geht das Silicium in Kieselsäure über und gleichzeitig der Graphit in gebundenen Kohlenstoff unter Ausscheidung von Phosphor, weniger von Schwefel. Roheisen mit 3,0 Kohlenstoff, 4,5 Silicium, 0,2 Phosphor und 92,3 Eisen gab nach dem Feinen resp. 1,7, 0,5, 0 und 97,8; Graueisen mit 3 Silicium und 0,2 Schwefel Feineisen mit 0 Silicium und 0,15 Schwefel.

Feineisenfeuerschlacken, anfangs Bisilicate, gehen nach und nach in Singulosilicate beispielsweise von nachstehender Zusammensetzung über:

	SiO_2	FeO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	FeS
a	46,05	46,15	4,09	—	—	2,36	1,15	—	—
b	33,33	54,91	2,71	—	5,75	1,19	0,50	0,99	0,27
c	27,60	61,00	—	—	4,00	—	—	7,20	—
d	13,69	73,22	—	13,00	—	—	—	—	—

a Von Geislautern. *b* Von Dowlais, krystallisirt. *c* Von Dudley. *d* Von Stourbridge.

Die Frischmethoden lassen sich je nach der Einrichtung des Frischapparates eintheilen in:

a) Herdfrischen[1]). Der Eisenfrischherd (Frischfeuer) hat nachstehende Einrichtung (Fig. 26 bis 28): Der Frischraum, die Feuergrube *a*, für Einsätze von 75 bis 150 Kg Roheisen gewöhnlich 60 bis 95 cm lang und breit und 16 bis 26 cm tief, ist aus Eisenplatten (Frischzacken) gebildet und zwar aus dem Vorder- oder Schlackenzacken *c*, dem Gicht- oder Windzacken *b*, dem Formzacken *d* und dem Hinter- oder Aschenzacken *a*, sowie der Sohlplatte *k*. *m* Windstock mit stark geneigter, 5° bis 16° stechender Düse *e*, mit dem Windleitungsrohr in Verbindung. *n* Kohlenraum. *o* Esse mit einem Rauchfang über dem Herde in Verbindung. Die Frischmanipulationen bestehen im Allgemeinen darin, den Herd mit Holzkohlen bis oberhalb der Form zu füllen, das Roheisen

[1]) Tunner, Stabeisen- u. Stahlbereitung. *1*, S. 253. — Wigand, Frischhüttenbetrieb. Berlin 1837.

darauf zu legen, die Kohlen mittelst Gebläseluft zu verbrennen, das Roheisen tropfenweise vor dem Windstrom der Form niederzuschmelzen, wobei die Reactionen der

Fig. 26.

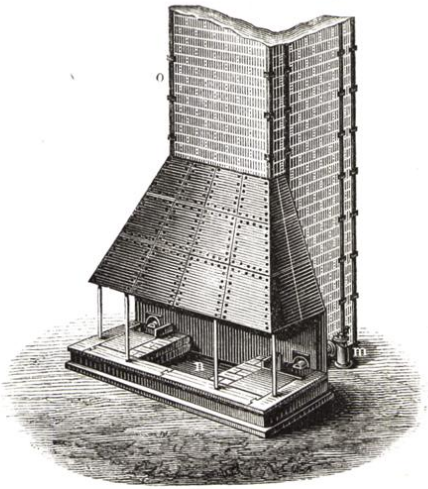


Fig. 27.

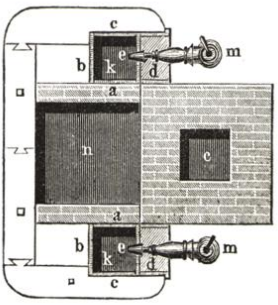
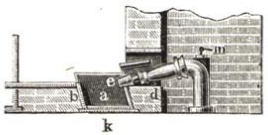


Fig. 28.



Feinperiode (S. 1085) eintreten, dann das niedergeschmolzene gefeinte Product durch Einwirken geschmolzener sauerstoffreicher Schlacken, die sich beim Processe selbst gebildet haben oder zugeschlagen sind, so weit unter öfterem Bewegen in der Schlacke zu entkohlen, bis Stahl oder Schmiedeisen erfolgt ist (Roh- und Gaarfrischen). Die anfangs entstandene Rohschlacke (S. 1085) wird nach Verlauf der Feinperiode abgestochen, damit sich mehr gaarende basischere Schlacke erzeugen kann. Je nach der Roh- oder Gaarschmelzigkeit des Roheisens (S. 1086) und seiner Verunreinigungen erleidet dieser Process eine grosse Anzahl Modificationen, und man unterscheidet in dieser Beziehung:

α) Dreimalschmelzerei (deutsche Frischschmiede) für graues rohschmelziges Eisen, bestehend im Einschmelzen (Feinen), Zerbrechen des teigartigen Feineisens in mehrere Stücke (Rohaufbrechen), Emporheben jedes einzelnen Stückes und Gaaren desselben vor dem Windstrom, Zusammenschmelzen der einzelnen gegaarten Stücke zu einem Klumpen, nochmaliges Aufbrechen desselben in Stücke (Gaaraufbrechen), Wiederholung der Operation des Gaarens der einzelnen Brocken und schliessliche Vereinigung derselben zu einer Luppe, welche gezängt nochmals im Frischfeuer während der Feinperiode erhitzt (ausgeheizt, geschweisst) und nach der Zertheilung in einzelne Stücke (Schirbel) unter Hämmern ausgereckt wird. Je unreiner das Roheisen, je mehr Brocken erzeugt man, arbeitet rascher oder langsamer, lässt sich das gaarende Eisen an einer in dasselbe eingesteckten und umzudrehenden Eisenstange ansetzen etc., woraus eine Reihe von Modificationen entsteht (Klump- und Durchbrechfrischen, Franche-Comté-Schmiede, Anlauffrischen u. a.).

β) Zweimalschmelzerei (Wallonarbeit) für gefeintes (S. 1085) oder reineres siliciumarmes Weisseisen; Einschmelzen desselben, ein- oder mehrmaliges Aufbrechen der niedergeschmolzenen Masse, Gaaren, Ausheizen der Luppenstücke in besonderen Feuern, während dieses bei der vorigen Methode in demselben Feuer während der ersten Periode des Frischens geschieht (englische oder Lancashire- und schwedische Wallonschmiede, Müglafrischen). Man erzielt grössere Productionen, zu deren Verarbeitung Gasschweissöfen und Walzwerke dienen.

γ) Einmalschmelzerei für reines manganhaltiges gaarschmelziges Weisseisen und luckiges Eisen, welche Sorten schon nach dem einmaligen Niederschmelzen mit Gaarungsmitteln gaar sind (österreichische Schwahlarbeit, Steyersche und Siegensche Frischmethode, Osemund- und Löschfeuerschmiede etc.). Diese Modificationen geben verschiedene Resultate hinsichtlich der Grösse der Production, des Brennstoffverbrauches, des Eisenverlustes etc. und werden immer mehr verdrängt durch den billigeren Puddelprocess und die grosse Production und Brennstoffersparung gewährende Flusseisendarstellungsmethoden.

Als Kennzeichen zur Beurtheilung des Frischens dienen: Consistenz und Farbe des Eisens im Herde, Aussehen der Schlacke (Lacht), Helligkeit der Flamme und Funken, Aussehen der Ansätze (Spiess-, Frischvögel) an der Brechstange und andere. Soll statt Schmiedeisens Stahl erzeugt werden, so muss reineres Rohmaterial angewendet und auf eine minder kräftige Oxydation des Kohlenstoffs hingearbeitet werden, durch manganhaltige Zuschläge (S. 1086), wenn das Roheisen nicht manganhaltig genug ist, Zuschlag roher Schlacken, mindere Tiefe des Herdes bei tiefer liegender geneigterer Form u. a. Man schmilzt das Roheisen für Stahlerzeugung gewöhnlich in kleinen Parthien (Heissen) nach einander ein und nennt die erfolgende Stahlluppe Schrei oder Cotta. Es kommen bei der Stahlerzeugung eine Zweimalschmelzerei bei rohschmelzigem Eisen, wie Graueisen, Spiegeleisen und Weissstrahl (Dauphinéschmiede oder Rivoisprocess, Siegener Methode) und Einmalschmelzerei für reines gaarschmelziges, luckiges oder gefeintes Eisen vor (Steyersche, Kärnthner oder Brescian- und Tyroler Rohstahlarbeit). Als Producte erfolgen von diesen Frischprocessen Herdeisen und Herdfrischstahl (sonst auch Rohstahl genannt), gaare und rohe Frischschlacken, sehr basische Zängeschlacken und Frischfeuergase, welche man zuweilen unter Bedeckung des Frischfeuers auffängt und zur Winderhitzung, zur Heizung von Dampfkesseln, zum Puddeln etc. benutzt. Einige dieser Producte haben nachstehende Zusammensetzung:

Herdeisen	C	Si	S	P	Mn
a	0,260	0,03	—	—	0,05
b	0,054	0,028	0,055	Spur	—
c	0,340	—	—	0,066	—
Herdstahl					
d	1,129	—	Spur	—	—
e	1,698	0,038	Spur Cu	0,379	—

a Bestes Danemoraeisen. *b* Schwedisches Cementstahleisen. *c* Russisches Eisen. *d* Steyerscher Edelstahl. *e* Siegener Edelstahl.

Eisenfrischschlacken	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Al_2O_3	K_2O	P_2O_3
a . . .	32,1 bis 32,4	57,3 bis 65,3	—	1,4 bis 2,4	0 bis 1,0	0,5 bis 0,8	Spur bis 3,0	0 bis 0,3	—
b . . .	10,5 bis 21,0	65,1 bis 84,8	bis 10,03	Spur bis 3,8	—	—	1,2 bis 3,5	—	—
c . . .	33,30	52,42	3,84	—	—	3,98	8,55	—	6,27
d . . .	11,54	60,02	7,28	—	—	5,08	11,15	—	4,58

a und *b* Oberharzer Roh- und Gaarschlacken. *c* und *d* Dobriver rohe und gaare Anlaufschlacken.

Die Rohschlacken (S. 1085), oft schön krystallisirt in Rectangulär-octaedern nach Fayalith oder Olivin $= Fe_2SiO_4$, werden bei grosser Unreinheit abgesetzt, sonst aber mit Eisenerzen verschmolzen, nachdem sie wohl vorher zur Entfernung leichtflüssigen phosphorreichen Eisensilicates ausgesaigert sind. Die Gaarschlacken, Gemenge von Eisensingulosicat mit Eisenoxyduloxyd, werden als gaarender Zuschlag beim Frischen selbst meist wieder verbraucht. Die Schlacken von der Herdstahlarbeit haben eine ähnliche Zusammensetzung.

b) Flammofenfrischen (Puddeln[1]). Der Flamm- oder Puddelofen (Fig. 29, 30, 31) hat nachstehende Einrichtung: *h* Herdraum für Chargen von 150 bis 250 Kg, 1,2 bis 2 m lang, mit von unten durch Luftzutritt durch die Oeffnungen *x* gekühlter Eisensohle, darauf eine muldenförmig ausgeschlagene Schicht von zähflüssigen Puddel-Gaarschlacken; *c* Herdeisen zur Begrenzung des Herdes, hohl zur Luft- oder Wassercirculation; *b* grosse und *d* kleine Feuerbrücke; *f* zum von Trägern *t* gestützten Schornstein *e* führender Fuchs zur Ableitung der Flamme; *r* Rost mit Schüröffnung *s*, vor welcher ein mittelst Hebels *m* zu bewegender Schieber; *a* Aschenfall mit Zugloch *a'*; *o* Schieber vor der Arbeitsthür, mittelst des Hebels *n* beweglich; *p* Verankerungsplatten; *l* Canal zur Abführung über die kleine Feuerbrücke getretener Schlacke. Neuerdings sind wesentliche Verbesserungen an diesen Oefen vorgenommen, welche entweder eine Ersparung an Brennmaterial, eine Ver-

[1]) Percy-Wedding c. l. 3. Abthl. S. 113. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 344. — Ansiaux u. Mason, Prakt. Handb. über d. Fabrikation d. Puddeleisens u. Puddelstahls. Leipzig 1861.

grösserung der Production, eine Arbeitserleichterung oder eine Verbesserung der Eisenqualität bezwecken, z. B. gewöhnliche Gasfeuerung oder Regenerativgas-

Fig. 29.

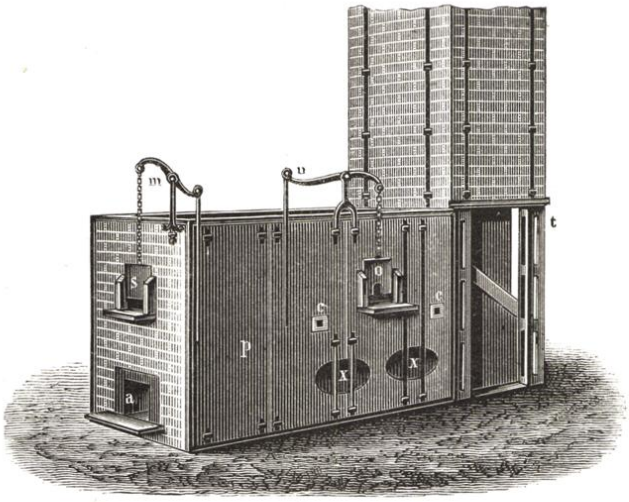


Fig. 30.

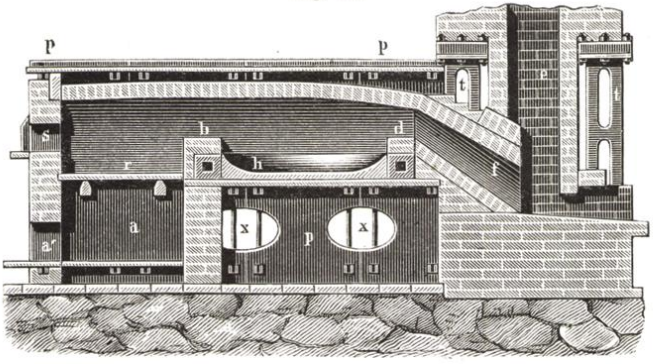
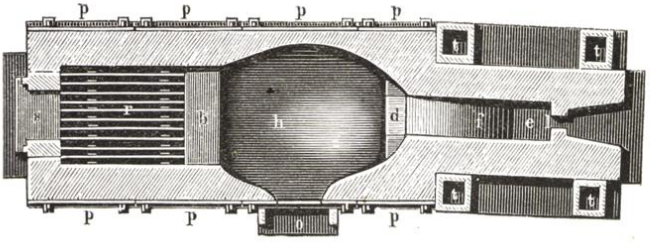


Fig. 31.



feuerung (s. Siemens-Martinprocess), in Amerika auf einigen Werken Petroleumgasfeuerung statt directer Feuerung, mechanische Rührvorrichtungen (Puddelmaschinen, mechanische Puddler), Beweglichmachen des Herdes (mechanische Puddelöfen), um die Massen ohne Handarbeit durch einander zu mengen, und zwar rotirt entweder der tellerförmige Herd um eine verticale Axe (Ofen von

Ehrenwerth) oder um eine geneigte Axe (Pernotofen), oder der Herd stellt einen horizontal gelagerten Cylinder vor (Oefen von Danks, Crampton und Sellers), welche aber hinsichtlich der Ausfütterung mit feuerfestem Material Schwierigkeiten zum Theil noch darbieten. Das ursprünglich von Cort 1784 erfundene Puddelverfahren bestand darin, dass er 200 bis 240 Kg stark gefeintes, also silicium- und kohlenstoffarmes Weisseisen auf einem Sandherd in teigartigen Zustand versetzte und die mit der Kratze vertheilte Masse unter dem Einfluss der Luft, also durch Bildung von Eisenoxyduloxyd gaarte, wobei aber stets ein sehniges weiches Eisen erfolgte (Trockenpuddeln). Rogers ersetzte dieses Verfahren durch das sicherer zu leitende Schlacken- oder fette Puddeln auf einem Schlackenherd mit eiserner Sohle, welches die Herstellung von Stahl, Feinkorneisen und sehnigem Eisen gestattet. Beim Puddeln von grauem Eisen auf Sehne kommen z. B. folgende Operationen vor: In der Feinperiode (S. 1085) Einschmelzen von 150 bis 200 Kg und mehr Roheisen mit gaarenden Zuschlägen auf der mit gaarer, sehr zähflüssiger Eisenfrischschlacke hergerichteten Sohle; Rohfrisch-, Koch- oder Rührperiode: Abkühlung der Massen zur Verdickung derselben und systematisches Durchkratzen mittelst Haken, wobei das gebildete Eisenoxyduloxyd den Kohlenstoff unter starkem Aufkochen oxydirt und ein Theil Schlacke aus der Arbeitsöffnung ausfliesst, bis sich zuletzt, das Krahlen erschwerend, aus der Schlacke hervorragende blendend weisse blumenkohlartige Stahltheilchen mit 1 bis 1,5 Proc. Kohlenstoffgehalt erheben; Gaarfrischperiode: Kräftiges Durchrütteln der Masse mit der Brechstange, Translocation der Massen von vorn nach hinten und wieder zurück (Umsetzen), bis sich eine stark schweissende Masse mit hellleuchtender Farbe zeigt; Luppenmachen: Theilung des Eisenklumpens in kleinere Stücke von 30 bis 40 Kg Gewicht, Umsetzen derselben, Zusammendrücken zu Luppen oder Bals, Bearbeiten derselben unter einem schweren Hammer (Zängen) zu prismatischen Stücken (Kolben, Masseln) oder zu Kuchen (Brammen). Zeitdauer einer Charge $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{4}$ Stunden, beim Vorglühen des Roheisens nur 1 Stunde und darunter, Verbrauch von 80 bis 125 Thln. Steinkohlen auf 100 Thle. Luppeneisen. Eisenabgang 12 bis 15 Proc. Durch Zusatz reiner Erze wird das Frischen beschleunigt und das Eisenausbringen erhöht. Bei Puddeln von Weisseisen auf Sehne fällt die erste Periode des Feinens weg; bei Puddeln auf Stahl und stahlartiges Feinkorn kommen folgende Abweichungen vor: Einschmelzen eines rohschmelzigen, kohlenstoff- und manganreichen Roheisens bei höherer Temperatur unter Zuschlag von viel Rohschlacken, welche das geschmolzene Eisen mehr bedecken und vor Luftzutritt schützen, auch weniger oxydirend wirken als Gaarschlacken, längeres Rühren, Bildung kleinerer Luppen bei rauchiger Flamme. Das Puddeleisen, mit einer grösseren Menge von Schlacken in Berührung gewesen, bleibt auch nach dem Zängen schlackenreicher als Herdeisen und die Puddelschlacken sind gewöhnlich etwas eisenreicher (selten mehr als mit 55 Proc. Eisengehalt) als Herdfrischschlacken, schwerer reducirbar, aber wie diese nutzbar.

Zur weiteren Verarbeitung meist unter Walzwerken wird das Puddeleisen in Flammöfen (Schweissöfen) mit Sandherd einer Weissglühhitze ausgesetzt, wobei die noch eingeschlossene Schlacke ausfliesst und sich Kieselsäure des Herdes mit oxydirtem Eisen vereinigt. Die dabei erfolgende, durch den geneigten Fuchs des Ofens abfliessende Schweissofenschlacke nähert sich in ihrer Zusammensetzung den Rohschlacken (Eisenoxydulsilicaten) vom Herd- und Flammofenfrischen, ist aber dichter und schwerer reducirbar.

c) Glühfrischen[1]). Seltener wird weisses Roheissen für minderen Grad des Temperns bei Luftzutritt zwischen Quarzsand in Kästen geglüht, um durch Umschmelzen zu raffinirenden Stahl zu erhalten (Tunner's Glühstahl), sowie auch sogenanntes hämmerbares Gusseisen durch Glühen von lichtgrauem Roheisen, aus reinen Erzen bei basischer Beschickung und kaltem Winde erblasen, mit sauerstoffabgebenden Substanzen (Rotheisenstein, Eisenglanz, geröstetem Braun- und Spatheisenstein, Braunstein) erzeugt. Gegenstände, welche wegen complicirter Form aus Schmiedeisen oder Stahl schwierig zu fabriciren sind, werden namentlich, wenn es sich um Herstellung derselben in grosser Zahl handelt, aus dem genannten Roheisen gegossen, in Thongefässe zwischen Eisensteinen lagenweise gepackt und kürzer oder länger geglüht, je nachdem man Stahl oder Schmiedeisen erhalten will. Die so erfolgenden Gegenstände (Nägel, Schrauben, Knöpfe, Thürbeschläge, Schlüssel, Pferdegeschirrtheile, Gewehrtheile etc.) lassen sich in der Kälte und bei nicht zu hoher Temperatur schmieden und nehmen stahlartige Politur an, aber lassen sich da nicht anwenden, wo grosse Festigkeit oder Widerstand gegen Stösse, Gleich-

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen. 1856, Nr. 16, 42, 44; 1870, Nr. 16.

artigkeit und grössere Härte verlangt wird. Sie sind fester und zäher als Gusseisen, bedeutend leichter und billiger als Eisen und Stahl und bilden ein willkommenes Mittelglied zwischen beiden. Man sieht gewöhnlich von einer Schweissung, selbst von einer Ueberschmiedung der Gegenstände ab und behandelt sie nach dem Reinigen der Oberfläche durch Abreiben, Beizen und Abdrehen mit Feile und Meissel, Bohr- und Hobelmaschine etc.

3. Cementstahldarstellung aus Schmiedeisen[1]). Gutes Schmiedeisen in 52 bis 58 mm breiten und 13 bis 20 mm dicken Stäben wird in abwechselnden Lagen mit grobem Holzkohlenpulver (Cementirpulver) in Thongefässe *C* des Cementirofens (Fig. 32 und 33) gethan, welcher nachstehende Einrichtung hat:

Fig. 32.

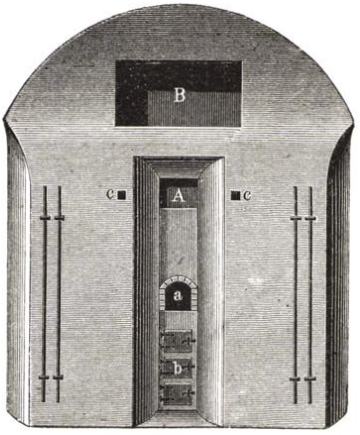
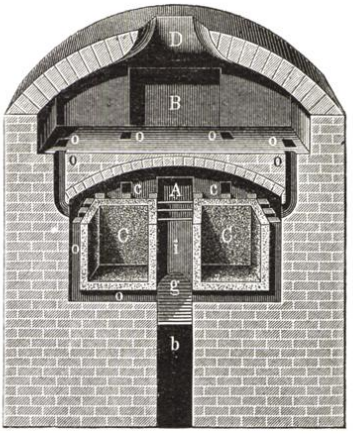


Fig. 33.



A Cementirraum; *B* Glüh- und Brennraum für die Cementirkästen von 2,5 bis 4,7 m Länge, 0,65 bis 0,95 m Breite und 0,73 bis 0,94 m Höhe, durch Züge *o* mit ersterem verbunden; *D* zur Esse gehender Fuchs; *a* Schürloch; *b* Aschenfall; *g* Rost für directe Feuerung (zuweilen wendet man Gasfeuerung an); *c* Oeffnungen zum Herausnehmen der Probestangen. Nachdem die Kästen gefüllt sind, giebt man eine Decke von Ziegelpflaster und Quarzsand, Thon etc., verschliesst die Eintrage- und Probestangenöffnungen, bringt die Kästen durch Feuerung während etwa 24 Stunden auf Kupferschmelzhitze, nimmt nach 170 bis 180 Stunden eine Probestange heraus, untersucht sie im rohen und gehärteten Zustande, holt nach 12 bis 14 Stunden eine zweite Stange, wo dann ein nicht mehr zu sehender Eisenkern und ein schuppiges Gefüge die Beendigung des Processes anzeigen (nach 5 bis 9 Tagen). Nach etwa dreitägigem Abkühlen bei geschlossenen Oeffnungen, dann nach Aufmachen derselben trägt man am sechsten Tage den Inhalt der Kästen aus, so dass 17500 Kg Einsatz an 16 bis 20 Tage Arbeitszeit erfordern. Nach Ausweis der genommenen Probestangen geht die fadige oder feinkörnige Textur des Stabeisens in eine krystallinisch-schuppige über, das specifische Gewicht nimmt ab (von 7,76 auf 7,71), die krystallinischen Blättchen werden immer kleiner und man unterbricht den Process, wenn die Stäbe bei sehr feinkörnigem Gefüge und dunkler Farbe brüchig werden und sich gleichmässig mit kleinen Blasen überzogen zeigen (daher Blasenstahl). Man kann dem Cementstahl dem Herd- und Puddelstahl gegenüber sicherer eine bestimmte Härte geben.

Zur Erklärung der Vorgänge bei der Cementstahlbildung sind verschiedene Hypothesen aufgestellt. Am wahrscheinlichsten findet die Aufnahme des Kohlenstoffs von Aussen nach Innen äusserlich theils durch directe Aufnahme von Kohlenstoff, theils durch Kohlenstoff abgebende Cyanalkalimetalldämpfe statt, welche auch durch die gelockerte Hülle immer weiteren Eingang ins Innere zu frischen Eisentheilen finden, bis diese mit Kohlenstoff in genügender Weise verbunden sind. Das Cyankalium entsteht aus dem Alkaligehalt und Kohlenstoff des Cementirpulvers unter Einwirkung des Stickstoffs der aus den Kästen nicht abzuschliessenden Luft bei einer die Kupferschmelzhitze erreichenden Temperatur. Kohlenoxyd trägt nur wenig

[1]) Percy-Wedding c. l. 3. Abthl. S. 572. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 394. — Dingl. pol. J. *216*, S. 420.

zur Kohlung bei, mehr Kohlenwasserstoff, welcher sich in geringen Mengen aus frischer Holzkohle entwickelt. Nach einiger Zeit verliert die ausgeglühte Holzkohle, wenn ihr Alkaligehalt zur Cyankaliumbildung verbraucht ist, ihre cementirende Kraft und muss durch frische ersetzt werden. Nach Boussingault geht beim Cementiren nur ein geringer Theil des Eisens ins Cementirpulver über, ausser Kohlenstoff werden sehr geringe Mengen Silicium und Phosphor aufgenommen, ein Schwefelgehalt des Eisens vermindert sich und der Mangangehalt erleidet nur geringe Veränderung. Der Cementstahl ist direct nicht zu verwenden wegen Brüchigkeit; nach sorgfältigem Sortiren nach dem Bruchansehen wird derselbe entweder durch Schweissen (Gärben) oder durch Umschmelzen in Tiegeln (Tiegelgussstahl) homogen gemacht. Die besten aus schwedischem Schmiedeisen dargestellten englischen Gussstahlsorten (Huntsmanstahl) enthalten fast nur Kohlenstoffeisen, sind fast vollständig schwefel- und phosphorfrei und führen kaum $^1/_{1000}$ Mangan und Silicium.

	Graphit	C	Si	P	S	Mn
a . . .	1,870		0,100	—	—	—
b . . .	0,102	0,627	0,030	0	0,005	0,120
c . . .	0,080	0,416	—	—	—	—

a Engl. C. *b* Sheffielder C. *c* Weicher C. von Elberfeld.

Zur Darstellung von Gussstahl*) durch Umschmelzen von Cementstahl — auch häufig von Herd-, Puddel-, Bessemer- und Glühstahl, um daraus ein homogeneres, festeres Material zu erzeugen — werden die gehärteten Stahlstangen von etwa 20 mm im Quadrat in 210 bis 260 mm lange Stücke zerschlagen, nach Bruch- und Oberflächenansehen sortirt, die sortirten Stäbe weiter in 20 bis 80 mm lange Stückchen zerschlagen (12,5 bis 15 Kg, zuweilen bis 45 Kg pro Tiegel) und mittelst eines Blechtrichters in glühende sehr feuerfeste Tiegel geschüttet, welche entweder zu zweien oder vieren in einem Kokeswindofen mit hoher Esse oder zu zwanzig in zwei Reihen in einem Siemens'schen Regenerativgasflammofen stehen. Das Schmelzen bei bedeckten Tiegeln zerfällt in drei Perioden, zuerst das Einschmelzen, welches beendigt ist, wenn man mit einer durch das Loch im Tiegel gesteckten Eisenstange nur vollständig flüssige Masse fühlt. Es hat sich dabei auf Kosten der Kieselsäure der Tiegelwände und durch mechanisch eingeschlossene Luft erzeugten Glühspan ein Eisensilicat erzeugt, in welchem sich Eisenoxydul-oxyd auflöst. Dieses wirkt oxydirend auf den Kohlenstoff des Carburets, es entsteht in der zweiten Periode in Folge von Gasentwickelung ein Aufwallen und es wird ein Theil des Gases vom Stahl absorbirt. Am Ende der zweiten Periode zeigt die in die Masse eingesenkte Eisenstange nur einen Ansatz von Schlacke, keinen Stahl; dieses Verhalten, sowie eine graugelbe, in viele kleine Stücke zerspringende Schlacke deutet auf die Gaare des Stahls, auf die vollendete zweite Periode, eine schwarze Schlacke noch auf Ungaare. Jetzt lässt man den gaaren Stahl noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde ruhig stehen, damit die absorbirten Gase entweichen, worauf man denselben in Formen giesst. Hierbei kann Luft mitgerissen und abermals Veranlassung zum Steigen, zur Erzeugung blasiger Güsse Veranlassung gegeben werden und sucht man dem durch verschiedene Mittel entgegenzuwirken (Verschluss der Gussformen, mechanische Pressung des flüssigen Stahls etc.). Die Schmelzdauer beträgt in Windöfen 3 bis 4 Stunden bei 250 bis 350 Thln. Kokes auf 100 Thle Stahl; im Regenerativofen 2 Thle. Steinkohlen oder 2,5 bis 3 Thle. Braunkohlen auf 1 Thl. Stahl. Zuweilen giebt man bei diesem Umschmelzen des Stahls Zuschläge zur Vermehrung oder Verminderung des Kohlenstoffgehaltes (Holzkohle, Spiegeleisen, Schmiedeisen), zur Verhinderung einer Oxydation (Spiegeleisen, Ferromangan), zur Verbesserung des Stahls (alkalische, namentlich cyanhaltige Zuschläge, Nickel, Wolfram etc., letztere häufig von zweifelhafter Wirkung). Durch Reduction aus den Kieselwandungen kann ein grösserer Siliciumgehalt in den Gussstahl kommen.

	C	Si	S	P	Mn	Cn	Co, Ni
a . . .	1,330	0,050	—	—	—	—	—
b . . .	0,633	0,364	0,023	0,049	0,328	Spur	—
c . . .	0,750	0,392	0,039	0,041	0,392	0,010	0,020
d . . .	0,420	0,377	0,016	0,033	0,210	0,010	Spur
e . . .	1,180	0,330	0	0,020	Spur	0,300	0,120
f . . .	0,405	0,191	0,023	0,032	0,184	0,126	0,057

a Englischer Huntsmanstahl. *b* Von Neuberg. *c* Von Kapfenberg nach Lill und Eschka. *d* Ebend. von Sturm. *e* und *f* Von Krupp'schen Kanonen nach Abel und Lill.

*) Percy-Wedding c. l. 3. Abthl. S. 606. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 407. — Ann. min. 1843 [4] *3*, p. 638 (Le Play).

Das billigste Gussmaterial für Façonguss liefert Bessemerstahl, giebt aber weniger dichte Güsse wegen grösserer Gasentwickelung beim Erstarren als Siemens-Martinstahl und Landorestahl, weil man letztere Sorten länger im Ofen zurückhalten und die absorbirten Gase entweichen lassen kann. Am verlässlichsten giebt Tiegelstahl dichte Güsse.

B. Darstellung von Flusseisen und Flussstahl. Hierunter versteht man im flüssigen Zustande gewesene, also homogene, schlackenfreie, kohlenstoffärmere (Flusseisen) und kohlenstoffreichere Verbindungen (Flussstahl), letztere härtbar, erstere nicht. Während man früher in metallurgischen Feuern nur Stahl in Fluss zu bringen vermochte und Schmiedeisen nur im teigartigen Zustande erhielt, so hat man neuerdings im Bessemer- und Siemens-Martinofen auch sehr kohlenstoffarmes Eisen zum Schmelzen gebracht. Derartigen Erzeugnissen gab man anfangs auch den Namen Stahl. Da ihnen aber bei oft sehr geringem Kohlenstoffgehalt die Eigenschaft der Härtbarkeit abging, so belegte man sie zum Unterschied von Stahl mit dem Namen Homogeneisen, wofür jetzt der bezeichnendere Ausdruck Flusseisen an die Stelle getreten ist.

Als Rohmaterialien für die Darstellung dieser Producte dienen: Roheisen, welchem entweder durch oxydirendes Schmelzen (Bessemern), durch Schmelzen mit sauerstoffabgebenden Substanzen (Stahl von Réaumur, Uchatius, Obouchow, von Siemens mittelst des Landoreprocesses) oder durch Schmiedeisen (Siemens-Martinprocess) Kohlenstoff entzogen wird, oder Stabeisen, welches man mit Kohle zusammenschmilzt (Wootz- oder Dammaststahl, Stahl von Mushet, Clouet u. A.). Als Schmelzapparate dienen Tiegelöfen, Flammöfen mit festem und rotirendem Herde und Bessemeröfen.

1. Flusseisen oder Flussstahl durch Entkohlung von Roheisen. Hierher gehören folgende Methoden:

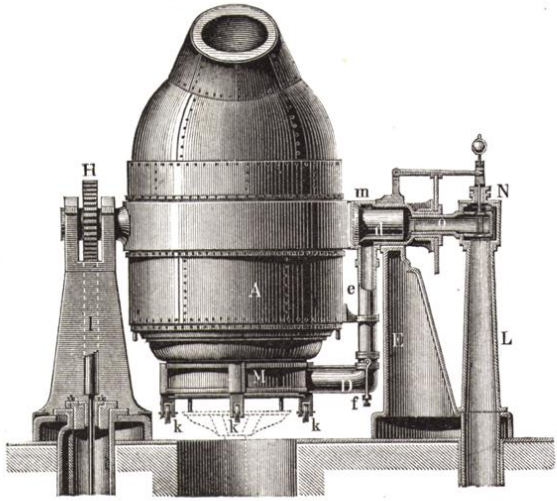
a) Einblasen von Luft in flüssiges Roheisen oder Bessemerprocess*). Derselbe besteht darin, flüssiges Roheisen direct aus dem Hohofen oder nach dem Umschmelzen aus dem Cupolofen seltener in einen feststehenden, mit seitlichen Düsen versehenen Ofen (schwedischer Ofen), als in ein an Zapfen bewegliches eisernes, mit feuerfestem Thon ausgeschlagenes Gefäss (Birne, Retorte, Converter) zu leiten und von unten durch eine grosse Anzahl enger Düsen sehr stark gepresste Gebläseluft in das flüssige Metall zu leiten. Als solches wird vorzugsweise ein möglichst schwefel- und namentlich phosphorarmes kohlenstoffreiches, etwa 2 bis 3 Proc. Silicium enthaltendes graues Roheisen (Bessemerroheisen, S. 1068) angewendet. Am besten benutzt man gaares graues Holzkohlen- oder Kokesroheisen mit 3 bis 4 Kohlenstoff, 1,5 bis 2,5 Silicium, bis 0,09 Schwefel, bis 0,05 Phosphor und bis höchstens 0,24 Kupfer.

Die Bessemerbirne hat nachstehende Einrichtung (Fig. 34 a. f. S.): *A* Frischbirne oder Converter aus Eisenblech, am oberen Ende sich verengernd zu einem Halse, bei 5000 bis 6000 Kg Fassungsraum, im mittleren Theil 1,5 bis 1,8 m weit und 0,8 bis 1 m hoch, am Boden des 0,6 bis 0,8 m hohen Bodenkessels 0,7 bis 0,1 m weit und an der Mündung des 1,8 m hohen Halses 0,26 bis 0,4 m weit, oberer conischer Theil 0,7 m hoch und am Halse 0,6 m weit. Die Birne ist innen etwa 0,3 m stark, mit sehr feuerfestem Material (thonarmem Sand oder Ganister, Bauxit, seltener Magnesit und Eisenoxyd) ausgestampft. Die Birne ist an zwei horizontalen Zapfen aufgehängt und um diese mittelst eines Zahnrades *H* drehbar, in welches die von dem Kolben einer hydraulischen Presse bewegte Zahnstange *l* eingreift. An den Boden der Retorte, der sich als sogenanntes Kessel- oder Bodenstück vom Mittelstück abnehmen lässt, wird mittelst hydraulischen Kolbens *k* ein Windkasten *M* angedrückt, aus welchem der Wind mit 80 bis 140 cm Quecksilberpressung durch gewöhnlich 7 Formen, jede mit 7 Düsencanälen von 1 cm Durchmesser in die Birne gelangt. Bei grösseren Birnen hat man bis 13 Formen mit je 12 bis 13 Löchern von 1,3 cm Weite. Die Gebläseluft tritt aus der Windleitungsröhre *L* durch die Röhre *o* in einen Hohlraum um den Zapfen *d* herum, steigt in der Röhre *e* nieder und tritt

*) Boman, Das Bessemern in Schweden, deutsch von Tunner, 1864, S. 12. — v. Hingenau, Das Bessemern in Oesterreich. Wien 1865. — Tunner's Berichte über den Stand des Bessemerns in Schweden und England (Oesterr. Jahrb. d. Bergacademien, *9*, *10* und *12*). — Wedding, Das Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika. 1877, S. 55. — Kupelwieser, Das Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika. 1877, S. 131. — Tunner's Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, 1877. — Percy-Wedding c. l. 3. Abthl. S. 333. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 358.

durch das Rohr *D* in den Windkasten. Die den Zapfen *d* umgebende Hülse *n* ist auf dem Ständer *E* gelagert und durch eine Stopfbüchse mit der Röhre *o* in völlig schliessender Verbindung.

Fig. 34.



Man arbeitet seltener so, dass man den Entkohlungsprocess nur so weit fortsetzt, bis eben Stahl erfolgt, wenn man solchen überall statt Schmiedeisens erhalten will (schwedisches Verfahren für die reinsten schwefel-, phosphor- und siliciumärmeren Roheisensorten mit einem grösseren Mangangehalt), als nach englischem Verfahren so, dass bei minder reinen siliciumreicheren Sorten zur Erzielung eines guten Products der Oxydationsprocess nicht bloss bis zur Entfernung alles Kohlenstoffs, sondern noch weiter getrieben ist, so dass das erzeugte Product (überblasenes Eisen, krystallinisch oder krystallisirt und sehr brüchig) Sauerstoff aufgenommen hat. Durch Zusatz von mehr oder weniger Spiegeleisen oder Ferromangan (S. 1066) zu dem flüssigen Product (Rückkohlung) hat man es dann in der Gewalt, mehr oder weniger Kohlenstoff einzuführen, somit Flusseisen oder Flussstahl von verschiedenen Härtegraden zu erzeugen, während gleichzeitig der Mangangehalt des Zusatzes den Sauerstoff aus dem überblasenen Eisen nimmt und damit den Grund zur Brüchigkeit entfernt. Gleichzeitig geht etwas Mangan in das Bessemermetall und mildert den schädlichen Einfluss eines etwaigen Silicium- oder Schwefelgehaltes (S. 1066). Nach letzterem Verfahren arbeitet man in folgender Weise: Man lässt das flüssige Roheisen (gewöhnlich 5000 bis 8000 Kg) durch eine Rinne in den Hals der geneigten Birne einfliessen und kippt diese wieder auf bei gleichzeitiger automatischer Anlassung des Windes. Es oxydirt sich dann zunächst unter Entwickelung einer sehr hohen Temperatur Silicium neben Mangan und Eisen. Die Temperatur ist so hoch, dass das Metallbad während der ganzen Chargendauer flüssig bleibt, weshalb man absichtlich ein siliciumreiches Roheisen verwendet, da das Silicium beim Verbrennen höhere Temperaturen giebt als Mangan und Eisen, namentlich aber höher als Kohlenstoff. Während der Oxydation des Siliciums in dieser ersten Periode (Fein- oder Schlackenbildungsperiode) geht der Graphit in amorphen Kohlenstoff über und es entsteht eine sehr saure, der Phosphorabscheidung ungünstige Schlacke mit 45 bis 52 Proc. Kieselsäure, indem letztere auch aus dem Ofenfutter aufgenommen wird. Diese Periode ist beendigt, wenn sich an der Halsmündung eine kleine gespitzte Flamme von orangegelber Farbe mit einigen blauen Streifen und weissem Saum bei geringer Leuchtkraft zeigt. Nimmt man mit einem Spiess durch rasches Eintauchen desselben durch die Mündung der gekippten Birne und Ablöschen in Wasser eine Probe (Spiessprobe), so zeigen sich die anhaftende Schlacke zusammenhängend (roh) und die Stahlkügelchen hart und kantenrissig beim Aushämmern. In der nun folgenden zweiten Periode (Rohfrisch-, Koch-, Eruptions- oder Stahlbildungsperiode) findet eine energische Oxydation des Eisens statt, die Schlacke nimmt nämlich Eisenoxyduloxyd reichlich auf und dieses wirkt auf den Kohlenstoff des gefeinten Roheisens unter

heftigem Aufkochen des Bades durch Kohlenoxydgasbildung ein. Es charakterisirt sich diese Periode durch lebhaften Auswurf von Schlacken und Eisentheilchen aus dem Halse, helle, dichte, stark leuchtende, stossweise austretende, unruhig flackernde Flamme, mit Eisenfunken, Sternchen und Eisenkugeln untermischt. Sobald das Metallbad wieder ruhig geworden, beginnt die Gaarfrischperiode, durch weitere Oxydation verschwindet aller Kohlenstoff und das Eisen nimmt zuletzt Sauerstoff auf, die Flamme erhält reichliche Funken von verbrennendem Eisen und hört schliesslich ganz auf. Spiessproben zeigen, wenn noch keine Oxydation des Eisens eingetreten ist, eine emailartige, fast glasige, gelbliche bis lichtbraune und theegrüne, poröse, netzartig unzusammenhängende Schlacke und die Metallkörnchen lassen sich gut ausplatten, ohne rissig zu werden. Man neigt nun bei abgestelltem Wind die Birne, lässt in einem Cupol- oder Flammofen umgeschmolzenes Spiegeleisen nach Erforderniss einfliessen (Rückkohlen), richtet die Birne wieder auf, bläst noch 2 bis 3 Secunden oder gar nicht und giesst den Stahl, nachdem man denselben 5 bis 10 Minuten behufs Entweichens absorbirter Gase (S. 1084) hat abkühlen lassen, in eine mittelst hydraulischen Krahns zu bewegende Giesspfanne aus, welche man über die im Halbkreis aufgestellten Formen führt und letztere durch Oeffnen eines Zapfloches im Boden der Pfanne füllt. Der Process dauert je nach der Beschaffenheit des Roheisens, der Chargengrösse etc. 5 bis 50, Durchschnitt 20 bis 25 Min. und liefert bei bedeutender Brennstoffersparniss gegen andere Frischprocesse sehr grosse Productionen (auf amerikanischen Hütten z. B. 40600 bis 50700 Kg in 12 Stunden). Weisses siliciumarmes Roheisen lässt sich bislang nicht für den Process benützen, weil wegen fehlenden Siliciums nicht die erforderliche Anfangshitze erreicht wird und wegen sofortiger Oxydation des gebundenen Kohlenstoffs der Process so rasch verläuft, dass schädliche Bestandtheile nicht abgeschieden werden können. Es erfolgen wegen der mangelnden Hitze dickflüssige, schlackehaltige, brüchige Producte. Bei einem geringen Phosphorgehalt ist das Product noch brauchbar, wenn es wenig Kohlenstoff enthält (S. 1083).

Die chemischen Veränderungen des Roheisens in den verschiedenen Stadien des Bessemerns zeigt nachstehende Zusammenstellung von Kupelwieser:

Eisen	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Graphit	3,180	—	—	—	—
Chem. gebund. Kohlenstoff	0,750	2,465	0,909	0,087	0,234
Silicium	1,960	0,443	0,112	0,028	0,033
Phosphor	0,040	0,040	0,045	0,045	0,044
Schwefel	0,018	Spur	Spur	Spur	Spur
Mangan	3,460	1,645	0,429	0,113	0,139
Kupfer	0,085	0,091	0,095	0,120	0,105
Eisen	90,507	95,316	98,370	99,607	99,445
Schlacken	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Kieselsäure	40,95	46,78	51,75	46,75	47,25
Thonerde	8,70	4,65	2,98	2,80	3,45
Eisenoxydul	0,60	6,78	5,50	16,86	15,43
Manganoxydul	2,18	37,00	37,90	32,23	31,89
Kalkerde	30,36	2,98	1,76	1,19	1,23
Magnesia	16,32	1,53	0,45	0,52	0,61
Kali	0,18	Spur	Spur	Spur	Spur
Natron	0,14	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefel	0,34	0,04	Spur	Spur	Spur
Phosphor	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01

a Neuberger graues Roheisen (3517 Kg grosse Charge) und Hohofenschlacke. *b* Nach der ersten Periode von 28 Min., 29 Düsen von 8 mm Durchmesser und 108 cm Pressung. *c* Nach der zweiten Periode von 7 Min., Pressung 97 bis 102 cm. *d* Nach der dritten Periode von 3 Min. bei 108 cm Pressung. *e* Fertiges Product (3058 Kg) nach dem Eintragen von 168 Kg Spiegeleisen. Nach Jordan lassen sich im Bessemerofen die höchsten Temperaturen bis zu 2500° um deswillen erreichen, weil das verbrennende Silicium ein nicht flüchtiges Verbrennungsproduct und Kohlenoxydgas giebt, welches letztere bei hohen Temperaturen weniger leicht dissociirt (sich unter Wärmebindung zerlegt) als Kohlensäure.

In Nordamerika, wo der Bessemerprocess in maschineller Beziehung besonders durch Holley's Verdienst ausgebildet ist, hat das zu Schienen bestimmte Bessemereisen in der Regel 0,3 Proc. Kohlenstoff, zuweilen bis 0,38 Proc., der Phosphorgehalt beträgt 0,08 bis 0,13, Durchschnitt 0,1 Proc. und der Schwefelgehalt 0,07 bis 0,12 Proc., Durchschnitt 0,1 Proc.

b) Schmelzen von Roheisen mit oxydischen Substanzen (Eisenerze, fein zertheiltes, geglühtes Roheisen, Natronsalpeter, Braunstein etc.). Dieses Verfahren, schon 1722 von Réaumur angedeutet, ist von Chalut und Clouet, Hassenfratz, Stirling und Uchatius (1858) weiter ausgebildet und kann in Tiegeln und im Flammofen ausgeführt werden.

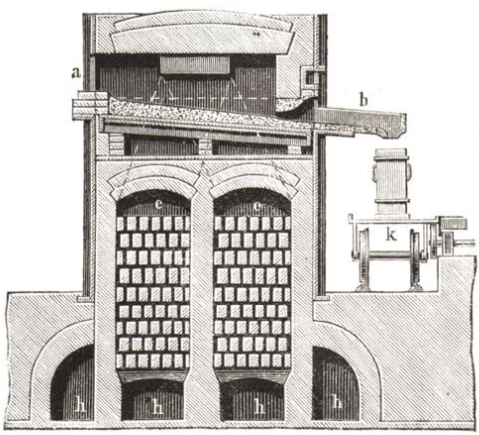
α) Tiegelschmelzen [1]). Uchatius schmilzt für harten Stahl 100 granulirtes Weisseisen mit 25 Spatheisenstein und 1,5 Braunstein, für weichen Stahl 100 Roheisen mit 25 Spatheisenstein, 1,5 Braunstein und 20 Schmiedeisen in Graphittiegeln von 0,4 m Höhe und 0,16 m Weite bei 14 bis 15 Kg Fassungsraum im Windofen mit Kokes während $1\frac{3}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden. Obouchow sticht reines weisses Holzkohlenroheisen aus dem Cupolofen in weissglühende Tiegel auf Magnet- und Titaneisenstein, Eisen- und Stahlabfälle und Thon ab und rührt noch Salpeter und arsenige Säure ein. Heaton stampft auf der Sohle eines Schachtofens Natronsalpeter (S. 1083) auf, bedeckt die Masse mit einer durchlöcherten Gusseisenplatte, sticht darauf flüssiges Roheisen ab und behandelt das erfolgende Halbproduct noch im Puddelofen. Auch Wasserdampf und Kohlensäure sind als Oxydationsmittel in Vorschlag gebracht.

Die Tiegelschmelzerei giebt zwar das sicherste Product, erfordert aber bei beschränkter Production viel Brennmaterial, auch werden die Tiegel rasch schadhaft, welche Uebelstände man bei dem folgenden Processe vermeiden will.

β) Flammofenschmelzen (Siemens' Erzprocess, Landoreprocess [2]). Dasselbe, von Martin herrührend, ist von Siemens auf seinem Werke zu Landore in England seit 8 Jahren mit Erfolg durchgeführt und nicht mit dem Siemens'schen Processe der directen Darstellung von Eisen aus Erzen (S. 1085) und dem Siemens-Martinprocess (S. 1097) zu verwechseln, bei welch letzterem Roh- und Schmiedeisen zusammengeschmolzen werden. Häufig tritt eine Combination dieser Processe in der Art ein, dass man beim Landoreprocess noch Abfälle von Eisen und beim Siemens-Martinprocess Eisenerze zusetzt.

Die Siemens'schen Flammöfen mit Regenerativgasfeuerung haben nachstehende Einrichtung (Fig. 35 u. 36): Der Herd wird auf einer mit Thonbrei überzogenen Eisenunterlage mit sehr feuerfestem Sand muldenförmig ausgeschlagen mit Neigung nach der einen Breitseite zu dem mit einer Rinne *b* communicirenden Stichloche hin. Unterhalb des Herdes liegen zwei Paar mit feuerfesten Steinen in Lücken ausgesetzte Regeneratoren *c*, durch verticale Canäle mit dem Herde und mit Luft- und Gaszuführungscanälen *h* in Verbindung, denen bei passender Stellung zweier Wechselventile *m* und *n*, von denen nur *m* sichtbar und stellbar durch die Handgriffe *p q*, Luft und Gas bald von der einen, bald von der anderen Seite zugeführt werden kann. Die Regulirung der Gasmengen geschieht durch Tellerventile bei *e*. Bei beginnendem Betrieb ziehen durch den einen noch kalten Regenerator Generatorgase und Luft, steigen, wie in Fig. 36 an Pfeilen ersichtlich, in gesonderten Canälen empor, vereinigen sich vor und über der Feuerbrücke, geben beim Entzünden Flamme und diese zieht, nachdem sie den Herd erwärmt hat, am entgegengesetzten Ende vom Eintritt durch zwei Canäle in je einen der beiden anderen Regeneratoren nach abwärts, wobei deren Steininhalt stark erhitzt wird. Aendert man nach einiger Zeit (etwa alle $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) die Stellung der Wechselventile *m* und *n*, so durchziehen Gase und Luft jetzt die erhitzten Regeneratoren links, geben beim Entzünden über der Feuerbrücke links eine weit grössere Hitze

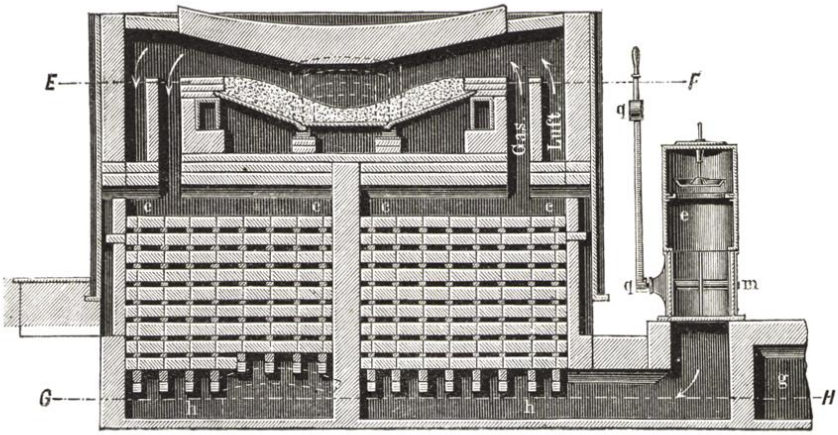
Fig. 35.



[1]) Kerl, Eisenhüttenk. S. 391. — [2]) Tunner, Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika 1877. — Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1877, S. 113.

als anfangs in kaltem Zustande und erhitzen dann, nachdem sie den Herd passirt haben, die noch kalten Regeneratoren rechts. Sind dieselben hinreichend erhitzt,

Fig. 36.



so stellt man die Wechselklappen wieder um und so fort. Zu Landore hat man Oefen für 6 bis 12 Tons à 1016 Kg Einsatz. Der Process wird daselbst in der Weise ausgeführt, dass man durch die Arbeitsöffnung *a* Bessemerroheisen und Abfalleisen (etwa die Hälfte von ersterem) kalt einsetzt, eine Charge von 8 Tons in etwa 4 bis 5 Stunden einschmilzt, Moktaerz (verwitterter Magneteisenstein mit 60 bis 62 Proc. Eisen) kalt mit der Schaufel zu verschiedenen Malen (jedesmal etwa 50 Kg) einwirft, worauf alsdann eine lebhafte Gasentwickelung erfolgt, nach derem Aufhören neues Erz hinzugethan wird, so dass innerhalb 4 bis 5 Stunden etwa $^1/_6$ des Chargengewichtes Erz verbraucht, zuletzt auch wohl etwas Kalkstein zur Ausscheidung von Eisen aus der Schlacke hinzugefügt ist. Nach dem Aussehen kleiner wiederholt genommener Schöpfproben nach dem Aufhören des Kochens beurtheilt man den Verlauf des Processes, fügt je nach Bedürfniss Erz oder Kalkstein noch nach und beendigt denselben, wenn das im Bruche körnige Eisen beim Brechen sich zähe zeigt und die etwa 18 Proc. Eisen enthaltende Schlacke oberflächlich dunkel, im Bruche dicht und etwas lichter erscheint. Je nach der dem Product zu gebenden Kohlenstoffmenge fügt man jetzt eine entsprechende Quantität vorgewärmtes Spiegeleisen oder Ferromangan in derselben Absicht wie beim Bessemern (S. 1093) zu, z. B. zur Erzielung eines weichen Productes mit 0,2 Proc. Kohlenstoff, $^5/_7$ Proc. Ferromangan mit 50 Proc. Mangan, wo dann im fertigen Product an 0,3 Proc. Mangan bleiben, welches den Rothbruch vermindert. Man sticht alsdann das Carburet in eine auf einem Wagenstell *k* ruhende Gusspfanne und aus dieser in die Formen ab; sobald sich Schlacke zeigt, entfernt man die Gusspfanne und lässt sie in eine Grube laufen. Bei 8 bis 10 Stunden Chargendauer reducirt man etwa die Hälfte vom Erz und producirt wöchentlich bei kleinen Oefen 60 000 bis 70 000 Kg, bei grösseren 90 000 bis 100 000 Kg Flussmetall.

c) Schmelzen von Roheisen mit Schmiedeisen (Siemens-Martin-Process, Open-Hearth-Process[1]). Dieses Verfahren zur Stahlerzeugung ist zu verschiedenen Zeiten empfohlen und versucht (von Réaumur, Hassenfratz, Heath, Obersteiner, Martin, Sudre), allein immer wieder unterbrochen, weil entweder der allerdings ein dichteres Material gebende Tiegelguss zu theuer kam oder es an der zum Schmelzen grösserer Menge Stahl im Flammofen erforderlichen Hitze fehlte. Ein praktischer Erfolg wurde erst 1865 erzielt, als Martin in Sireuil den Flammofen mit der von Gruner vorher empfohlenen Siemens'schen Regenerativfeuerung versah, in der in Fig. 35 und Fig. 36 angegebenen Weise. Je nach der Beschaffenheit der Rohmaterialien erfolgt ein Product von verschiedener Güte, das beste nur bei schwefel- und phosphorfreien Rohmaterialien. Ein ausgezeichnetes Product dafür ist der Eisenschwamm von der directen Erzreduction (S. 1085). Im Vergleich zum Bessemern

[1]) Percy-Wedding c. l. 3. Abthl. S. 534. — Kerl, Eisenhüttenk. S. 401.

verdankt der Siemens-Martinprocess seine rasche Verbreitung nicht einer billigeren Production oder einer grösseren Sicherheit der Ausführung, sondern hauptsächlich der dabei möglichen grösseren Auswahl unter den zu verwendenden Materialien und demgemässer Herstellung von gewünschter besonderer Qualität; dann gestattet derselbe auch viel rascher einen öconomischen Betrieb bei geringeren Anlagekosten und kleinerer Production. Der Martinstahl lässt sich besser als Bessemerstahl zu Façonguss verwenden, weil er dichtere Güsse giebt, indem man ihn länger im Flammofen halten und die absorbirten Gase daraus entweichen lassen kann. Der Landoreprocess (S. 1096) erfordert mehr Brennmaterial als der Siemens-Martinprocess (resp. 15 und 14 Thle. Steinkohlen auf 1 Thl. Ingots), Arbeitslohn und Production sind nahe gleich und die Qualität beider Producte hängt hauptsächlich mit von der Reinheit der Erze und des Zusatzeisens ab. Martin nimmt für harten, kaum schmiedbaren Stahl 100 Schmiedeisen und 110 bis 120 Roheisen, für Werkzeugstahl 100 : 80 bis 90, für weichen Stahl 100 : 70 bis 75. Der Process wird meist in der Weise ausgeführt, dass man Roheisen (150 bis 1200 Kg) im Flammofenherd einschmilzt, dann zur hellen Rothgluth vorgewärmte Stahl- und Eisenabfälle (*scraps*) in einzelnen Parthien (anfangs etwa 50, dann 10 bis 20 Kg) unter Umrühren mit Krücken oder Holzstangen der Art einträgt, dass eine neue Parthie folgt, wenn die vorhergehende sich bei Untersuchung mit dem Rührhaken als aufgelöst zeigt, hierauf kleine im Wasser zu kühlende Schöpfproben nach jedem Schlackenabzuge nimmt und nach deren Zähigkeit im rohen und gehärteten Zustand und dem Bruchansehen die Qualität des Carburetes bestimmt, die Entkohlung etwas weit, wohl bis zur Sauerstoffaufnahme, treibt, Spiegeleisen oder Ferromangan zusetzt (S. 1094) und dann absticht. Man erzeugt auf diese Weise häufig ein Product mit nur 0,04 bis 0,08 Proc. Kohlenstoff für die Darstellung sehr weicher Bleche. Man hat Oefen für 1000 bis 12000 Kg Einsatz, wendet jedoch meist nur 1500 bis 6500 Kg an. Operationsdauer 6 bis 7 Stunden.

Flusseisen	C	Si	S	P	Mn	Cu	Co, Ni
a	0,400	0,010	0,040	0,050	0,400	0,020	—
b	0,450	0,020	0,040	0,050	0,450	0,020	—
c	0,687	0,046	0,008	0,036	0,404	0,119	—
d	0,303	0,010	0,006	0,045	0,290	0,075	0,030
e	0,165	0,023	0,013	0,062	0,044	0,076	—
f	0,160	0,174	0,003	0,153	0,144	—	—
g	0,120	0,052	—	0,272	—	—	—
h	0,170	0,020	0,052	0,013	—	—	—
i	0,110	Spur	0,041	0,011	0,35	—	—

a u. *b* Von Dowlais, Ingot und Schiene daraus. *c* bis *e* Von Neuberg zu Rails, Tyres und Sensen. *f* u. *g* Von New-Jersey. *h* u. *i* Von Crewewerken, Kesselblech von vorzüglicher Güte.

Schlacke	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO
a	64,33	8,66	21,89	2,74	3,00

a Von Firminy.

Man erzeugt dem Flammofenstahl gegenüber auch noch Tiegelgussstahl nach dieser Methode für Façonguss zur Erzielung dichter und härterer Güsse, so z. B. in der Fabrik der Steel Casting Co., in Pittsburg aus $^1/_3$ Puddeleisen, $^2/_3$ Stahlabfällen und Holzkohlenpulver in Tiegeln im Siemensofen. Für grössere und weichere Güsse verwendet man meist Siemens-Martinstahl.

2. Flusseisen und Flussstahl durch Kohlung von Schmiedeisen. Durch Zusammenschmelzen von Schmiedeisen und Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen lassen sich Carburete mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt herstellen, deren Qualität hauptsächlich von der Reinheit der Ingredienzien abhängt. Es wird auf diese Weise der Damast- oder Wootzstahl in Indien dargestellt, welcher die Eigenschaft hat, bei grosser Elasticität im gehärteten Zustande durch Aetzen mit Säuren eigenthümliche adern- oder wellenförmige Zeichnungen (Damast) anzunehmen. Durch Rennarbeit in kleinen Schachtöfen aus sehr reinen Erzen erzeugtes Eisen wird in kleine Stücke zerschlagen. Diese bringt man in kleinen Thontiegeln mit Holz von *Cassia auriculata* und zwei grossen glatten Windenblättern zusammen, lutirt die Deckel auf den Tiegeln und erhitzt an 20 solcher Tiegel gemeinschaftlich in einem Gebläseofen mehrere Stunden so lange, bis in Folge einer oberflächlichen Kohlung der Stahl zu schmelzen beginnt, während der innere kohlenstoffärmere Theil nur teigartig wird. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, das Product (Wootz), ein inniges Gemenge von Eisen mit kohlenstoffreicheren Theilen aderartig durchzogen, an der Luft ausgeglüht, in Schweiss-

hitze gebracht und ausgeschmiedet, wo sich dann beim Aetzen mit Säuren die eisenhaltigen Parthien leichter lösen als die stahlartigen, wodurch der Damast entsteht. Zu dessen Erzeugung hat man auch die Anwesenheit geringer Mengen von Ni, Co, Mn, Wo, Al, Cu, As etc. für nothwendig gehalten; viele Arten ächten Stahls enthalten aber nichts davon.

Wootz	Geb. C.	Graphit	Si	Mn	Ni	Wo	Al	S	P	As
a . .	1,281		—	0,248	0,079	0,052	—	—	—	—
b . .	1,125		—	—	0,140	Spur	—	—	—	—
c . .	1,089		—	0,070	0,070	0,100	—	—	—	—
d . .	1,336	0,312	0,043	—	—	—	—	—	—	—
e . .	0,867		0,136	—	—	—	—	0,002	0,009	—
f . .	1,333	0,312	0,045	—	—	—	—	0,181	—	0,037

a W. aus Constantinopel. *b* W. aus Aleppo. *c* Ausgeschmiedeter orient. Damaststahl. *d* Indischer W. *e* W. nach Rammelsberg. *f* Indischer W. nach Boussingault.

Unächter oder künstlicher Damaststahl, durch Zusammenschweissen von Stahl- und Schmiedeisendraht, Winden, Drehen, Durchhämmern und wiederholtes Schweissen dargestellt, kommt dem ächten an Schönheit nicht gleich. *B. K.*

Eisen, kohlenstoffhaltendes. Untersuchung desselben. Die chemische Untersuchung des kohlenstoffhaltenden Eisens (Roheisen, Stahl und Stabeisen) ist insofern von der grössten Wichtigkeit, als uns dieselbe Aufschluss giebt über die bei der Darstellung und Umwandlung des Eisens stattfindenden Processe, nicht minder über die einzuhaltenden Bedingungen, welche solche Veränderungen erheischen, wonach dann schliesslich sich die Fabrikationsmethoden für die einzelnen Eisensorten ergeben. Jedes Eisen enthält Kohlenstoff, theils im chemisch gebundenen Zustande, theils frei als Graphit und als solcher beim Lösen des Eisens in Säuren vollständig zurückbleibend. Ausser dem Kohlenstoff findet sich noch in dem Eisen: Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsen, Stickstoff, wohl stets Mangan und nicht selten in geringen Mengen Blei, Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, sowie die Metalle der Alkalien und Erden.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs. Die beste einfachste und wohl jezt am meisten angewandte Methode, den Gesammtkohlenstoff zu bestimmen, beruht darauf, das durch Feilen, Bohren oder Pulvern zerkleinerte Eisen mit Kupferoxyd gemischt im trocknen Sauerstoffstrome zu verbrennen und die gebildete Kohlensäure ganz wie bei der Elementaranalyse im Kaliapparate oder einem Natronkalkrohre aufzufangen und zu wägen.

Regnault[1]) verbrennt das Eisen auf gleiche Weise mit Hülfe eines Gemenges von chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali. Nach Mulder[2]) giebt diese Methode zu wenig Kohlenstoff; derselbe verbrennt das Eisen mit Kupferoxyd, nachdem er es vorher mit Bimsstein gemengt hat.

Bromeis[3]) wendet zu demselben Zwecke ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und geschmolzenem chlorsaurem Kali, oder ein solches von gleichen Theilen Bleiglätte und saurem chromsauren Kali an.

Rogers[4]) und später Brunner[5]) lösen das Eisen in einem siedenden Gemische von saurem chromsauren Kali und concentrirter Schwefelsäure auf, und fangen die getrocknete Kohlensäure in einem Kaliapparat auf.

Aus dieser Methode ist die wesentlich verbesserte und sehr gute Resultate gebende Methode von Ullgren[6]) hervorgegangen. Nach derselben wird das zerkleinerte Eisen mit Kupfervitriollösung übergossen, nach vollendeter Zersetzung die entstandene Eisenchlorürlösung entfernt und der wesentlich aus Kupfer und sämmtlichem Kohlenstoff bestehende Rückstand in einem Kolben mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure verbrannt und die gebildete Kohlensäure auf bekannte Weise bestimmt. Elliot[7]) schlägt denselben Weg ein, löst aber, bevor er den Kohlenstoff durch Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, das Kupfer durch eine kochende Lösung von Kupferchlorid auf.

An Stelle des Kupfervitriols sind schon viel früher zu dem gleichen Zwecke andere Metallsalze benutzt worden. Berzelius wandte dazu einen Kuchen von

---

Eisen, kohlenstoffhaltendes, Untersuchung: [1]) Ann. ch. phys. [2] *70*, p. 107; Ann. Ch. Pharm. *30*, S. 552. — [2]) Scheik Onderz III. Deel, 1 Stuk, p. 1; Chem. Centr. 1861, p. 46. — [3]) Ann. Ch. Pharm. *43*, S. 245. — [4]) Sill. Am. J. [2] *4*, p. 110; Jahresber. d. Chem. 1857—1858, p. 333. — [5]) Pogg. Ann. *95*, p. 379; Pharm. Centr. 1855, p. 627. — [6]) Ann. Ch. Pharm. *124*, p. 59, 70; Chem. Centr. 1862, S. 950. — [7]) Dingl. pol. J. *195*,

geschmolzenem Chlorsilber an, mit dem er das Eisen zusammenbrachte, entweder in Wasser oder einer sehr verdünnten Chlornatriumlösung. Gurlt[8]) benutzt frisch gefälltes Chlorsilber nebst einer concentrirten Salmiaklösung, doch braucht das Eisen 10 bis 14 Tage ehe es gelöst ist. Statt dieser zeitraubenden Methode wandte später Berzelius[9]) Kupferchloridlösung bei 40^0 bis 50^0 an und führte das abgeschiedene Kupfer durch Digestion mit frischem Kupferchlorid und Salzsäure in Lösung über, worauf die zurückbleibende Kohle auf einem bei 120^0 bis 130^0 getrockneten Asbestfilter abfiltrirt, getrocknet und durch Verbrennen aus dem Verlust bestimmt wurde. Sicherer ist es, und dieses gilt auch für die folgenden Methoden, den Kohlenstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff in Kohlensäure überzuführen und diese wie bei der organischen Analyse zu bestimmen. Nach Fuchs kann statt des Kupferchlorids, Eisenchlorid genommen werden.

Winkler[10]) wendet zu gleichem Zwecke Natriumgoldchlorid an.

Boussingault[11]) digerirt das Eisenpulver mit Quecksilberchloridlösung, filtrirt, trocknet und treibt das gebildete Quecksilberchlorür im Wasserstoffstrom ab. Der Kohlenstoff bleibt zurück und wird wie bekannt bestimmt. Man kann auch nach Boussingault das Eisen mit trocknem Quecksilberchlorid in einer Röhre erhitzen, wodurch Eisenchlorür verflüchtigt wird und der Kohlenstoff zurückbleibt.

Berthier[12]) breitet das Eisen auf einer flachen Schale aus und lässt es mit Wasser befeuchtet rosten. Nachher wird das Eisenoxyd durch Salzsäure gelöst und die zurückbleibende Kohle abfiltrirt und bestimmt.

Nach Berzelius[13]) kann das Eisen durch sehr verdünnte reine von Salzsäure und salpetriger Säure freie Salpetersäure ohne Verlust an Kohlenstoff gelöst werden.

Statt das an andere Metalle gebundene Chlor zu benutzen, kann das Eisen nach Berzelius in einem sauerstofffreien trocknen Chlorstrome direct erhitzt werden, wobei der Kohlenstoff zurückbleit[14]). An Stelle des Chlors hat Berzelius später das Jod und nach ihm Berthier[15]) das Brom zu demselben Zwecke angewendet. Auch Morfitt und Booth[16]) bedienen sich des Jods zum Abscheiden des Kohlenstoffs. Bei diesem Verfahren wird das Eisen mit Wasser übergossen und hierauf das Jod oder Brom zugesetzt, worauf nach erfolgter Lösung der rückbleibende Kohlenstoff abfiltrirt und bestimmt wird.

S. 91; Wagner's Jahresber. 1870, S. 9. — [8]) Pol. Centralbl. 1856, S. 378. — [9]) Pogg. Ann. *46*, S. 42. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. *4*, 1867, S. 23; Wagn. Jahresber. 1867, S. 19. — [11]) Ann. ch. phys. *19*, p. 78; Dingl. pol. J. *197*, S. 25; Wagn. Jahresber. 1870, S. 7. — [12]) Ann. min. [3] *3*, p. 209. — [13]) Pogg. Ann. *27*, S. 121. — [14]) Siehe auch Wöhler, Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 401. — [15]) Ann. min. [3] 1833, *3*, p. 209 u. 215. — [16]) Chem. Gaz. 1853, Nr. 263, p. 358; J. pr. Chem. *61*, S. 30. — [17]) Compt. rend. *51*, p. 938; Dingl. pol. J. *149*, S. 121. — [18]) Pogg. Ann. *114*, S. 507. — [19]) Zeitschr. anal. Chem. 1865, *4*, S. 157; Dingl. pol. J. *179*, S. 297; Wagn. Jahresber. 1866, S. 15. — [20]) Zeitschr. anal. Chem. 1864, S. 336. — [21]) Ebend. 1865, S. 78. — [22]) Ebend. 1865, S. 69. — [23]) Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1863, S. 373; Dingl. pol. J. *170*, S. 350; Wagn. Jahresber. 1863 [20]. — [24]) Dingl. pol. J. *197*, S. 501; Chem. News 1870, Nr. 552, p. 295; Wagn. Jahresber. 1870, S. 11. — [25]) Wagn. Jahresber. 1875, S. 10. — [26]) S. auch Gruner, über Eggertz' Methode, Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1869, S. 447; Dingl. pol. J. *195*, S. 136; Wagn. Jahresber. 1870, S. 9; Desgl. Herrmann, Dingl. pol. J. *199*, S. 212; Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1871, S. 95; Wagn. Jahresber. 1871, S. 3. — [27]) Ann. ch. phys. *22*, p. 457; Dingl. pol. J. *203*, p. 209; Wagn. Jahresber. 1872, S. 7. — [28]) Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 280. — [29]) Zeitschr. anal. Chem. 1873, *13*, S. 37; Wagn. Jahresber. 1874, S. 9. — [30]) Dingl. pol. J. *196*, S. 466; Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1870, S. 231; Wagn. Jahresber. 1870, S. 12. — [31]) Dingl. pol. J. *199*, S. 390; Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1871, S. 232. — [32]) Dingl. pol. J. *210*, S. 184; Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1874, Nr. 2, S. 23; Wagn. Jahresber. 1874, S. 9. — [33]) Eggertz, J. pr. Chem. *79*, S. 496; Dingl. pol. J. *157*, S. 283. — [34]) Dt. chem. Ges. 1871, S. 11; Dingl. pol. J. *199*, S. 220; Wagn. Jahresber. 1871, S. 12. — [35]) J. pr. Chem. *91*, S. 409. — [36]) J. pr. Chem. *49*, S. 351. — [37]) Compt. rend. *52*, p. 321, 415, 626, 998, 1162. — [38]) Compt. rend. *52*, p. 1195; Dingl. pol. J. *161*, S. 360. — [39]) Berl. Acad. Ber. 1862, S. 692. — [40]) Pogg. Ann. *125*, S. 37. — [41]) Compt. rend. *52*, p. 1008, 1249; *53*, p. 5; Dingl. pol. J. *161*, S. 362, 365. — [42]) Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1867, S. 187; Wagn. Jahresber. 1867, S. 12. — [43]) Dingl. pol. J. *197*, S. 328; Wagn. Jahresber. 1870, S. 13. — [44]) Dingl. pol. J, *211*, S. 133. — [45]) Dingl. pol. J. *221*, S. 486. — [46]) Siehe auch E. Riley, Vanadin im Roheisen, Chem. Soc. J. [2] *2*, p. 21; Bull. soc. chim. [2] *2*, p. 289 u. A. Ferreil, Ueber Nachweisung kleiner Mengen Chrom im Roheisen, Bull. soc. chim. [2] *3*, p. 30; Chem. News *11*, p. 136; Zeitschr. anal. Chem. *4*, S. 440. — [47]) S. auch E. Riley, Chem. Soc. J. [2] *1*, p. 391; Chem. News *8*, p. 233; Chem. Centr. 1864, S. 230.

v. Kobell bringt das Eisen mit Braunstein und starker Salzsäure zusammen und glaubt auf diese Weise den Kohlenstoff vollständig abscheiden zu können.

Deville[17]) erhitzt das Eisen im Chlorwasserstoffstrom, wobei Eisenchlorür verflüchtigt wird und der Kohlenstoff zurückbleibt, mit dem dann auf bekannte Weise weiter verfahren wird.

Nach Weil[18]) wird durch einen schwachen galvanischen Strom der Kohlenstoff aus dem in Stücken anzuwendenden Eisen abgeschieden, wenn dasselbe als positive Elektrode in sehr verdünnte Salzsäure mit Hülfe eines Platindrahtes eingetaucht wird. Später hat Weil[19]) als Lösungsmittel eine Mischung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure vorgeschlagen.

Nach L. Riemann[20]) und Schnitzler[21]) giebt die Methode von Weil keine genauen, sondern zu niedrige Resultate.

Bestimmung des Graphits oder mechanisch eingemengten Kohlenstoffs. Der Graphit bleibt zurück, wenn das Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst wird, gemengt mit Kieselsäure, Eisen, geringen Mengen gebunden gewesener Kohle, flüssigen Kohlenwasserstoffen etc., während der grösste Theil des gebundenen Kohlenstoffs als Kohlenwasserstoffe entweicht. Der ungelöste Kohlenstoff wird auf einem Asbestfilter gesammelt, mit kochendem Wasser, dann mit Kalilauge und schliesslich mit Alkohol und Aether ausgewaschen, um die humusartig ausgeschiedene Kohle zu entfernen, worauf in dem getrockneten Rückstande der Kohlenstoff bestimmt wird. Bromeis unterlässt die Reinigung des Rückstandes ganz, während Morfitt und Booth dazu sich der Kalilauge allein bedienen.

Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs. Bei allen denjenigen Methoden der Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs, wo derselbe als solcher im freien Zustande zurückbleibt, kann der Antheil an gebundenem Kohlenstoff durch Kalilauge in Lösung gebracht werden. Wird die Lösung durch Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, dann ausgelaugt und filtrirt, so bleibt der Kohlenstoff nebst wenig Kieselsäure zurück und kann auf bekannte Weise bestimmt werden.

Geht beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure der gebundene Kohlenstoff vollständig als Kohlenwasserstoff fort, so kann man ihn nach Fresenius[22]) auf die Weise bestimmen, dass man sämmtliches entwickelte Gas mit hinreichend Luft vermischt über glühendes Kupferoxyd leitet und den Kohlenstoff in Kohlensäure überführt.

Nach Eggertz[23]) wird der gebundene Kohlenstoff, besonders im Stahl, auf colorimetrischem Wege bestimmt. Die Methode beruht darauf, dass das Eisen sich bei 80° in chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht mit um so dunkler Farbe löst, je reicher dasselbe an gebundenem Kohlenstoff ist. Die erhaltene Lösung wird nachher in einer Bürette so weit mit Wasser verdünnt, bis die Farbe derselben genau derjenigen einer Normallösung entspricht, welche auf gleiche Weise aus einem Gussstahl von genau bekanntem Kohlenstoffgehalt dargestellt wird. Der leichten Veränderlichkeit dieser Lösung wegen bedient sich Eggertz einer aus gebranntem Zucker und verdünntem Alkohol bereiteten Normalflüssigkeit. J. Bluydet-Britton[24]) benutzt mehrere Lösungen von durch Caffee gefärbtem Alkohol, welche verschiedenen Kohlenstoffgehalten entsprechen. — Valentin benutzt dazu eine durch das Sonnenlicht zersetzte Lösung von Indigblauschwefelsäure und Morel[25]) ein durch Silberoxyd braun gefärbtes Glas, welches noch mit Carmin bestrichen ist[26]).

Gewöhnlich wird der gebundene Kohlenstoff nicht direct bestimmt, sondern ergiebt sich aus der Gewichtsdifferenz zwischen dem Gesammtkohlenstoff und dem Graphit.

Bestimmung des Siliciums. Man löst das Eisen in Salzsäure oder Königswasser, dampft zur Trockne, löst unter Zusatz von Salzsäure das Eisenchlorid und filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure und den Graphit ab. Nach dem Trocknen und Glühen wird der Rückstand mit kohlensaurem Alkali geschmolzen und die Kieselerde ganz wie bei der Analyse der Silicate bestimmt. Morfitt und Booth bringen die Kieselsäure durch Behandeln mit Kalilauge in Lösung und scheiden sie aus derselben durch Salzsäure ab. — Auf gleiche Weise kann das Silicium aus dem beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoffstrom zurückbleibenden Eisenoxyd bestimmt werden und ebenso in dem beim Auflösen des Eisens durch Chlorsilber, Kupferchlorid etc. bleibenden Rückstande, nachdem der Kohlenstoff vorher durch Verbrennen bestimmt wurde.

Caron glüht das Eisen in einem Gemenge von Luft und Salzsäuregas, wobei Kieselsäure gemengt mit geringen Mengen Titansäure, Thonerde, Kalk etc., sofern das Eisen solche enthält, zurückbleibt. Boussingault[27]) glüht das Eisen zuerst

im Sauerstoffstrom und hiernach im Salzsäuregas und wägt die zurückbleibende Kieselsäure.

Bestimmung des Schwefels. Das Eisen in Salpetersäure oder Königswasser zu lösen und die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure durch Chlorbarium zu fällen giebt keine genauen Resultate.

Meineke[28]) löst deshalb das Eisen in Kupferchlorid, filtrirt und oxydirt den Rückstand mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure, worauf alles unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne gebracht, wieder in Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt wird. Gintel schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Aetzkali und verfährt auf gleiche Weise.

Am besten ist es den Schwefel durch verdünnte Salzsäure als Schwefelwasserstoff aus dem Eisen zu entwickeln und diesen in eine bestimmbare chemische Verbindung überzuführen.

Nach der einfachen und sehr genauen Methode von Landolt wird das entwickelte Gas durch eine mit Glasperlen gefüllte Röhre geleitet, welche ersteren mit salzsäurehaltigem Bromwasser benetzt sind. In demselben wird nach Beendigung der Zersetzung die Schwefelsäure direct durch Chlorbarium gefällt.

Fresenius[29]), welcher das Eisen im Wasserstoffstrom löst, leitet das Gas durch eine alkalische Bleilösung, schmilzt das erhaltene Schwefelblei mit Salpeter und Soda, löst in Wasser, entfernt durch Kohlensäure etwa in Lösung gegangenes Blei, filtrirt und fällt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Chlorbarium. Berzelius wendet auf gleiche Weise ammoniakalische Silberlösung, Rose eine solche von Kupferchlorid oder von essigsaurem Bleioxyd, die noch mit Essigsäure versetzt ist, an. Beide bestimmen ohne Weiteres das Schwefelmetall.

Hamilton[30]) leitet das Gas in Kalilauge, oxydirt mit Chlor und fällt mit Chlorbarium.

Elliot[31]) leitet das Gas ebenfalls in Natron oder Kalilauge und titrirt mit einer bekannten Jodlösung.

Koppmeyer[32]) leitet das Gas in eine bekannte Jodlösung und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron zurück.

Bestimmung des Phosphors. Man löst das Eisen in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, befeuchtet wieder mit Salpetersäure und filtrirt das Unlösliche ab. In dem Filtrat wird mit Molybdänsäurelösung die Phosphorsäure gefällt[33]). Statt dessen kann auch die trockne Masse geglüht und alsdann mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden, worauf nach Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure und Abscheiden der Kieselsäure die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt wird.

Man kann auch die Lösung des Eisens mit schwefligsaurem Natron oder schwefliger Säure reduciren und nach Zusatz von etwas Eisenchlorid (Otto) oder von Chlor oder Bromwasser mit kohlensaurem Natron neutralisiren und mit essigsaurem Natron kochen, wodurch phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, welches dann wie vorhin angegeben bestimmt wird.

Kesseler[34]) löst das Eisen in Salpetersäure, verdampft, glüht und löst wieder in Salzsäure, reducirt dann mit Schwefelwasserstoff und fällt mit Ferrocyankalium. In einem Theile des Filtrats wird die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Gegenwart des Stickstoffs im Eisen ist zuerst von Schafhäutl[35]) behauptet worden und ebenso haben Marchand[36]), Fremy[37]) und Bouis[38]) solchen im Eisen gefunden.

Rammelsberg[39]) hat nachgewiesen, dass die höchst geringen Mengen Stickstoff, welche im Eisen gefunden und gewöhnlich in der Form von Ammoniak bestimmt werden, von Aussen hinzukommen und dem Eisen nicht angehören. Desgleichen hat Stahlschmidt[40]) nachgewiesen, dass das Stickstoffeisen bei höherer Temperatur sich vollständig zersetzt und gänzlich stickstofffrei wird, ein Beweis, dass der Stickstoff nicht als Verbindung mit dem Eisen in diesem selbst vorkommen kann. Möglich ist es immerhin, dass der Stickstoff als Silicium oder Titanverbindungen in dem Eisen enthalten sein kann.

Reines Stickstoffeisen in Salzsäure gelöst, hinterlässt sämmtlichen Stickstoff als Chlorammonium und ebenso verwandelt sich die ganze Menge Stickstoff in Ammoniak, wenn das Stickstoffeisen im Wasserstoffgas geglüht wird (Stahlschmidt). Beide Wege sind von Boussingault, Fremy und Rinmann zum Bestimmen des Stickstoffs im Eisen angewendet worden.

Boussingault[41]) und Ullgren erhitzen ausserdem noch das Eisen, der Erstere in Zinnoberdampf, der Letztere den in Salzsäure unlöslichen Theil mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd gemischt, und bestimmen das frei gewordene

Stickstoffgas dem Volumen nach. Schafhäutl erhitzt das Eisen mit Aetzkalk und Baryt und bestimmt das freiwerdende Ammoniak.

Bestimmung des Arseniks, Antimons, Kupfers und Bleies. Man löst das Eisen in Königswasser auf, filtrirt und schmilzt den unlöslichen kohligen Rückstand, der noch Arsenik enthalten kann, mit Soda und Salpeter, löst darauf in Wasser und setzt das Filtrat der ersten Lösung zu. Nachdem dieselbe durch Abdampfen von der freien Säure möglichst befreit ist, wird sie mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natron reducirt und hierauf mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die abfiltrirten Schwefelmetalle werden mit Schwefelnatrium digerirt, wodurch Schwefelarsen und Schwefelantimon in Lösung gehen, während die anderen Schwefelmetalle zurückbleiben. Durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure werden Schwefelarsen und Schwefelantimon abgeschieden, in Königswasser gelöst und nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak die Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt. In dem mit Salzsäure versetzten Filtrat wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelantimon oder als antimonsaures Antimonoxyd bestimmt. Schwefelkupfer und Schwefelblei werden nach bekannten Methoden getrennt.

Man kann auch die Arsensäure gleich der Phosphorsäure als arsensaures Eisenoxyd fällen und durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelammonium das Arsen in Lösung überführen und dann wie vorhin angegeben verfahren.

Bestimmung des Mangans. Aus der Eisenlösung wird durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak oder durch kohlensaures und essigsaures Natron das Eisenoxyd abgeschieden und das Mangan entweder durch Schwefelammonium oder durch kohlensaures Natron aus dem Filtrat gefällt. Eggertz[42]) fällt aus der mit essigsaurem Natron behandelten Lösung das Mangan als Superoxyd durch Brom anstatt durch Chlor, welches von Rowan[43]) neuerdings wieder in Vorschlag gebracht ist. Man kann auch das Eisen aus der neutralen Lösung durch bernsteinsaures Ammoniak oder durch kohlensauren Baryt fällen und im Filtrat das Mangan bestimmen.

Von Brunner[44]) und Peters[45]) sind colorimetrische Bestimmungsmethoden in Vorschlag gebracht worden.

Bestimmung des Kobalts, Nickels und Zinks. Die drei Metalle werden auf gleiche Weise wie das Mangan vom Eisen getrennt.

Bestimmung des Aluminiums, Magnesiums, Calciums und der Alkalimetalle. In der das Eisen als Oxydul enthaltenen Lösung kann die Thonerde durch kohlensaures Natron gefällt werden; ingleichem kann durch Schmelzen des Eisenoxyds mit kohlensaurem Natron und Lösen in Wasser die Thonerde in Lösung gebracht und bestimmt werden. Die übrigen Metalle werden nach Entfernung des Eisens durch Ammoniak nach bekannten Methoden getrennt.

Ausser den angegebenen Körpern sind in manchen Eisensorten noch zuweilen in sehr geringen Mengen Chrom, Vanadin, Titan, Molybdän und Wolfram enthalten. Sie finden sich namentlich in dem schwarzen, beim Auflösen des Eisens in verdünnter Salzsäure bleibenden Rückstande und können darin oder unmittelbar in dem Eisen aufgesucht und nachgewiesen werden.

Zur Nachweisung des Vanadins und Chroms wird das Eisenpulver mit 12 Thln. Natronsalpeter und 1 Thl. kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelzlauge mit so viel Salpetersäure versetzt, dass sie noch schwach alkalisch reagirt und hierauf mit Chlorbarium gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelsäure zersetzt, die erhaltene Lösung mit Ammoniak gesättigt, eingedampft und hierauf mit einem Salmiakkrystall zusammengebracht, wodurch vanadinsaures Ammoniak gefällt wird, das chromsaure Salz aber gelöst bleibt. Ersteres wird mit alkoholischer Salmiaklösung gewaschen, und durch Glühen in Vanadinsäure übergeführt.

Sefström fällt die Schmelzlauge durch ein Bleisalz und kocht den mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure und Alkohol. Die erhaltene blaue Lösung von Vanadium- und Chromoxyd wird abgedampft, durch Chlor oder Salpetersäure oxydirt, mit Kali versetzt zur Trockne gebracht und geschmolzen. Aus der gelösten Schmelze wird dann durch Salmiak wie oben die Vanadinsäure gefällt. In dem durch Magnesialösung von der Arsen- und Phosphorsäure befreiten Filtrate wird durch Schwefelwasserstoff das Chrom als Oxydhydrat gefällt. Im Filtrat hiervon befindet sich das Molybdän als Schwefelmolybdän, welches durch eine Säure gefällt werden kann. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd lässt sich die Chromsäure, in der von der Vanadinsäure befreiten Flüssigkeit, nach vorherigem Zusatze von reiner Salpetersäure leicht nachweisen. Ebenso kann dieselbe in der mit Salpetersäure neutralisirten und von der Arsensäure und Phosphorsäure befreiten Schmelze durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt werden[46]).

Molybdän findet sich zuweilen in dem beim Auflösen des Eisens bleibenden kohligen Rückstande. Es wird durch Schwefelammonium neben Arsen in Lösung gebracht, aus dieser durch eine Säure gefällt und durch Glühen von dem Arsen befreit.

Wolfram findet sich ebenfalls in dem kohligen Rückstande und lässt sich durch Schmelzen desselben mit kohlensaurem Natron in Lösung bringen und in dieser nachweisen.

Titan bleibt neben Kieselsäure, Thonerde, Kalk etc. als Titansäure zurück, wenn das Eisen in einem Strome von Salzsäure und Sauerstoffgas geglüht wird. Durch Behandeln des Rückstandes mit Fluorwasserstoffsäure wird die Kieselsäure beseitigt und durch hierauf folgendes Schmelzen desselben mit kohlensaurem Natron die Titansäure in Lösung gebracht. Durch Auflösen des Eisens in Salpetersäure, Verdampfen der Lösung zur Trockne und Lösen der trocknen Masse in Salpetersäure bleibt ein Rückstand, in dem auf angegebene Weise die Titansäure nachgewiesen und bestimmt werden kann.

Das Eisen selbst wird gewöhnlich indirect bestimmt, anderenfalls nach einer der unter Eisen, Erkennung und Bestimmung angegebenen Methoden. *St.*

Eisenäther heisst die Auflösung von Eisenchlorid in Aether, die mit Alkohol versetzt die Bestuscheff'sche Nerventinctur bildet.

Eisenalaun s. schwefelsaures Eisenoxyd-Kali oder -Ammoniak.

Eisenamianth hat man die als Hüttenproduct vorkommende faserige Kieselsäure genannt.

Eisenantimonerz, Eisenantimonglanz syn. Berthierit (s. Bd. II, S. 28).

Eisenapatit syn. Zwieselit.

Eisenarsenik syn. Löllingit und Leukopyrit.

Eisenaugit syn. Grunerit und Hedenbergit.

Eisenazotür, Eisennitrür. Stickstoffeisen entsteht nicht durch Erhitzen von Eisen oder Eisenoxyd in freiem Stickstoff; bildet sich aber leicht, wenn das Metall, das Oxyd, das Chlorür oder das Chlorid in einem Strom von Ammoniakgas gelinde erhitzt wird; es wird auch durch mässiges Erhitzen von Eisenchlorür-Ammoniak $FeCl_2 . NH_3$ erhalten. Nach Stahlschmidt entspricht die Zusammensetzung der reinen Verbindung der Formel Fe_2N; nach früheren Angaben von Rogstadius Fe_3N, oder wahrscheinlicher $= Fe_5N_2$. Das Stickstoffeisen bildet ein graues Pulver oder dünne Blättchen, zuweilen eine silberweisse spröde Masse; es lässt sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, welches in die Lichtflamme gebracht mit glänzendem Licht verbrennt; für sich erhitzt giebt es Stickstoff und Eisen; im Wasserstoffstrom erhitzt bildet sich Ammoniak und reines Eisen; beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich nur langsam und theilweise; von wässeriger Säure wird es unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxydulsalz und Ammoniaksalz gelöst. Chlor, Brom und Jod wirken bei Gegenwart von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Stickstoffeisen ein; in der Wärme bildet sich hierbei Eisenoxydsalz und Ammoniaksalz unter Entwickelung von Wasserstoffgas und wahrscheinlich auch Stickgas (Stahlschmidt [1]).

Nach Silvestri [2]) überzieht Stickstoffeisen Fe_5N_2 die frischen Laven des Aetna als silberglänzender Ueberzug. *Fg.*

Eisenbaum, *Arbos martis Glauberi.* Eine dendritenartige Fällung von Eisensilicat; man erhält sie [1]), indem man in eine Lösung von Wasserglas feste Stücke von Eisenchlorür legt; das in baumartigen Verzweigungen sich ausscheidende Salz ist zuerst weiss (kieselsaures Eisenoxydul), wird aber bald durch Oxydation grünlich, und dann braun. Nach Mulder [2]) besteht der Niederschlag aus Kalisilicat mit basischem Eisenoxydcarbonat. *Fg.*

Eisenbeizen. Als solche dienen theils Eisenoxydulsalz, besonders Eisenoxydsalze, schwefelsaures (Eisenalaun) und salpetersaures, besonders essigsaures Eisenoxyd. Bei den Eisenbeizen ist es hauptsächlich Eisenoxydhydrat, welches sich mit der Faser und mit dem Farbstoff verbindet, und die Anwendung der Salze beruht

---

Eisenazotür: [1]) Regnault, Cours de chim. Paris 1851, *3*, p. 47; Rogstadius, J. pr. Chem. *86*, S. 307; Stahlschmidt, Pogg. Ann. *125*, S. 37. — [2]) Gaz. ch. it. *5*, p. 301; Städel, Jahresber. 1875, S. 74.

Eisenbaum: [1]) Böttger, J. pr. Chem. *10*, S. 60. — [2]) Ebend. *22*, S. 4.

darauf, dass Eisenoxydulsalz sich an der Luft in basisches Oxydsalz verwandelt, und dass dieses wie auch die angewandten Oxydsalze, besonders das Acetat des Oxyds leicht besonders beim Erwärmen in unlösliches basisches Salz und freie Säure zerfällt (s. d. Art. Beize und Färberei). *Fg.*

Eisenbitterkalk, Eisenbitterspath ist eisenhaltiger Dolomit.

Eisenblau, faseriges syn. Krokydolith.

Eisenblau, Eisenblauerde, Eisenblauspath s. Vivianit.

Eisenblausäure s. Ferrocyanwasserstoff.

Eisenblüthe s. Aragonit (Bd. I, S. 724).

Eisenblumen, *Flores martis* s. Eisenchlorid (S. 1107).

Eisenbranderz syn. Pitticit.

Eisenbraunkalk, Eisenbraunspath ist eisenhaltiger Dolomit.

Eisenbromide. Es sind die dem Oxydul und dem Oxyd entsprechenden Bromide bekannt.

Eisenbromür $FeBr_2$ bildet sich bei Einwirkung von Bromdampf auf schwach glühenden Eisendraht, sowie beim Erhitzen von Eisenfeile mit Bromammonium. Das Bromür bildet gelbe blätterig krystallinische Massen oder Schuppen; es ist ziemlich schwer schmelzbar und bei Abschluss von Luft sublimirbar; bei Zutritt von Luft erhitzt sublimirt Eisenbromid, und es bleibt Eisenoxyd zurück. Eisenbromür löst sich leicht in Wasser; beim Verdampfen dieser Lösung oder einer Lösung von Eisendraht in wässerigem Brom krystallisirt das Salz $FeBr_2 + 6\,H_2O$ in blassgrünen rhombischen Krystallen.

Eisenbromid Fe_2Br_6 wird durch Glühen von Eisen oder Eisenbromür in überschüssigem Bromdampf in dunkelrothen Krystallen und durch Abdampfen der wässerigen Lösung von Eisenoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure als braunrothe Masse erhalten. Das Salz zerfliesst leicht an der Luft, die Lösung ist gelbbraun, dunkler als die des Chlorids; das Salz ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Das trockne Eisenbromid schmilzt leicht, bei Abschluss der Luft erhitzt sublimirt es zum Theil unzersetzt, ein Theil zerfällt in Eisenbromür und Brom. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung entweicht Bromwasserstoff, und es bleibt Bromid gemengt mit Oxybromid zurück.

Eisenoxybromid, basisches Eisenbromid bildet sich beim Verdampfen der wässerigen Lösung von Eisenbromid an der Luft, sowie beim Versetzen dieser Lösung mit wenig Alkali, und auch beim Lösen von Eisenoxydhydrat [1]) in wässerigem Eisenbromid, oder beim Digeriren von Bromwasserstoffsäure mit gallertartigem Eisenoxydhydrat; 1 At. Bromid Fe_2Br_6 löst bei längerer Digestion bis zu 14 At. Fe_2O_3.

Beim Verdunsten einer Lösung von Eisenbromid (1 Thl.) und Bromammonium bilden sich hellrothe Nadeln eines Doppelsalzes.

Bei Einwirkung von in wasserfreiem Aether gelöstem Brom auf Eisen bildet sich Bromeisen und Aether [2]), der sich in Wasser mit gelber Farbe löst und in der Hitze zersetzt wird. *Fg.*

Eisencarbolat *) wird im Handel ein als Entwickler bei Photographien gebrauchtes Eisenpräparat genannt; nach Schnauss eine Lösung von Eisenvitriol mit Carbolsäure versetzt; nach Kaiser 25 Eisenvitriol, 1000 Wasser, 1 Carbolsäure.

Eisencarburete s. Eisen, kohlenstoffhaltendes (S. 1060 und S. 1067).

Eisenchloride sind hauptsächlich zwei bekannt, die dem Oxydul und dem Oxyd entsprechend zusammengesetzt sind; ob ein dem Oxydoxydul entsprechendes Chlorid existirt, ist zweifelhaft.

Eisenchlorür, Einfach-Chloreisen $FeCl_2$. Nach Laurence Smith [1]) findet dieses Chlorür sich als trockne grüne Masse in einzelnen Meteoreisen. Es bildet sich bei Einwirkung von Salzsäure oder Salmiak auf Eisen. Eisenchlorür wird durch Erhitzen von überschüssigem Eisen in Chlorgas erhalten, doch bildet sich hierbei auch immer etwas Chlorid. Besser ist es sublimirtes Eisenchlorid [2]) in

---

[1]) Béchamp, Ann. ch. phys. [3] *57*, p. 313; Ordway, Sill. Am. J. [2] *26*, p. 197. — [2]) Nickles, Compt. rend. *52*, p. 869. — *) Chem. Centr. 1875, S. 72.

Eisenchloride: [1]) Sill. Am. J. [2] *19*, p. 153; [3], *7*, p. 391; J. pr. Chem. *66*, S. 421. — [2]) Wöhler, Ann. Ch. Pharm. Suppl. *4*, S. 255. — [3]) Wöhler u. Liebig, Pogg. Ann.

einem Strom von trocknem Wasserstoffgas zu reduciren, oder über glühende Eisenfeile einen Strom von trocknem Chlorwasserstoff [3]) zu leiten; es bilden sich kleine weisse Würfel von Chlorür, die beim stärkeren Erhitzen sublimiren. Oder man erhitzt ein trocknes Gemenge von Eisenfeile mit Salmiak (etwa gleiche Theile) oder von eingedampftem Eisenchlorür mit Salmiak [4]) bei abgehaltener Luft z. B. in einem Arzneiglase mit enger Oeffnung, das man in einem Tiegel mit Sand umgeben bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Eisenchlorür bildet weisse Schuppen oder Blättchen, nach Senarmont sechsseitige Tafeln von 2,528 specif. Gew.; sie schmelzen bei Rothglühhitze und sublimiren bei Abschluss der Luft hinreichend erhitzt unverändert; bei Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas erhitzt, bildet sich Eisenperchlorid Fe_2Cl_6 und Eisenoxyd Fe_2O_3. Rothglühend mit Wasserdampf in Berührung bildet es Salzsäure, Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd. In Ammoniakgas geglüht bildet es Stickstoffeisen (s. S. 1104). Durch Phosphorwasserstoff wird es zersetzt, es bildet Salzsäure und Phosphoreisen. Ein Gemenge von Chlorür und Kohle wird in der Glühhitze durch Zinkdampf reducirt [5]), wobei metallisches Eisen krystallinisch in Dendriten, zuweilen in Tetraedern von 7,84 specif. Gewicht erhalten wird.

Eisenchlorür zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an und bildet wasserhaltendes Salz. Dieses wird auch durch Auflösen von Eisen in wässeriger Salzsäure erhalten; die Lösung wird mit überschüssigem Eisen erhitzt, bei Abschluss der Luft abgedampft und siedend in ein mit concentrirter Salzsäure befeuchtetes Gefäss filtrirt; aus der schwach bläulichen Flüssigkeit scheidet sich das Salz: $FeCl_2 + 4H_2O$ in bläulichen durchsichtigen monoklinen Krystallen aus, die rasch zwischen Papier abgepresst und dann bei etwa 30^0 getrocknet werden. Das Salz ist an der Luft zerfliesslich, es löst sich in 0,68 Thln. Wasser und ist auch in Weingeist und Aether löslich (nach Jahn ist es in Aether nicht löslich).

Das wasserhaltende Salz verwittert im Vacuum über Schwefelsäure, beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser; beim Erhitzen an der Luft verliert das Salz 2 Atome Wasser, beim stärkeren Erhitzen wird es wasserfrei.

Wasserhaltendes Chlorür $FeCl_2 + 2H_2O$ scheidet sich aus der Lösung von Eisenperchlorid in Aether nach der Reduction am Licht in feinen grünen Krystallen aus [6]).

Die Krystalle des wasserhaltenden Eisenchlorürs werden an der Luft bald grün durch Aufnahme von Sauerstoff, später werden sie braun durch Bildung von Oxychlorid oder von Oxydhydrat; beim Erhitzen an der Luft zersetzen sie sich unter Bildung von Oxyd und Chlorid.

Die Lösung von Eisenchlorür absorbirt rasch Sauerstoff und wirkt reducirend; sie absorbirt Stickoxydgas und färbt sich dabei dunkel grünbraun wie die Oxydulsalze; auch das trockne Chlorür, besonders leicht aber seine Lösung in absolutem Alkohol absorbirt Stickoxydgas.

Trocknes Eisenchlorür absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur leicht Ammoniakgas und bildet ein weisses Pulver [7]) $FeCl_2 + 6NH_3$; beim vorsichtigen Erhitzen bis zum Schmelzen entweicht der grösste Theil des Ammoniaks und es bleibt eine

---

21, S. 582. — [4]) Geuther u. Fornberg, Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 273. — [5]) Poumarede, Compt. rend. *29*, p. 520. — [6]) Jonas, Arch. Pharm. *37*, S. 36. — [7]) Bogstadius, J. pr. Chem. *86*, S. 310. — [8]) Lefort, J. de pharm. [4] *10*, p. 85; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 267. — [9]) Deville u. Troost, Compt. rend. *45*, p. 821. — [10]) H. Rose, Pogg. Ann. *24*, S. 302. — [11]) Cronander, Dt. chem. Ges. 1873, S. 1466. — [12]) Weber, J. pr. Chem. *89*, S. 152. — [13]) Franz, J. pr. Chem. [2] *5*, S. 283. — [14]) Schult, Forh. skand. Naturf. 1868, p. 452. — [15]) Arch. Pharm. [2] *58*, S. 159. — [16]) Mohr, Ann. Ch. Pharm. *29*, S. 173. — [17]) J. pr. Chem. *18*, S. 479. — [18]) Sill. Am. J. [2] *40*, p. 329. — [19]) Krecke, J. pr. Chem. [2] *3*, S. 286; Tichborne, Chem. News *24*, p. 123, 199, 209, 230; *25*, p. 133; Jahresber. d. Chem. 1870, S. 114; 1871, S. 28; Al. Müller, Ebend. 1873, S. 40. — [20]) Debray, Compt. rend. *68*, p. 913; Jahresber. 1869, S. 264. — [21]) Senarmont, Compt. rend. *32*, p. 762. — [22]) Fresenius, Anal. Ztschr. *6*, S. 92. — [23]) Skey, Chem. Centralbl. 1871, S. 374. — [24]) Mohr, Ann. Ch. Pharm. *105*, S. 53. — [25]) Schoras, Dt. chem. Ges. 1870, S. 11. — [26]) Compt. rend. *52*, p. 94. — [27]) Brunner, Jahresber. d. Chem. 1864, S. 125. — [28]) Klein, Ann. Ch. Pharm. *74*, S. 87. — [29]) Weber, J. pr. Chem. *76*, S. 410. — [30]) J. pr. Chem. *18*, S. 484. — [31]) Ebend. *71*, S. 164. — [32]) Kremers, Ebend. *55*, S. 191. — [33]) Wöhler u. Ahrens, Ann. Ch. Pharm. *144*, S. 250. — [34]) Philipps, Phil. Mag. *8*, p. 406; Arch. Pharm. *39*, S. 39; Ordway, Sill. Am. J. [2] *26*, p. 197; *40*, p. 329; J. pr. Chem. *76*, S. 19; Jahresber. d. Chem. 1865, S. 262; Bechamp, Ann. ch. phys. [3] *56*, p. 306; *57*, p. 296; Pettenkofer, Rep. Pharm. [2] *41*, S. 289; Jeannel, Compt. rend. *66*, p. 799; Chem. Centralbl. 1869, S. 118; Wittstein, Rep. Pharm. [2] *36*, S. 30.

krystallinische Masse $3\,FeCl_2 + 2\,NH_3$, welche beim stärkeren Erhitzen im Ammoniakgasstrom Stickstoffeisen zurücklässt (s. S. 1104). Eine Verbindung von Eisenchlorür mit Chlorammonium bildet sich beim Kochen von Eisenfeile mit Salmiaklösung, sowie beim Mischen der Lösungen von Eisenchlorür und Salmiak. Ein Kalidoppelsalz $2KCl.FeCl_2 + 2H_2O$ bildet blaugrüne monokline Krystalle.

Eine Auflösung von Eisenchlorür in Wasser ist officinell als *Liq. ferri chlorati*, früher *L. f. mur. oxydulati* (von 1,226 bis 1,230 specif. Gew., in 100 Thln. Lösung 10 Thle. Eisen oder 23,4 wasserfreies Eisenchlorür enthaltend); eine solche in Weingeist war als *Tinct. ferri mur. oxydul.* officinell; diese Lösungen müssen vor Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie sich sonst leicht oxydiren; die am Licht entfärbte Lösung von Eisenchlorid in Aether und Weingeist enthält Eisenchlorür (s. unter Eisenchlorid S. 1109).

Eisenchlorürchlorid. Die dem Oxyduloxyd Fe_3O_4 entsprechende Verbindung Fe_3Cl_8 bildet sich beim Auflösen von schwarzem Eisenoxyduloxydhydrat in concentrirter Salzsäure; die nach starkem Abkühlen citrongelbe Lösung giebt über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet gelbe Krystalle $Fe_3Cl_8 + 18\,H_2O$; sie zerfliessen an der Luft, verlieren bei 50° Wasser; an der Luft erhitzt zersetzen sie sich schon bei 90° unter Absorption von Sauerstoff und Verlust von Salzsäure [8]).

Eisenchlorid, Eisenperchlorid, Eisensesquichlorid, Eisensublimat, Eisenblumen Fe_2Cl_6. Das wasserfreie Chlorid findet sich zuweilen am Krater von Vulcanen, es bildet sich beim Erhitzen von Eisen oder Eisenchlorür und hinreichend Chlorgas, bei Zersetzung von Eisenchlorür unter Einwirkung von Sauerstoff (s. S. 1106), sowie bei Umsetzung von Eisenoxyd mittelst Salzsäure. Eine Stahlfeder oder Eisendraht mittelst Feuerschwamm erhitzt verbrennt in Chlorgas vollständig zu Perchlorid.

Zur Darstellung des wasserfreien Chlorids erhitzt man Eisendraht in einer Glasröhre oder Retorte in einem Strom von trocknem Chlorgas bis nahe zum Glühen; das Eisen verbrennt unter Erglühen und das Chlorid setzt sich in den kälteren Theilen des Apparates oder in der Vorlage ab. Oder man leitet Chlorgas über erhitztes Eisenchlorür, oder trocknes Chlorwasserstoffgas über lebhaft glühendes amorphes Eisenoxyd [9]). Das durch rasches Abdampfen von wässerigem Eisenchlorid erhaltene Anhydrid enthält immer etwas Oxychlorid beigemengt. Das Chlorid wird auch durch Erhitzen von calcinirtem Eisenvitriol mit Chlorcalcium oder Chlornatrium als Sublimat erhalten.

Das Eisenperchlorid bildet metallglänzende schwarze oder grünlich irisirende Blättchen, bei langsamer Verdichtung der Dämpfe zuweilen grössere im durchfallenden Licht granatrothe, im reflectirten cantharidengrüne hexagonale Tafeln [9]). Das Chlorid ist sehr zerfliesslich; es ist leicht löslich in Wasser, auch in Weingeist und Aether; es verflüchtigt sich bei höherer Temperatur vollständig; das specif. Gewicht des Dampfes ist bei 440° zu 11,39 bestimmt [9]) (162,7 auf H = 1,0). Bei der Elektrolyse giebt es Eisenchlorür und Chlor. Es absorbirt leicht Ammoniakgas [10]) zu $Fe_2Cl_6.2\,NH_3$, welche Verbindung ohne Zersetzung mit rother Farbe in Wasser löslich ist; es verbindet sich mit Phosphorchlorid [11]) zu $Fe_2Cl_6 + P_2Cl_{10}$. Trocknes Eisenperchlorid absorbirt auch die über Chlorcalcium getrockneten Dämpfe von Königswasser [12]) und bildet eine dunkel gefärbte höchst zerfliessliche Masse: $Fe_2Cl_6 + N_2O_2Cl_2$. Trocknes Eisenchlorid giebt mit Wasserdampf erhitzt wasserfreies Oxyd und Salzsäure; mit Sauerstoff erhitzt giebt es Oxyd und Chlor; in Wasserstoff erhitzt, bildet es Chlorür.

Zur Darstellung des gelösten Eisenchlorids wird Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in Salzsäure gelöst und die Lösung verdampft zum Verjagen der überschüssigen Säure. Häufig stellt man das Chlorid aus Eisen (Draht, Nägel oder Feilspäne) dar, welches man in nicht überschüssiger Salzsäure löst, die klare Lösung von Eisenchlorür wird von ungelöstem Eisen abgegossen, und dann mit Chlorgas gesättigt, bis die Lösung nicht mehr Eisenoxydulreaction (mit Ferricyankalium) zeigt. Oder man sättigt 2 Thle. Salzsäure in der Wärme mit Eisen, versetzt die klar abgegossene Lösung noch mit 1 Thl. Salzsäure, erhitzt und oxydirt dann durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure; durch Eindampfen mit Zusatz von etwas Salzsäure wird die überschüssige Salpetersäure zersetzt und abgeschieden. Geissler [15]) verdampft die Eisenchlorürlösung bis zur Dichte von 1,3 bei 17°, und setzt dann der kalten Lösung Salpetersäure zu, indem bei der so concentrirten Lösung die Oxydation durch Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Die Lösung des Eisenchlorids wird danach zur nöthigen Concentration abgedampft. Falls die Gegenwart von Chlorkalium nicht schadet, kann die saure Eisenchlorürlösung auch durch Zusatz von Kalichlorat in Chlorid übergeführt werden.

Die durch Zerfliessen des Chlorids an der Luft erhaltene concentrirte Lösung war früher als Eisenöl, *Oleum martis* oder *Liq. stypticus Lofi* officinell; eine Lösung von 1,65 specif. Gewicht etwa 66 wasserfreies Chlorid auf 34 Wasser enthaltend. Der jetzt officinelle *Liquor ferri sesquichlorati* von 1,480 bis 1,484 enthält in 100: 43,5 Anhydrid (entsprechend 15 Eisen) auf 56,5 Wasser. — Die concentrirte Lösung von Eisenchlorid ist dickflüssig ölartig dunkelbraun, beim Verdünnen wird sie dünnflüssig gelb oder fast farblos.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung ist nach Franz bei 17^0,5 bei dem Procentgehalt an wasserfreiem Chlorid [13]):

1 Proc.	= 1,0073	30 Proc.	= 1,2568	53 Proc.	= 1,5256
5 „	= 1,0365	35 „	= 1,3093	55 „	= 1,5582
10 „	= 1,0734	40 „	= 1,3622	57 „	= 1,5876
15 „	= 1,1134	45 „	= 1,4242	59 „	= 1,6170
20 „	= 1,1542	47 „	= 1,4492	60 „	= 1,6317
25 „	= 1,2052	50 „	= 1,4867		

Schult [14]) hat auch das specifische Gewicht der Lösungen von Eisenchlorid bei verschiedenen Temperaturen (4^0,8 bis 19^0,7) bestimmt; er fand bei 14^0,6 folgenden Procentgehalt an wasserfreiem Chlorid:

1,0382 = 4,65 Fe_2Cl_6	1,2107 = 22,54 Fe_2Cl_6	1,3824 = 36,95 Fe_2Cl_6
1,0918 = 10,45 „	1,2318 = 24,60 „	1,4361 = 41,00 „
1,1507 = 16,80 „	1,3339 = 33,25 „	1,5540 = 49,61 „

Die Verbindung $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ bildet sich, wenn 100 Thle. Chlorid in 63,5 Thln. Wasser gelöst werden (specif. Gew. 1,67^0 bis 25^0); die klare Flüssigkeit erstarrt bald zu einer gelben krystallinischen Masse des bezeichneten Salzes. Bleibt die hinreichend abgedampfte Lösung von Eisenchlorid stehen, so bilden sich bald darin gelbe halbkugelförmige Warzen, und allmälig erstarrt die ganze Flüssigkeit zu diesem Salze. Dasselbe Salz bildet sich auch beim Stehen von zerflossenem Eisenchlorid an der Luft unter Aufnahme von Wasser [16]). Das wasserhaltende Salz zerfliesst an der Luft, aber langsamer als das wasserfreie Chlorid.

$Fe_2Cl_6 + 5H_2O$. Das Salz bildet sich aus der zur Syrupsdicke von etwa 1,50 specif. Gewicht abgedampften und mit etwas concentrirter Salzsäure versetzten Lösung. Oder wenn man die Krystalle des Salzes mit $12H_2O$ in der Wärme schmilzt, etwas abdampfen lässt und dann nach Zusatz von concentrirter Salzsäure erkalten lässt. Oder wenn man das gelbe Salz unter einer lufthaltenden Glocke über Schwefelsäure stehen lässt; es wird dann zuerst flüssig, verliert Wasser und danach bilden sich rothgelbe Tafeln $Fe_2Cl_6 + 5H_2O$, welche bei 31^0 schmelzen und an der Luft rasch und unter Erwärmung Wasser anziehen.

Fritzsche [17]), Gobley und Mohr erhielten das Salz mit 5 Atomen H_2O (21,5 Proc.); das von Ordway [18]) und Wittstein dargestellte Salz enthielt nach ihnen 6 Atome H_2O (24,9 Proc.).

Die neutralen wässerigen Lösungen von Eisenchlorid werden beim Erwärmen zersetzt, um so leichter, je verdünnter sie sind; es bildet sich je nach der Stärke der Zersetzung Oxychlorid oder Oxyd und Salzsäure; Lösungen, welche 48 bis 32 Proc. Chlorid enthalten, werden schon bei 100^0 zersetzt; die dunkler gefärbte Lösung enthält dann Graham's lösliches Oxydhydrat und freie Salzsäure; beim Erkalten und Stehen bildet sich langsamer oder rascher wieder Eisenchlorid, wobei die Lösung wieder die frühere Farbe annimmt. — Lösungen, welche 1 Proc. oder weniger Eisenchlorid enthalten, werden leichter zersetzt, und es bildet sich auch nach dem Erkalten nicht wieder Chlorid [19]). Eine ganz verdünnte Lösung von Eisenchlorid ist fast farblos bei gewöhnlicher Temperatur; Ferrocyankalium giebt einen rein blauen Niederschlag, auf Zusatz von Chlornatrium verändert sie sich nicht. Wird die Lösung erhitzt, so färbt sie sich gelb, und enthält jetzt Oxydhydratlösung und freie Salzsäure; mit Blutlaugensalz bildet sich ein grünlichblauer Niederschlag, und auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich lösliches Oxydhydrat ab, welches beim längeren Stehen mit Kochsalzlösung auch in Wasser unlöslich wird [20]).

Wird Eisenchloridlösung im zugeschmolzenen Glasrohre auf 250^0 bis 300^0 erhitzt, so zerfällt sie in wasserfreies Oxyd und Salzsäure [21]).

Beim Verdampfen der wässerigen Lösung von Eisenchlorid entweicht etwas Salzsäure, der Rückstand enthält dann Oxychlorid oder Oxydhydrat. — Beim Erhitzen der mit Salzsäure versetzten Lösung von Eisenchlorid selbst beim wallenden Kochen verflüchtigt sich kein Eisenchlorid [22]); auch nicht bei wiederholtem Abdampfen im Wasserbade.

Gelöstes Eisenchlorid wird durch viele Körper besonders beim Erhitzen damit reducirt, so durch Eisen, Zink, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, durch Kochen

mit Bleiglanz und Kupferkies [23]), durch Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und selbst durch fein vertheiltes Platin, langsamer durch Gold und Palladium. Jodwasserstoff reducirt die verdünnten Lösungen nur unvollständig und langsam; bei einer Lösung von 1 Thl. Chlorid in 12289 Thln. Wasser fing die Reaction erst nach längerer Zeit an [24]). Organische Körper bewirken die Reduction besonders bei Einwirkung von Licht; die Lösung von Eisenchlorid in Aether-Weingeist (Bestuscheff's Nerventinctur s. Bd. II, S. 34) entfärbt sich im Licht, nicht im Dunkeln. Eine gelbe Lösung von Eisenchlorid mit Weinsäure versetzt wird im Sonnenlicht vollständig entfärbt [25]). Nach Poitevin [26]) kann die Reduction des Chlorids durch Weinsäure im Licht zu photographischen Zwecken benutzt werden.

Wasserstoffgas 48 Stunden durch Eisenchloridlösung geleitet bildet nur eine sehr geringe Menge Chlorür [27]).

Eisenchlorid verbindet sich mit Eisenoxyd in verschiedenem Verhältniss zu Oxychlorid (s. unten). Es absorbirt Ammoniakgas ohne das Ansehen zu verändern, die Verbindung $Fe_2Cl_6 + 2NH_3$ zerfliesst langsam an der Luft und giebt eine klare dunkelrothe Lösung. Beim Erhitzen der Verbindung sublimirt ein Theil unzersetzt, ein Theil giebt Eisenchlorür. Eisenchlorid verbindet sich namentlich mit verschiedenen Chloriden, mit den Alkalimetallchloriden bildet es Doppelchloride. Es verbindet sich auch mit Cyanchlorid (S. 870), mit wasserfreiem Cyanwasserstoff [28]) bildet sich eine braunrothe Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt $= Fe_2Cl_6 + 4HCN$. Mit Phosphorchlorid bildet sich $Fe_2Cl_6 + P_2Cl_{10}$, ein brauner leicht schmelzbarer schwer flüchtiger Körper [29]).

Ammonium-Eisenchlorid $Fe_2Cl_6 + 4NH_4Cl \cdot 2H_2O$ wird durch Verdampfen einer Lösung von Salmiak in überschüssigem Eisenchlorid erhalten, granatrothe Krystalle, nach Fritzsche [30]) rhombische Krystalle, die Octaedern ähnlich sind; nach L. Gmelin rectanguläre Octaeder; nach Genth [31]) Reguläroctaeder. Das Salz ist zerfliesslich und wird durch Wasser zersetzt. Als Eisensalmiak *Ammon. chloratum martiatum* wird ein Eisenchlorid haltender Salmiak bezeichnet; früher ward das officinelle Präparat, *Flores salis ammoniaci martiales*, auf trocknem Wege durch Sublimiren eines Gemenges von 1 Thl. Eisenoxyd mit 16 Thln. Salmiak erhalten; das sehr ungleichartige Sublimat theils hellgelb, theils braungelb wird zerrieben und genau gemengt. Aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid krystallisirt Salmiak beim Verdampfen in gelben oder morgenrothen durchsichtigen an der Luft feucht werdenden Krystallen (1 Eisenchlorid auf 3 bis 24 Salmiak), Würfeln oder Octaeder, die so aneinander gereiht sind, dass sie als Rhomboeder erscheinen; der Gehalt an Eisen ist sehr veränderlich; beim Umkrystallisiren aus Wasser krystallisirt zuerst reiner Salmiak, später eisenhaltender Salmiak, und es bleibt eisenreiche Mutterlauge. Der Eisensalmiak der Pharmakopoeen *Ammonium chloratum ferratum* muss daher, weil es ein Gemenge, keine bestimmte Verbindung ist, genau nach der gesetzlichen Vorschrift dargestellt werden; nach der *Pharm. Germ.* wird eine Lösung von 10 Thln. Salmiak in 32 Thln. Wasser mit 3 Thln. Eisenchloridlösung versetzt zur Trockne eingedampft, dann fein zerrieben und gleichförmig gemischt.

Kaliumeisenchlorid $Fe_2Cl_6 + 4KCl + 2H_2O$. Gelbrothe monokline Krystalle, welche durch wenig Wasser zerlegt werden, indem sich hauptsächlich Eisenchlorid löst; in mehr Wasser lösen sie sich vollständig; wird die Lösung wenig abgedampft, so krystallisirt zuerst Chlorkalium; aus der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt das Doppelsalz (Fritzsche).

Kalium-Ammonium-Natrium-Eisenchlorid $Fe_2Cl_6 + 4MCl + 2H_2O$ (12,1 Kalium, 6,2 Ammonium und 0,16 Natrium enthaltend) findet sich neben sublimirtem Eisenchlorid in den Kratern der Vulkane, und bleibt nach dem Zerfliessen des Chloreisens in rubinrothen Reguläroctaedern zurück. Es ist leicht zerfliesslich und wird durch Umkrystallisiren zersetzt [32]).

Natrium-Eisenchlorid ist eine bei 200° schmelzende Verbindung.

Thallium-Eisenchlorid $Fe_2Cl_6 + 6TlCl$ bildet eine zinnoberrothe in concentrirter Salzsäure lösliche Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird [33]).

Eisenoxychloride.

Basische Eisenchloride. Eisenperchlorid bildet mit Eisenoxyd verschiedene Verbindungen, welche sich theils direct aus Oxyd und Chlorid darstellen lassen, theils beim Erhitzen von wässerigem Eisenchlorid bei Zutritt von Luft bilden.

Lösliches Eisenoxychlorid [34]) wird leicht durch Digeriren von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit wässerigem Eisenchlorid erhalten; Eisenoxydhydrat aus Eisenchlorid dargestellt löst sich leichter als das aus Ferrisulfat erhaltenem Oxyd. Oder man versetzt verdünnte Salzsäure in der Kälte mit überschüssigem frisch gefälltem Eisenoxydhydrat. Nach Jeannel macerirt man

1000 Thle. frisch gefälltes Oxydhydrat (75 Proc. Wasser enthaltend) mit 85 Thln. Salzsäure von 1,20 specif. Gewicht und 500 Thln. Wasser einige Tage.

Das gelöste Oxychlorid bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche auf 1 At. Eisenchlorid Fe_2Cl_6 bis 20 At. (nach Ordway bis 23 At.) Eisenoxyd enthält. Lösungen, welche auf Fe_2Cl_6 bis zu 9 Fe_2O_3 enthalten, trocknen bei 50° auf Tellern zu schwarzen Schuppen ein, die sich wieder klar in Wasser lösen; bei 160° sich noch nicht verändern, aber bei 170° unlöslich werden, und über 200° sich zersetzen. Die Lösungen dieser Verbindungen werden durch Verdünnen, selbst durch Erhitzen nicht zersetzt, sie werden aber durch Zusatz von etwas Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, auch Citronsäure und Weinsäure und durch viele Salze gefällt; theils scheidet sich Eisenoxydhydrat ab, theils Oxychlorid, welches letztere in reinem Wasser sich dann wieder löst.

Beim Erhitzen der trocknen Oxychloride werden sie zersetzt, es verflüchtigt sich Wasser und Eisenchlorid, und Eisenoxyd bleibt zurück.

Auch durch unvollständige Fällung von Eisenchlorid mit den fixen Alkalien oder Erdalkalihydraten oder anderen Oxydhydraten: von Kupfer, Zink, bildet sich lösliches Eisenoxydchlorid, welches auf 1 At. Fe_2Cl_6 höchstens 5 At. Fe_2O_3 enthält, indem das gebildete Alkalimetallchlorid die oxydreicheren Verbindungen zersetzt und abscheidet.

Unlösliches Eisenoxychlorid bildet sich leicht durch Oxydation von neutralem Eisenchlorür beim Stehen an der Luft, oder bei Zusatz von etwas Salpetersäure, sowie beim Rosten von Eisen in Berührung mit Salzsäure oder einem Chlormetall, ferner beim längeren Kochen einer Lösung von 1 Thl. Eisenchlorid in 10 Thln. Wasser, oder beim Fällen einer mit zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge von Alkali versetzten Eisenchloridlösung, so wie beim Abdampfen solcher Lösungen. Die so erhaltenen Niederschläge von unlöslichen Oxychloriden oder basischem Eisenchlorid sind je nach der Darstellung von sehr verschiedener Zusammensetzung (das aus Eisenchlorürlösung erhaltene Oxychlorid enthält nach Wittstein $Fe_2Cl_6 . 6\,Fe_2O_3 . 9\,H_2O$; der durch Kochen von Eisenchlorid erhaltene Niederschlag $Fe_2Cl_6 . 12\,Fe_2O_3 . 20\,H_2O$, Béchamp) und von verschiedener Farbe, gelb bis braungelb; sie sind unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Salzsäure; beim Erhitzen für sich verlieren sie Wasser und Salzsäure oder etwas Eisenchlorid. *Fg.*

Eisenchlorit syn. Delessit.

Eisenchrom syn. Chromit s. Bd. II, S. 664.

Eisenchrysolith syn. Hyalosiderit und Fayalit.

Eisenchyaziksäure syn. Ferrocyanwasserstoff.

Eisencyanide. Die Cyanide des Eisens sind im reinen Zustande nicht mit Sicherheit bekannt; sie bilden leicht Doppelcyanide, in welchen ein aus den Elementen von Eisencyanid mit Cyan zusammengesetztes Radical anzunehmen ist (s. Ferrocyan und Ferricyan).

Durch Fällen von Eisenvitriollösung mit der genau hinreichenden Menge von Cyankalium wird ein hell rothbrauner Niederschlag erhalten, wahrscheinlich Eisencyanür[1]) $FeCy_2$, welches aber noch Cyankalium oder Ferrocyankalium enthält. Der Niederschlag muss bei vollständigem Luftabschluss getrocknet und ausgewaschen werden; bei Luftzutritt bläut er sich durch Oxydation. Auch das beim vorsichtigen Erhitzen von Ferrocyanammonium zurückbleibende gelbe Pulver ist vielleicht Eisencyanür, sowie der beim Erhitzen von Ferrocyanwasserstoff bei Abschluss der Luft erhaltene Rückstand[2]).

Der durch Fällen von Ferrocyankalium mit reinem Eisenoxydulsalz erhaltene weissliche Niederschlag enthält, abgesehen von einem Gehalt an Ferrocyankalium, Eisencyanür, oder wahrscheinlicher das dem Eisencyanür isomere Eisenferrocyanür $FeCy + 2\,(FeCy_2)$.

Das Eisensesquicyanid Fe_2Cy_6 ist für sich nicht bekannt; es müsste sich durch Zersetzung von Eisenchlorid mit Cyankalium bilden. Die durch Zersetzen von Ferricyankalium erhaltene grüne Verbindung ist der Zusammensetzung nach Eisencyanidhydrat $Fe_2Cy_6 . H_2O$. Das Eisenferricyanid $(Cy_{12}Fe_2) . Fe_2$ oder $Fe_2Cy_6 + Fe_2Cy_6$ hat die Zusammensetzung des trocknen Cyanids Fe_2Cy_6, ist aber wohl nur isomer damit.

Eisencyanide: [1]) Fresenius, Ann. Ch. Pharm. *106*, S. 210; Städeler, Ebend. *151*, S. 1. — [2]) Posselt, Ebend. *42*, S. 166.

Beim Auflösen von Eisenoxyduloxydhydrat in Blausäure soll sich ein Cyanürcyanid $Fe_3Cy_8 + 3H_2O$ bilden.

Das gewöhnliche Berlinerblau Eisenferrocyanid, abgesehen vom Kaliumgehalt $= (Cy_6\overset{II}{Fe})_3 . 3Fe_2$ kann als Eisencyanürcyanid $3(FeCy_2) . 2Fe_2Cy_6$, dem Eisenoxyduloxyd entsprechend angesehen werden.

Auch das durch Fällung von Eisenoxydulsalz mit Ferricyankalium erhaltene sogenannte Turnbull's Blau $= (Cy_6Fe_2) . 3Fe$ kann der Zusammensetzung nach als Cyanürcyanid $Fe_2Cy_6 . 3FeCy_2$ angesehen werden (s. unter Ferrocyan). *Fg.*

Eisendolomit ist eisenreicher Dolomit, welcher durch zunehmenden Gehalt an Eisenoxydul in Ankerit übergeht.

Eisenerde, blaue s. Eisenblau.

Eisenerde, grüne s. Hypochlorit.

Eisenerz, hystatisches syn. Ilmenit.

Eisenerz, trappisches syn. Iserin.

Eisenerze s. unter Eisengewinnung (S. 1073).

Eisenextract. *Extractum ferri* s. *Martis pomatum.* Ein officinelles Eisenpräparat, welches unreines äpfelsaures Eisenoxyduloxyd enthält. Man zerreibt saure Früchte, digerirt den Brei oder den durch Pressen daraus erhaltenen Saft mit $^1/_6$ Eisenfeile einige Zeit bei gelinder Wärme bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, erhitzt dann zum Kochen, presst den Saft ab, und verdampft die Flüssigkeit zum Extract. Das Extract ist eine schwarzbraune zerfliessliche Masse von süsslichem und eisenhaftem Geschmack, es enthält ausser äpfelsaurem Salz die löslichen Bestandtheile der Aepfel, Extractivstoff, Zucker u. s. w., 100 Thle. Extract sollen nach der *Pharm. Germ.* 7 bis 8 Thle. Eisen enthalten. Das Extract muss die vorgeschriebene Menge Eisen enthalten. Es giebt mit Wasser oder ganz verdünntem Weingeist eine nicht klare Lösung, die als *Tinct. ferri pomata* officinell ist.

Früher ward wie aus Aepfeln, so auch aus Quitten mit Eisen ein Extract *Extractum ferri* (s. *Martis*) *cydoniatum*, und daraus *Tinct. ferri cydoniata* dargestellt. Diese Präparate enthalten wesentlich dieselben Bestandtheile wie die mit Aepfeln dargestellten. *Fg.*

Eisenfluoride. Eisen verbindet sich mit Fluor in analogen Verhältnissen wie mit Brom oder Chlor. Diese Verbindungen sind zuerst von Berzelius dargestellt, später auch von Scheurer-Kestner[1]) u. A. untersucht.

Eisenfluorür, Einfach-Fluoreisen FeF_2. Eisen löst sich in wässeriger Flusssäure unter Wasserstoffentwickelung, beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das Salz $FeF_2 . 8H_2O$ in weissen Tafeln, nach Scheurer[1]) in hellgrünen Prismen, welche vorsichtig erhitzt weisses wasserfreies Fluorür FeF_2 geben. Das wasserfreie Salz verändert sich beim Glühen auch bei Zutritt von Luft nicht; wird das wasserhaltende Salz rasch an der Luft erhitzt, so entweicht neben Wasser etwas Flusssäure, und der Rückstand enthält Eisenoxyd. Das Eisenfluorür löst sich schwierig in reinem Wasser, leichter bei Zusatz von Flusssäure. Das gelöste Eisenfluorür giebt mit Salpetersäure versetzt eine farblose Lösung, aus welcher beim Abdampfen ein Gemenge von Eisenfluorid mit Eisenoxydnitrat sich abscheidet.

Das Eisenfluorür bildet mit Alkalifluoriden schwer lösliche Doppelsalze. Kalium-Eisenfluorür $K_2Fe . F_4$ wird durch Fällen von Fluorkalium mit Eisenvitriol als körniger blassgrüner Niederschlag erhalten, wenig in Wasser löslich.

Eisenfluorid, Anderthalbfluoreisen Fe_2F_6 bildet sich beim Auflösen von Eisenoxydhydrat in Flusssäure, sowie bei der Oxydation des in Flusssäure gelösten Eisenfluorürs mit Salpetersäure; das Salz krystallisirt nach dem Verdampfen in farblosen oder durch etwas Eisenoxyd hellroth gefärbten Krystallen $Fe_2F_6 . 9H_2O$ nach Scheurer[1]), welche bei 100^0 Wasser verlieren; das trockne Salz schmilzt in einem Platintiegel auf dem Gebläse, an der ungeschmolzenen Oberfläche zeigen sich zuweilen farblose Krystalle des Fluorids, isomorph mit Fluoraluminium, leichter schmelzbar, aber ebenso flüchtig ist wie dieses[2]). Das Eisenfluorid löst sich langsam aber vollständig in Wasser; auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich

---

Eisenfluoride: [1]) Ann. ch. phys. [3] *68*, p. 472; Jahresber. 1863, S. 259. — [2]) Deville, Compt. rend. *43*, p. 970; Ann. ch. phys. [3] *49*, p. 85. — [3]) Marignac, Ann. ch. phys. [3] *60*, p. 306; Jahresber. 1860, S. 99. — [4]) Nickles, J. pharm. [4] *7*, p. 15. — [5]) Nickles, Ebend. [4] *10*, p. 14.

ein Oxyfluorid [1]) $Fe_2F_6 . 3 Fe_2O_3 + 4 H_2O$ als rostgelbes Pulver ab, welches beim Glühen an der Luft reines Oxyd giebt.

Beim Mischen der siedenden Lösungen von Eisenfluorid mit Fluoralkalimetallen bilden sich schwer lösliche Doppelsalze. Das Eisenfluorid bildet auch mit Salzen organischer Basen wie Chinin, Brucin a. a. m. solche Doppelsalze [4]).

Die Lösungen der Alkali-Eisenfluoride werden durch Kochen zersetzt unter Abscheidung gelblicher Flocken; sie geben mit Bleisalz einen weissen Niederschlag [4]).

Ammonium-Eisenfluorid $Fe_2F_6.(NH_4.F)_4$ wird durch Versetzen von Fluorammonium mit Eisenchlorid erhalten; es ist in Wasser löslich, die Lösung wird beim Kochen zersetzt unter Abscheidung gelber Flocken.

Das Salz $Fe_2F_6 . 6 NH_4F$ bildet kleine farblose glänzende Regulär-octaeder [3]).

Kalium-Eisenfluorid $Fe_2F_6 . 4 KF + 1 H_2O$ scheidet sich in kleinen Krystallen ab, wenn gelöstes Fluorkalium in überschüssiges Eisenfluorid getröpfelt wird. Es bildet kleine farblose Krystalle, die sich in heissem Wasser etwas lösen [4]); Ammoniak zersetzt die Lösung unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat.

Wird die Lösung von Eisenfluorid langsam zu überschüssigem Fluorkalium gesetzt, so scheidet sich ein krystallinisches Salz ab, $Fe_2F_6 . 6 KF$.

Natrium-Eisenfluorid [5]). Concentrirte Lösung von Fluornatrium mit concentrirter Eisenchloridlösung versetzt giebt einen weissen Niederschlag, der sich im überschüssigen Eisenchlorid löst, auf Zusatz von Alkohol scheidet sich dann ein Salz $Fe_2F_6 . 4 NaF + H_2O$ (?) in gelben Flocken ab. *Fg.*

Eisenfrischen s. unter Eisen, Gewinnung (S. 1085).

Eisengelb, Marsgelb. Ein durch Fällen von Eisenvitriol mit Kalkmilch bei Luftzutritt erhaltenes Gemenge von Gyps mit Eisenoxydhydrat, welches beim Erhitzen je nach der Zusammensetzung und nach der Temperatur rothgelb (Eisenorange), roth (Eisenroth) oder braun (Eisenbraun) wird. *Fg.*

Eisenglanz und **Eisenglanzerz** syn. Hämatit.

Eisenglas, vulcanisches syn. Fayalit.

Eisenglimmer ist schuppiger Hämatit.

Eisengranat syn. Allochroit und Almandin.

Eisengraphit s. unter Eisen, kohlenstoffhaltiges (S. 1063).

Eisengrün syn. Dufrenit.

Eisengymnit syn. Hydrophit.

Eisengyps syn. Vivianit.

Eisenhammerschlag s. Eisenoxyduloxyd.

Eisenjodide. Von diesen ist besonders das Jodür, weniger sicher das Jodid bekannt.

Eisenjodür, Einfach-Jodeisen FeJ_2. Jod und Eisen verbinden sich leicht und unter Wärmeentwickelung sowohl beim Zusammenreiben der trocknen Substanzen für sich als unter Zusatz von Wasser. Wird Jod mit hinreichend Eisen bei Luftabschluss erhitzt, so bildet sich geschmolzenes Jodeisen [1]), welches nach dem Erkalten eine graue blättrige krystallinische bei 177° schmelzende Masse bildet.

Nach de Luca [2]) ist reines Eisenjodür wenn ganz trocken weiss, wird bei Zutritt von Wasser grünlich. Jodeisen löst sich leicht in Wasser, die blassgrüne Lösung in Berührung mit Eisen und bei Abschluss der Luft verdampft giebt grüne Krystalle $FeJ_2 . 5 H_2O$. Das feste Salz und noch mehr die Lösung nimmt rasch Sauerstoff an der Luft auf unter Färbung und Bildung von basischem Oxydsalz.

Zusatz von Zucker oder Zuckersyrup macht das Eisenjodür haltbarer; man hat verschiedene Vorschriften zu solchem Zucker-Eisenjodür; Mohr [1]) bringt 1 Thl. Jod mit überschüssigem Eisen zusammen, versetzt das Filtrat mit 25 Thln. Zuckersyrup (*Syrupus simplex*) und verdampft das Ganze auf 25 Thle., so dass 20 Thle. 1 Thl. Eisenjodür enthalten. Oder man mischt der Lösung von Eisenjodür auf 1 Grm. darin enthaltenen Jods 2 Grm. Zucker hinzu, und dampft zur Syrupsdicke ein.

Eisenjodide: [1]) Carius und Wanklyn, Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 70. — [2]) Compt. rend. *55*, p. 615. — [3]) Ordway, Sill. Am. J. [2] *26*, p. 197. — [4]) Nickles, Ann. ch. phys. [4] *5*, p. 161. — [5]) Creuse, Pharm. J. Transact. [3] *3*, p. 953; *4*, p. 28; Jahresber. 1873, S. 267.

Wasserstoffhyperoxyd zersetzt Eisenjodür unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Abscheidung von allem Jod.

Eisenjodür löst leicht Jod auf und bildet braune Lösungen; werden 3 At. FeJ_2 und 2 At. J in Wasser gelöst, so bildet sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali Jodkalium und Eisenoxyduloxydhydrat.

Eisenjodid Fe_2J_6 ist für sich freilich nicht mit Sicherheit bekannt; es bildet sich aber beim Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Jod ein solches Jodid, denn wenn die so dargestellte zum Glühen erhitzte Masse, sobald sie nur noch wenig Joddampf entwickelt, im zugedeckten Tiegel erkaltet, so entwickelt sich dabei etwas, unter der Glühhitze plötzlich reichlich Joddampf und der Rückstand ist dann Eisenjodür [1]).

Eisenjodür löst leicht noch 1 At. Jod auf; die braunrothe Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali Eisenoxydhydrat ab. Wässerige Jodwasserstoffsäure löst Eisenoxydhydrat [3]) mit gelbrother Farbe, beim Erwärmen scheidet sich aber freies Jod ab, und es bildet sich Eisenjodür.

Aether giebt mit Jod und Eisenoxydhydrat eine rothe Lösung, welche erst nach längerer Zeit auf Eisenoxydulsalz reagirt [4]).

Eine Lösung von 126 Thln. Jod mit hinreichend Eisen dargestellt, und nach dem Filtriren mit 63 Thln. Jod versetzt, giebt auf Zusatz von 201 Thln. Citronsäure, welche zuerst mit kohlensaurem Alkali gesättigt ist, eine apfelgrüne Lösung [5]). *Fg.*

Eisenkalk ist der Ankerit und der Siderit, sowie durch Eisenocher gefärbter Kalkstein genannt.

Eisenkalkgranat syn. Allochroit.

Eisenkalkspath syn. Breunnerit.

Eisenkies wird sowohl das Zweifach-Schwefeleisen, der Pyrit und Markasit, als auch das Einfach-Schwefeleisen, der Pyrrhotin genannt.

Der Pyrit, Schwefelkies oder Gelbeisenkies, krystallisirt tesseral mit parallelflächiger Hemiedrie, die Krystalle bilden am häufigsten Hexaeder oder Dyakishexaeder, namentlich $\frac{\infty O 2}{2}$, das sogenannte Pyritoeder, auch Trapezikositetraeder, auch Octaeder und Rhombendodekaeder für sich oder in Combinationen, die sehr mannigfaltig sind. Sie finden sich gross bis sehr klein, auf- oder eingewachsen, einzeln, als Zwillinge oder verwachsen, mannigfach gruppirt, bis kugelige, traubige oder nierenförmige Gestalten bildend; ausser krystallisirt derb und eingesprengt, meist krystallinisch-körnig bis fast dicht; auch als Versteinerungsmittel von Organismen. Unvollkommen spaltbar parallel dem Hexaeder. Der Bruch ist muschelig bis uneben. Speisgelb gefärbt, zuweilen bis goldgelb; oft roth oder braun, selten bunt angelaufen. Strich bräunlich-schwarz. Metallisch glänzend und undurchsichtig, spröde, hat H. = 6,0 bis 6,5 und specif. Gew. = 5,0 bis 5,2. FeS_2. Vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar zu schwarzem magnetischen Korne; im Kolben erhitzt giebt er Schwefel und schweflige Säure. In Salpetersäure auflöslich, Schwefel abscheidend.

Der Markasit, Strahlkies, Graueisenkies, von gleicher Zusammensetzung wie der Pyrit, krystallisirt orthorhombisch, verschiedene Combinationen bildend, in denen besonders das Prisma ∞P, dessen stumpfe Kanten = 106° 5′ sind, das Querdoma $P\breve{\infty}$ mit dem Endkantenwinkel = 64° 52′, das Längsdoma $P\breve{\infty}$ mit dem Endkantenwinkel = 80° 20′ und das Längsdoma $\frac{1}{3}P\breve{\infty}$ mit dem Endkantenwinkel = 136° 54′ vorkommen, ausserdem die Basisflächen und die Pyramide P, seltener andere. Die Krystalle sind meist aufgewachsen, prismatisch und in der Richtung der Hauptaxe verkürzt, auch tafelartig durch $0P$, bilden oft Zwillinge, nach ∞P (der sogenannte Speerkies), nach $P\breve{\infty}$, auch zackige Gruppen (der sogenannte Kammkies), durch Verwachsen vieler Individuen kugelige, traubige, nierenförmige, knollige Gestalten und Aggregate, im Inneren radial stengelig bis faserig (Strahlkies) bis fast dicht (Leberkies). Die krummflächigen Gestalten sind an der Oberfläche rauh durch hervorragende Krystallspitzen bis glatt. Er ist undeutlich spaltbar parallel ∞P, der Bruch ist uneben. Die Farbe ist graulich-speisgelb, bisweilen etwas grünlich-gelb; gelb bis braun, auch bunt angelaufen, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat dunkel grünlich-grauen Strich, ist spröde, hat H. = 5,5 bis 6,5 und specif. Gew. = 4,6 bis 4,9. Vor dem Löthrohre und in Säuren verhält er sich wie Pyrit. Beide verändern sich durch Zersetzung in Eisenoxydhydrat, Limonit oder Pyrrhosiderit, Pseudomorphosen bildend, oder vitriolesciren, häufiger der Markasit, dieser daher auch Vitriolkies genannt. —

Der dritte Eisenkies ist der Pyrrhotin, Magneteisenkies oder Magnetkies, welcher hexagonal krystallisirt, jedoch selten, meist tafelartig durch die Basisflächen mit dem hexagonalen Prisma, auch kurz prismatisch; bisweilen ist daran untergeordnet die Pyramide P, deren Endkanten $= 126^0\,56'$ und die Seitenkanten $= 126^0\,38'$ sind. Meist findet er sich derb oder eingesprengt, schalig nach den Basisflächen oder körnig abgesondert bis dicht. Er ist unvollkommen spaltbar parallel ∞P, der Bruch ist muschelig bis uneben. Die frische Farbe ist röthlich-speisgelb, zwischen speisgelb und kupferroth, doch meist ist er tombackbraun angelaufen. Der Strich ist graulich-schwarz, H. = 3,5 bis 4,5, specif. Gew. = 4,5 bis 4,6. Er ist oft magnetisch, bisweilen polarisch, mehr oder minder schwach. Obgleich eine nicht geringe Anzahl von Analysen dieses Minerals vorliegen *), so ist die Zusammensetzung noch nicht genau ermittelt. Aus krystallographischen Gründen würde man annehmen müssen, dass seine Formel FeS ist, doch haben die Analysen immer einen wechselnden Ueberschuss von Schwefel ergeben. Eine allgemeine Formel $Fe_n S_{n+1}$ anzunehmen findet Rammelsberg nicht vollständig begründet, ebenso wenig ist die Annahme nicht zulässig, dass verschiedene Varietäten verschiedene Formeln haben könnten. Oft mag Beimengung von Pyrit, ohne sichtbar zu sein, den Schwefelgehalt erhöhen, auch kann eine chemische Veränderung eintreten, durch welche der Schwefelgehalt höher als in FeS wird, weil auch Pseudomorphosen von Pyrit nach Pyrrhotin vorkommen, oder man müsste eine Isomorphie von FeS und FeS_2 annehmen, welche durch anderweitige Vorkommnisse nicht unterstützt wird.

Beim Erhitzen giebt der Pyrrhotin keinen Schwefel; er schmilzt vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme zu einem Korne, welches sich mit einer schwarzen magnetischen Masse überzieht. Nach dem Rösten hinterlässt er reines Eisenoxyd. Wenn die abgeröstete Probe mit Borax und Gold behandelt wird, so verräth sich dabei ein Nickelgehalt, der überhaupt nicht selten ist, selbst bis zu mehreren Procenten ansteigen kann, wie die Analysen (ebend. S. 57) verschiedener nickelhaltiger Pyrrhotine zeigen. In Salzsäure ist er auflöslich, Schwefelwasserstoff entwickelnd und Schwefel ausscheidend. Auch Kalilauge zieht Schwefel aus und hinterlässt grünlich-schwarzes, leicht oxydirbares Eisensulfuret. In Wasserstoffgas verliert er 4 bis 5 Proc. Schwefel und verwandelt sich in nicht magnetisches Eisensulfuret. Bemerkenswerth ist das Vorkommen von Einfach-Schwefeleisen, Troilit genannt in Meteorsteinen und Meteoreisen, wie in dem von Seeläsgen, welches Rammelsberg **) analysirte. Dasselbe verhält sich wie Pyrrhotin, verliert aber beim Erhitzen in Wasserstoffgas keinen Schwefel. *Kt.*

Eisenkiesel ist durch Eisenocher gelb, braun oder roth gefärbter Quarz.

Eisenkitt. Als solcher dient ein Gemenge von 2 Thln. Salmiak, 1 Thl. Schwefel mit 60 Thln. Eisenfeilspäne, mit Wasser zu einem Brei angemacht. Wo der Kitt der Glühhitze ausgesetzt wird, wird ein Gemenge von 4 Thln. Eisenfeilspäne, 2 Thln. Thon und 1 Thl. gebranntem feuerfesten Thon mit Salzwasser zu einem Teig angemacht. *Fg.*

Eisenkobalterz, Eisenkobaltkies ist eisenhaltiger Smaltit, Safflorit oder Kobaltin.

Eisenkugeln, Stahlkugeln s. Weinsaures Eisenoxydul-Kali.

Eisenkupfergrün ist eisenhaltiger Chrysokoll.

Eisenlasur syn. Vivianit.

Eisenlebererz ist Limonit von Slatoust am Ural genannt worden.

Eisenlegirungen. Von eigentlichen Legirungen dieses Metalls ist wenig bekannt; beim Zusammenschmelzen mit Eisen nehmen die meisten Metalle geringe Mengen davon auf, die weicheren werden dadurch härter, so Silber, Zinn, Blei, Antimon (*Regulus antimonii martialis*). Legirungen von reinem Eisen werden dargestellt durch Zusammenschmelzen der Metalle mit Eisendraht unter einer metallfreien Glasdecke und unter Zusatz von etwas Eisenoxyd zur Oxydation des Kohlenstoffs. Man hat besonders auch versucht, Stahl mit anderen Metallen zu legiren (s. unter Stahl).

Legirungen von Eisen mit Aluminium (s. Bd. I, S. 347), mit Blei (s. Bd. II, S. 81) und mit Chrom (s. Bd. II, S. 665). Mit $^1/_4$ Gold giebt Eisen eine silberweisse, mit 1 Gold eine graue Legirung.

Eisen und Iridium verbinden sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur [6]).

*) Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. S. 55. — **) Pogg. Ann. *74*, S. 443; *121*, S. 365.

Eisen-Kalium wird durch Glühen von Eisenfeile mit Weinsteinpulver erhalten, es lässt sich schmieden und schweissen, ist aber leicht oxydirbar.

Eisen und Kupfer lassen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen, doch zeigt das Gussstück nach dem Erkalten in verschiedenen Theilen einen ungleichen Eisengehalt. 94 Kupfer giebt mit 6 Eisen eine graue homogene Masse von 8,88 specif. Gew.; sie ist fester und härter als Kupfer, lässt sich leicht ausziehen und aushämmern [1]).

Eisen und Mangan lassen sich leicht zusammenschmelzen; solche Legirungen kommen jetzt vielfach als Ferromangan vor und werden statt Spiegeleisen bei dem Bessemer-Process angewendet (s. S. 1066 u. 1094). Sie werden durch Glühen eines Gemenges von Eisenerz, Manganerz mit Kohle und Kalk erhalten. Browne [2]) nimmt 100 Eisenerz, 550 Manganoxyd, 120 Kalk, 500 Kohle; die Legirung soll bis 80 Proc. Mangan enthalten; Thomson [3]) glüht 100 Manganerz mit 30 Kochsalz, 10 Kalk und 30 Steinkohle in einem Flammofen; es wird schwammförmiges Mangan erhalten, welches leicht mit Eisen zusammengeschmolzen wird. — Das Eisenmangan des Handels enthält 20 bis 80 Proc. Mangan [4]); die Legirung ist körnig krystallinisch stahlgrau bis silberweiss, sehr hart und politurfähig, ziemlich spröde.

Eisen und Nickel lassen sich leicht zusammenschmelzen; die Legirungen sind magnetisch und dehnbar wie Eisen, sollen aber weniger leicht rosten; 100 Eisen und 3 Nickel ist weiss und dehnbar wie Eisen; 100 Eisen mit 10 Nickel ist weniger dehnbar; mit 150 Nickel ist es hart. Das Meteoreisen enthält Nickel bis zu 26 Proc. (s. Meteoreisen unter Meteorite).

Eisen und Platin. Magnetisches Eisenplatin findet sich natürlich (S. 1127). Frenzel [5]) fand in einem solchen von 14,92 specif. Gewicht = 77,0 Platin auf 11,0 Eisen neben etwas Kupfer und unlöslichen Bestandtheilen (fast genau Pt_2Fe); nach Deville [6]) enthält das natürliche Eisen-Platin höchstens 12 Proc. Eisen. Beide Metalle verbinden sich nach ihm bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Nach Daubrée [7]) löst sich Eisendraht leicht in schmelzendem Platin; eine Legirung von nahe 17 Eisen auf 83 Platin von 15,7 specif. Gewicht zeigte sich magnetopolar.

Legirungen, welche in 100 Thln. 50 bis 99 Eisen enthielten, waren wohl magnetisch, aber zeigten nicht magnetische Polarität.

Eisen soll beim Schmelzen Silber aufnehmen (s. Stahl).

Schmelzendes Wismuth nimmt leicht Eisen auf; eine Legirung aus 3 Wismuth und 1 Eisen ist noch magnetisch.

Wolfram schmilzt mit Eisen zusammen, solche Legirungen werden durch Glühen von Eisen mit Wolframsäure und Kohle erhalten [8]). Legirungen von Wolfram mit Stahl bilden den Wolframstahl, der durch grosse Härte ausgezeichnet ist [9]).

Eisen bildet in schmelzendes Zink getaucht leicht eine brüchige Legirung (s. unter Zink.)

Eisen und Zinn lassen sich in verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen; die Legirung von 2 Thln. Eisen und 1 Thl. Zinn ist weiss hart und strengflüssig. Nach Deville und Caron [10]) wird solche Legirung von Salzsäure nur wenig angegriffen. Beim Auflösen von Bankazinn in Salzsäure blieben kleine Krystalle einer Legirung von nahe 4 Zinn auf 1 Eisen ($FeSn_2$) zurück, von 7,44 specif. Gewicht, unlöslich in Salzsäure, löslich in Königswasser, und in der Flamme einer Kerze verbrennend [11]).

Beim wiederholten Destilliren von Zinnamalgam in einer schmiedeisernen Retorte bildet sich eine Legirung, welche nach dem Auflösen des überschüssigen Zinns mit Salzsäure weisse glänzende quadratische Nadeln (nahe 58 Eisen auf 42 Zinn) von 8,73 specif. Gew. gab; diese Legirung ist strengflüssig, rostet an der Luft nicht; Salpetersäure wirkt nicht darauf ein; kochende Salzsäure löst sie langsam, Königswasser leicht. *Fg.*

Eisenmann. Trivialname des schuppigen Hämatit.

Eisenmennige. Unter diesem Namen kommt ein thonhaltendes rothes Eisenoxyd in den Handel *).

Eisenlegirungen: [1]) Riche, Dingl. pol. J. *214*, S. 159. — [2]) Dt. chem. Ges. 1875, S. 1365. — [3]) Dingl. pol. J. *199*, S. 394. — [4]) Darmstadt, Dingl. pol. J. *196*, S. 582; Kohn, Ebend. *200*, S. 280; Prieger, Ebend. *177*, S. 303; Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. *80*, p. 964; Chem. Centralbl. 1875, S. 402. — [5]) Jahrb. Mineral. 1874, S. 684. — [6]) Compt. rend. *80*, p. 590; Ann. ch. phys. [4] *61*, p. 449. — [7]) Compt. rend. *80*, p. 526. — [8]) Bernoulli, Dingl. pol. J. *159*, S. 362. — [9]) Leguen, Compt. rend. *68*, p. 592; Dingl. pol. J. *192*, S. 217. — [10]) Compt. rend. *46*, p. 920; Ann. Ch. Pharm. *108*, S. 58. — [11]) Nöllner, Ebend. *105*, S. 233.

*) Dingl. pol. J. *189*, S. 182; *202*, S. 304; *207*, S. 171; Wagner's Jahresber. 1860, S. 257.

Eisenmergel ist kalkhaltiger Thoneisenstein.

Eisenmohr syn. *Aethiops martialis* (s. Bd. I, S. 102). Als Eisenmohr wird auch das erdige Magneteisenerz bezeichnet.

Eisenmulm oder Eisenmohr ist erdiger Magnetit.

Eisennatrolith syn. Bergemannit.

Eisennickelkies aus der Gegend von Lillehammer im südlichen Norwegen, derb, eingewachsen in grünlich-schwarzem Amphibol, krystallinisch feinkörnig, anscheinend octaedrisch spaltbar, licht bronzefarbig, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat schwarzen Strich, H. = 4,0 und specif. Gew. = 4,6, ist nicht magnetisch. Vor dem Löthrohre zeigt die geröstete Probe in Borax die Eisenfärbung in der Oxydationsflamme, in der Reductionsflamme wird die Perle schwarz und undurchsichtig durch reducirtes Nickel. Nach Th. Scheerer*) $2(FeS) + NiS$. *Kt.*

Eisennieren sind nierenförmige bis kugelige Gebilde des thonigen Limonit, welche als Concretionen zum Theil im Inneren concentrisch-schalige Absonderung zeigen und in der Festigkeit der Masse von aussen nach innen abnehmen, bisweilen im Inneren hohl sind oder gelben Eisenocher, auch damit cementirte Sandkörner und Quarzgeschiebe als Inneres enthalten. Kleine Eisennieren sind Bohnerz, sehr kleine Linsenerz genannt worden. *Kt.*

Eisennitrosulfuret s. Eisenstickoxydsulfuret (S. 1129).

Eisenocher, gelber und **brauner** ist erdiger Limonit; **rother** ist erdiger Hämatit.

Eisenöl s. unter Eisenchlorid (S. 1108).

Eisenoolith syn. Eisennieren.

Eisenopal s. Opal.

Eisenoxyd s. unter Eisenoxyde (S. 1118).

Eisenoxyde. Wir kennen genauer drei Oxyde des Eisens, das Oxydul oder Monoxyd, das Oxyd oder Sesquioxyd und die Eisensäure oder Trioxyd. Wir haben ferner eine Verbindung von Oxydul und Oxyd, und nach Marchand[1]) vielleicht noch ein Suboxyd; die beim Verbrennen von Eisen vor dem Knallgasgebläse erhaltenen Kügelchen haben nach ihm eine constante der Formel Fe_4O entsprechende Zusammensetzung.

1. Eisenoxydul.

Eisenmonoxyd FeO findet sich in der Natur nicht frei, aber in einzelnen Verbindungen so im Magneteisen, im Eisenoxydulcarbonat als Spatheisenstein und gelöst in den Stahlwässern.

Wasserfreies Oxydul bildet sich bei der Oxydation von Eisen in einem Strom von Kohlensäure[2]); leichter wohl durch Reduction von Eisenoxyd in Wasserstoffgas[3]) bei etwa 280° bis 300°, oder beim Erhitzen des Oxyds in einem Gemenge von Wasserdampf und Wasserstoff oder von Kohlensäure und Kohlenoxyd[4]). Es wird auch aus oxalsaurem Eisenoxydul erhalten, indem man dieses auf etwa 280° erhitzt, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen[4]), oder indem man das Salz in kochende Kalilauge einträgt und den Niederschlag auswäscht[5]).

Eisenoxydul ist ein sammtschwarzes leicht oxydables Pulver, welches frisch dargestellt sich an der Luft durch rasche Oxydation bis zur Entzündung erhitzt; nach längerem Liegen in Wasserstoff ist es nicht selbstentzündlich[3]), entzündet sich aber leicht beim Erhitzen und verbrennt dann zu Eisenoxyd.

2. Eisenoxydulhydrat $Fe(OH)_2$ (?)

wird durch Fällen einer oxyd- und luftfreien Lösung von Oxydulsalz mit frisch ausgekochter Kalilauge als weisser amorpher Niederschlag erhalten, der bei Ab-

---

*) Pogg. Ann. *58*, S. 316.

Eisenoxyde: [1]) J. pr. Chem. *18*, S. 184.

Eisenoxydul: [2]) Tissandier, Compt. rend. *74*, p. 531. — [3]) Siewert, Jahresber. d. Chem. 1864, S. 265. — [4]) Liebig, Ann. Ch. Pharm. *95*, S. 116; Debray, Compt. rend. *45*, p. 1018. — [5]) Böttger, J. pr. Chem. *76*, S. 239. — [6]) Schmidt, Ann. Ch. Pharm. *36*, S. 101. — [7]) Kuhlmann, Ann. ch. phys. [3] *20*, p. 223. — [8]) Poumarede, Compt. rend. *29*, p. 578. — [9]) Chem. Centralbl. 1861, S. 273.

schluss der Luft mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen und dann in sauerstofffreier Atmosphäre getrocknet und aufbewahrt wird[6]). Da es kaum möglich ist, den Sauerstoff absolut auszuschliessen und das Oxydulhydrat denselben so leicht aufnimmt, so gelingt es nicht leicht das Oxydulhydrat ganz rein zu erhalten, man erhält es meistens als eine grünliche leicht zerreibliche nicht magnetische Masse, die an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt und sich dabei zuweilen selbst bis zum Glühen erhitzt; das trockne Oxydulhydrat nimmt auch leicht Kohlensäure aus der Luft unter Erwärmung auf.

Wird das frisch gefällte feuchte Eisenoxydulhydrat der Luft ausgesetzt, so absorbirt es rasch Sauerstoff und geht zuerst in grünes Oxyduloxydhydrat und dann rasch in braunes Oxydhydrat über.

Das Eisenoxydulhydrat nimmt auch leicht Sauerstoff aus Verbindungen auf und wirkt daher energisch reducirend, es reducirt Jodsäure, Platin- und Quecksilberverbindungen unter Abscheidung von Jod, Platin und Quecksilber; in einer verdünnten Lösung von Salpetersäure bildet sich dadurch Ammoniaksalz[7]).

Eisenoxydulhydrat löst sich in etwa 150000 Thln. Wasser[8]), die alkalisch reagirende Flüssigkeit absorbirt leicht Sauerstoff, und trübt sich dann durch Abscheidung von Oxydhydrat.

Eisenoxydul verbindet sich mit Basen M_2O_3; solche Verbindungen sind der Magneteisenstein $FeO \cdot F_2O_3$ und der Chromeisenstein $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Eisenoxydul ist eine starke zweiwerthige Base; die Eisenoxydulsalze, Ferrosalze, werden meistens durch Lösen von Eisen in wässeriger Säure dargestellt, selbst verdünnte und schwache Säuren lösen das Metall unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Salze bilden sich auch bei Reduction von Eisenoxydsalzen. Die Oxydulsalze sind meistens krystallisirbar und isomorph mit den Salzen der Magnesiagruppe, in wasserfreiem Zustande sind sie oft weiss, wasserhaltend bläulichgrün oder grün; sie reagiren neutral, viele sind in Wasser löslich, aber nicht in Alkohol. Sie sind leicht oxydabel, besonders in feuchtem oder gelöstem Zustande; bei der Oxydation an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Einwirkung von Wasserstoffdioxyd (Weltzien) bilden sich basische Oxydsalze; beim Glühen an der Luft bleibt Eisenoxyd, wenn die Säure flüchtig ist. Die Eisenoxydulsalze wirken reducirend; so reduciren sie Chromsäure, Uebermangansäure zu Oxyd, Quecksilberchlorid zu Chlorür, aus Gold- und Silbersalzen wird das Metall abgeschieden; Platinchlorid wird durch Eisenoxydulsalze bei Zusatz von Natronlauge zu Platinmohr; essigsaures Ferrosalz bewirkt die Reduction auch ohne Zusatz von Lauge; jodsaures Salz wird zu Jodmetall u. s. w. Beim Erhitzen in Wasserstoff oder mit Kohle werden die Eisenoxydulsalze selbst reducirt, und wenn die Säure flüchtig ist, wird reines Eisen erhalten.

Alkalien fällen gelöst Eisenoxydulsalze weiss, der Niederschlag färbt sich an der Luft rasch grün oder braun; Ammoniak fällt neutrale Ferrosalze unvollständig, saure Lösungen oder solche, die hinreichend Ammoniaksalz enthalten, geben mit überschüssigem Ammoniak bei Abschluss der Luft keinen Niederschlag; an der Luft trübt sich die Flüssigkeit rasch und scheidet Eisenoxyduloxydhydrat oder Eisenoxydhydrat ab. Zucker und einige nicht flüchtige organische Säuren verhindern die Fällung durch Alkalien. Kohlensaure Alkalien fällen weisses Oxydulcarbonat, das sich wie das Oxydulhydrat an der Luft sogleich in Folge der Oxydation grün, dann braun färbt. Bicarbonate der Alkalien fällen Eisenoxydulsalze in verdünnter Lösung nicht in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen. Natronphosphat giebt einen weissen an der Luft durch Oxydation schmutzig blau werdenden Niederschlag (Eisenblau).

Ferrocyankalium giebt bei Abschluss der Luft einen weissen an der Luft sich allmälig dunkelblau färbenden Niederschlag; bei Behandlung des Niederschlages mit Chlor oder Salpetersäure bildet sich sogleich dunkles Berlinerblau; Ferricyankalium bringt selbst in sehr verdünnten Lösungen eine dunkelblaue Fällung (Turnbull's Blau) hervor. Schwefelwasserstoff reagirt nicht auf mit Mineralsäure versetzte Lösung von Oxydulsalz; Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen das Eisen vollständig als schwarzes Eisensulfuret, welches in Ammoniak oder Schwefelammonium unlöslich, in verdünnten Säuren leicht löslich ist.

Chlor und Brom verwandeln die Oxydulsalze in Oxydsalze und entsprechendes Haloidsalz ($6\,FeSO_4 + 6\,Cl = Fe_2Cl_6 + 2\,[Fe_2(SO_4)_3]$. Aehnlich wirkt Jod, wenn es in Wasser gelöst ist. Concentrirte Salpetersäure wird von Oxydulsalz leicht reducirt zu Stickoxydgas, welches in überschüssigem Oxydulsalz gelöst bleibt, und dieses dunkel braungrün oder schwarz färbt (Reaction auf Salpetersäure mittelst Eisenoxydulsalz); beim Erhitzen entweicht Stickoxyd, nur ein kleiner Theil wird zu Stickgas reducirt unter Bildung von etwas Eisenoxydsalz.

Zink reducirt die Eisenoxydulsalze beim Schütteln in der Wärme unter Abscheidung von Eisen[8]; der galvanische Strom zersetzt Eisenchlorür unter Abscheidung von Eisenschwamm; bei der Elektrolyse eines neutralen Gemenges von Eisenoxydulsalz und Salmiak scheidet sich an der negativen Elektrode hartes sprödes Eisen ab (Verstählen von Kupfer), welches Stickstoff [nach Krämer[9]) 1,5] oder Ammonium, wie Meidinger annimmt, enthält.

Die Eisenoxydulsalze zeichnen sich vor den Oxydsalzen dadurch aus, dass sie bei Abschluss von Luft durch Galläpfeltinctur und durch Schwefelcyankalium nicht verändert, durch kohlensaure Erdalkalien aus angesäuerter Lösung nicht gefällt werden, und auch mit gelöstem essigsauren Natron versetzt beim Erhitzen nicht gefällt werden. Vor dem Löthrohr zeigen sie wesentlich dieselben Reactionen wie Eisenoxydsalze; die mit Kupferoxyd blau gefärbte Boraxperle wird aber bei Zusatz von Eisenoxydulsalz sogleich roth durch Abscheidung von Kupferoxydul, während Eisenoxydsalz zuerst eine grünliche Färbung giebt.

3. Eisenoxyd.

Eisensesquioxyd Fe_2O_3. Eisenoxyd findet sich sehr verbreitet im Mineralreiche (s. Hämatit); hexaedrisch krystallisirt findet es sich als Eisenglanz; in krystallinischen Blättchen als Eisenglimmer (s. unter Hämatit); in regulären Octaedern als Martit, in stengligen Massen als Blutstein (*Lapis Haematites*), faserig als Glaskopf. Eisenoxyd findet sich ferner im rothen Thoneisenstein, vielfach findet es sich als färbender Bestandtheil (rother Sandstein, rother Ziegelstein). Es bildet sich beim Glühen von Eisen, Eisenoxydul und anderen Eisenverbindungen, sowie vieler Eisensalze an der Luft.

Man erhält Eisenoxyd in Krystallen durch Einwirkung von Eisenchlorid auf roth glühenden Kalk[1]), sowie durch Schmelzen von Eisenoxyd mit Borax und Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salzsäure[2]) oder heisser Salpetersäure (G. Rose), oder beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Chlorcalcium[3]), und wenn ein stetiger Strom von Chlorwasserstoffgas über in einer Porzellanröhre stark rothglühendes Eisenoxyd geleitet wird[4]). Krystallinisches Eisenoxyd bildet sich auch bei mehrtägigem Erhitzen von Eisenchloridlösung mit kohlensaurem Alkali[5]) auf etwa 200^0 oder von gelöstem Kupfer- und Eisenvitriol[6]) auf 210^0 (Wibel). Beim Glühen von gleichen Theilen Eisenvitriol und Kochsalz bleibt nach dem Auslaugen krystallinisches Eisenoxyd zurück. Zur Darstellung von amorphem Eisenoxyd giebt es sehr viele Vorschriften; durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul an der Luft wird ein dichtes reines Eisenoxyd erhalten, zum Polirroth vorzüglich geeignet. Durch Glühen von Eisenoxyduloxyd- oder Eisenoxydhydrat wird Eisensafran *Crocus martis adstringens* erhalten; durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul- oder Oxyd der Todtenkopf *Colcothar vitrioli, Caput mortuum*; ferner wird amorphes Eisenoxyd durch Verpuffen von Eisenvitriol mit $^1/_{12}$ Salpeter und Auswaschen der Schmelze oder durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter, durch mehr oder minder starkes Erhitzen von salpetersaurem Eisenoxydul- oder Oxyd dargestellt.

Das dichte Eisenoxyd ist stahlgrau (Eisenglanz) von 5,2 specif. Gew., oder braunroth (Rotheisenstein) von etwa 4,7 specif. Gew.; das künstliche Eisenoxyd ist braunroth oder roth bis fast schwarz, sein specifisches Gewicht ist 5,0 bis 5,2. Das natürliche wie das künstliche stark geglühte Eisenoxyd ist sehr hart und dient daher als Polirmittel (Polirstein, Polirroth, Pariserroth, Englischroth) für Gold und Silber, für Glas (Poliren der Spiegelgläser), sowie zum Poliren und Schleifen von Stahl (Messer). Die cubische Ausdehnung für $1^0 = 0{,}00004$ (Kopp). Das gewöhnliche Oxyd ist nicht magnetisch. — Pelouze bemerkt, dass durch Rösten von

---

Eisenoxyd, Sesquioxyd: [1]) Daubrée, Compt. rend. *39*, p. 153; J. pr. Chem. *63*, S. 4. — [2]) Hauer, Wien. Acad. Ber. *13*, S. 456. — [3]) Kuhlmann, Compt. rend. *52*, p. 1283; Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 186. — [4]) Deville, Compt. rend. *52*, p. 1264; Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 180. — [5]) Senarmont, Ann. ch. phys. [3] *30*, p. 129. — [6]) Malaguti, Ebend. [3] *69*, p. 214; Compt. rend. *55*, p. 350, 634, 714; *56*, p. 467. — [7]) Lawrence Smith, Compt. rend. *80*, p. 301; Dt. chem. Ges. 1875, S. 183; Chem. Centralbl. 1875, S. 147. — [8]) H. Rose, Pogg. Ann. *74*, S. 440; Elsner, J. pr. Chem. *99*, S. 257. — [9]) Siewert, Jahresber. d. Chem. 1864, S. 265. — [10]) Chem. News *27*, p. 313; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 263. — [11]) Stammer, Chem. Centralbl. 1851, S. 363; Marguerite, Ebend. 1865, S. 7. — [12]) Gruner, Compt. rend. *73*, p. 28; Chem. Centralbl. 1871, S. 524. — [13]) Compt. rend. *45*, p. 1018. — [14]) Bell, Jahresber. d. Chem. 1874, S. 266. — [15]) Müller, Pogg. Ann. *122*, S. 139. — [16]) Ebend. *144*, S. 609. — [17]) Weber, Ebend. *112*, S. 619. — [18]) Deville, Compt. rend. *52*, p. 1264. — [19]) Brescius, Dingl. pol. J. *192*, S. 125. — [20]) A. Mitscherlich, J. pr. Chem. *81*, S. 108.

Eisen dargestelltes reines Oxyd magnetisch sei; nach Malaguti[6]) bildet sich magnetisches Eisenoxyd beim schwachen Glühen von kohlensaurem, citronsaurem und ähnlichen Eisenoxydulsalzen an der Luft und wenn der aus Oxydulsalz mit Ammoniak erhaltene Niederschlag der Luft ausgesetzt und dann bis 300° erhitzt wird, sowie beim Glühen von Eisen mit chlorsaurem Kali; während das aus Eisenoxydhydrat (durch Fällen von Eisenoxydsalz mit Alkali) dargestellte wasserfreie Oxyd nicht magnetisch ist; Malaguti und Lallemand fanden das specif. Gewicht des nicht magnetischen Oxyds 4,784, dessen Wärmecapacität = 0,1863; das magnetische Oxyd hatte 4,686; seine Wärmecapacität = 0,1794, wenn beide bei 300° erhitzt waren; bis zum Rothglühen erhitzt verliert das magnetische Oxyd den Magnetismus und beide Oxyde haben dann das gleiche specif. Gewicht (5,144) und die gleiche Wärmecapacität (0,1734). Nach Lawrence Smith ist reines Eisenoxydhydrat bei 110° getrocknet schwach magnetisch, verliert aber diese Eigenschaft schon unter der Rothglühhitze; Eisenoxydhydrat aus Meteoreisen dargestellt ist bei 110° getrocknet schwach magnetisch, zeigt aber auch nach dem Erhitzen auf 400° entschieden magnetische Eigenschaften. Wird das aus Meteoreisen erhaltene Oxydhydrat vollständig von Kupfer, Kobalt und Nickel befreit, so verhält es sich wie gewöhnliches Eisenoxydhydrat. Wird umgekehrt reines Eisenoxydsalz zuerst mit etwas Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalz versetzt, dann mit Ammoniak gefällt, so verhält es sich wie das Oxyd aus Meteoreisen, es nimmt beim Erhitzen auf 400° deutlich magnetische Eigenschaften an[7]).

Eisenoxyd wird beim Glühen für sich erst bei sehr hoher Temperatur verändert, es schmilzt und geht theilweise in Oxyduloxyd über; in der Hitze des Porzellanofens ist es etwas flüchtig[8]). Im Wasserstoffgas auf etwa 270° erhitzt wird es nicht verändert; bei 280° bis 300° wird es dadurch zu Oxydul, bei etwa 350° zu Metall reducirt[9]). In einem Gemenge von 1 Vol. Wasserdampf auf 2 bis 3 Vol. Wasserstoff wird das Oxyd zu Oxydul, bei 4 und mehr Wasserstoff zu Metall reducirt (Debray). Nach Müller entzieht amorphes Eisenoxyd in der Glühhitze einem Gemenge von Wasserdampf und Wasserstoff den letzteren vollständig[16]). Auch im Ammoniakgas wird das Oxyd reducirt, dabei bildet sich Stickstoffeisen (s. S. 1104). Kohle reducirt Eisenoxyd zuerst zu Oxyduloxyd, welches durch weitere Reduction zu Metall (Kohlenstoffeisen) wird; nach Parry[10]) wirkt Kohle im Vacuum auf Eisenoxyd erst über 400° merkbar reducirend, aber selbst bei 1200° wird nur etwa $^3/_4$ des Oxyds reducirt. Kohlenoxyd bewirkt bei Rothglühhitze die Reduction des Oxyds zu Metall, doch bildet sich dabei Kohlenstoffeisen. Unterhalb der Rothglühhitze bei 300° bis 400° wird ein Theil des Oxyds zu Metall reducirt, es scheidet sich dann eisenhaltende Kohle ab, wahrscheinlich durch Spaltung von 2 CO in C und CO_2; wenn bei fortgeschrittener Reduction sich mehr Metall gebildet hat, so vermindert sich der Absatz von Kohle[12]). Nach Debray[13]) wird Eisenoxyd durch ein Gemenge aus 1 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Kohlensäure nur zu Oxydul reducirt. Ein Gemenge von Kohlensäure und Cyangas (6 Vol. auf 1 Vol.) reducirt Eisenoxyd bei 300° bis 400° aber nicht vollständig[14]).

Kohlenwasserstoffgas reducirt das Oxyd erst zu Oxydul, später bildet sich mit Kohle gemengtes Kohlenstoffeisen[15]). Chlor zersetzt trocknes Eisenoxyd selbst bei starker Glühhitze nur äusserst langsam unter Sublimation von Chlorid[17]); ein starker Strom von Chlorwasserstoff verwandelt es bei Rothglühhitze in Chlorid und Wasser[18]). Beim Glühen mit Schwefel bildet sich schweflige Säure und Schwefeleisen; trockner Schwefelwasserstoff wirkt auf trocknes Eisenoxyd nicht ein; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich langsam Schwefeleisen[19]). Amorphes Eisenoxyd ist sehr hygroskopisch; es absorbirt reichlich Wasser aus der Luft, verbindet sich aber nicht damit. Reines Eisenoxyd ist schwer in Säuren löslich, um so schwieriger je dichter es ist; es löst sich selbst in kochender concentrirter Salzsäure nur langsam, am leichtesten beim Sieden in dem 16fachen Gewicht einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser[20]).

4. Eisenoxydhydrate, Eisenhydroxyde.

Findet sich im Braun- und Gelbeisenstein (s. Limonit und Pyrrhosiderit), im braunen Glaskopf, Nadeleisenstein etc.; mit Thon gemengt im Braun- und Gelbthoneisenstein, im Ocher, im Absatz von eisenhaltenden Säuerlingen, als färbender Bestandtheil im Umbra, gelben Sandstein und vielen Mineralien; es bildet sich beim Rosten des Eisens, sowie bei Zersetzung von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalz und von Eisensulfiden u. s. w. Die Eisenoxydhydrate, die natürlichen wie die künstlichen, haben oft verschiedenen Wassergehalt und verschiedene Eigenschaften; sie verlieren einen Theil des Wassers schon bei 100° oder etwas darüber; mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium oder Chlornatrium auf gegen 200° erhitzt oder für sich geglüht geben sie Anhydride Fe_2O_3.

1) $Fe_2O_4H_2 . Fe_2O_3$ findet sich natürlich als Turgit; es bildet sich, wenn gefälltes Oxydhydrat längere Zeit mit Wasser auf 100° erhitzt wird. Es bildet ein ziegelrothes dichtes Oxyd von 4,54 specif. Gew., langsam in Salzsäure, sehr langsam in Salpetersäure löslich [1]..

2) $Fe_2O_4H_2$. Dieses Hydrat, welches als Göthit vorkommt, wird durch Trocknen von gefälltem Hydroxyd bei 100° erhalten (Brescius); es bildet sich, wenn die Eisenoxydsalzlösung kochend gefällt oder das in der Kälte gefällte Hydrat einige Zeit mit Wasser gekocht wird. Es entsteht aber auch aus den wasserreicheren Hydroxyden beim längeren Aufbewahren derselben unter Wasser oder beim Gefrieren im Wasser, wobei die voluminösen Hydrate dichter werden. Es ist getrocknet ein ziegelrothes amorphes Pulver, unlöslich in kalten concentrirten Säuren, löst sich nur langsam in warmer Schwefelsäure oder Salpetersäure, leichter in verdünnter Salzsäure [2]).

3) $(Fe_2O_4H_2)_2 . H_2O$ oder $Fe_2O_6H_6 + Fe_2O_3$. Dieses Hydrat, welches im Limonit enthalten ist, soll sich beim Rosten von Eisen in lufthaltendem Wasser bilden [4]) und durch Fällen von Eisenoxydsalz mit Alkali aus heisser Lösung erhalten werden [5]); es bildet sich auch beim Trocknen von wasserreicherem Hydroxyd im Vacuum [6]), sowie beim längeren Aufbewahren desselben unter Wasser [7]). Es ist braungelbes amorphes Pulver, welches sich leicht in Salzsäure löst, aber schwierig in Essigsäure oder Weinsäure.

4) $Fe_2O_5H_4$ wird durch Fällen aus kalten Lösungen von Eisenchlorid mit Kalilauge oder von Eisenvitriollösung mit Kalilauge und unterchlorigsaurem Kali oder Wasserstoffhyperoxyd [8]) erhalten. Wenn das mit Ammoniak aus Eisenchlorid gefällte Oxydhydrat nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether bei 100° getrocknet wird, so bleibt dieses Hydroxyd als ein zartes lockeres Pulver zurück [9]).

5) $Fe_2O_6H_6$. Das normale Hydroxyd kommt als Limonit vor und wird durch Fällen von Eisenoxydsalz mit Ammoniak, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei gelinder Wärme oder kurze Zeit bei 100° erhalten. Es ist zerrieben ein amorphes gelbes Pulver, leicht löslich in Säuren, auch in verdünnten wässerigen oder in schwächeren Säuren; es verbindet sich leicht mit arseniger Säure (Bunsen's Antidot). Wird dieses Oxyd unter Wasser der Frostkälte ausgesetzt, so bildet es ein körniges braungelbes Pulver, welches oft noch die gleiche Zusammensetzung hat wie vorher, aber dichter ist und sich in organischen Säuren etwas weniger leicht löst als vor dem Gefrieren.

Ausser diesen in Wasser unlöslichen Oxydhydraten giebt es auch in Wasser lösliche Hydroxyde.

6) Lösliches Eisenoxydhydrat. Dialysirtes Eisenoxyd $Fe_2O_9H_{12}$ (?). Zur Darstellung dieses Oxyds stellt man basisches Eisenchlorid dar durch Lösen von Oxydhydrat in Eisenchlorid (s. S. 1109) oder durch vorsichtiges Versetzen des gelösten Chlorids mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, so lange sich der Niederschlag wieder löst [10]); Dragendorff [11]) nimmt 300 cbcm Eisenchloridlösung von 1,37 specif. Gewicht, und mischt 100 cbcm Ammoniak von 0,92 hinzu; die erhaltene Lösung wird so weit verdünnt, dass sie 4 bis 5 Proc. fester Substanz enthält, und auf den Dialysator gebracht, Salzsäure und Ammoniaksalz diffundiren, während lösliches Eisenoxyd als dunkelrothe oder braune Flüssigkeit zurückbleibt.

Als Dialysator nimmt man am besten Pergamentpapier; es kann auch eine Schweinsblase dienen, welche mit der Eisenlösung gefüllt in destillirtes Wasser gebracht wird [12]).

Eisenoxydhydrat: [1]) Davies, Chem. Soc. J. [2] *4*, p. 69; Chem. Centralbl. 1866, S. 701. — [2]) Schaffner, Ann. Ch. Pharm. *51*, S. 117; H. Schiff, Ebend. *114*, S. 199; Roussin, Ann. ch. phys. [3] *52*, p. 285. — [3]) Limberger, Pharm. Centralbl. 1837, S. 783. — [4]) Priwoznik, Ann. Ch. Pharm. *168*, S. 126. — [5]) Lefort, Jahresber. d. Chem. 1851, S. 358. — [6]) Péan de St. Gilles, Ann. ch. phys. [3] *46*, p. 47. — [7]) Pharm. Vierteljahrsschr. *1*, S. 275. — [8]) Weltzien, Ann. Ch. Pharm. *138*, S. 129. — [9]) Brescius, J. pr. Chem. [2] *73*, S. 272. — [10]) Graham, Ann. Ch. Pharm. *121*, S. 46. — [11]) Pharm. J. Trans. [3] *2*, p. 1010. — [12]) Berlandt, Arch. f. Pharm. [2] *144*, S. 9. — [13]) Athenstödt, Chem. Centralbl. 1871, S. 822. — [14]) Oltmanns, Dingl. pol. J. *209*, S. 464. — [15]) Ann. ch. phys. [3] *46*, p. 47; Jahresber. 1855, S. 401. — [16]) Scheurer-Kestner, Ann. ch. phys. [3] *57*, p. 231; Jahresber. 1859, S. 211; vgl. Debray, Compt. rend. *68*, p. 913; Jahresber. 1869, S. 264. — [17]) Kuhlmann, Compt. rend. *52*, p. 1169; J. pr. Chem. *84*, S. 126. — [18]) Ann. ch. phys. [3] *32*, p. 5. — [19]) Percy, Phil. Mag. [4] *45*, p. 455; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 268. — [20]) Kraut, Arch. Pharm. [2] *116*, S. 36. — [21]) Köhler u. Hornemann, N. Rep. Pharm. (1869) *18*, S. 36. — [22]) Pharm. J. Trans. [2] *11*, p. 73. — [23]) Jahresber. d. Chem. 1869, S. 1053. — [24]) Hoffmann, Arch. Pharm. [3] *5*, S. 134. — [25]) Brescius, Dingl. pol. J. *192*, S. 125.

Die Lösung des dialysirten Eisens ist bei einem Gehalt von 1 Proc. Oxyd dunkelroth; sie lässt sich durch Eindampfen etwas concentriren, gerinnt aber dann beim Stehen zu einer dem Blutkuchen ähnlichen Gallerte. Das lösliche Eisenoxyd gerinnt ferner leicht bei Zusatz von etwas gelöstem Alkali oder Alkalisalz oder von Schwefelsäure oder festen organischen Säuren; waren verdünnte Lösungen der Salze angewendet, so löst sich die Gallerte wieder leicht und vollständig in destillirtem Wasser; ist das Gerinnen durch nicht sehr verdünnte Lösungen bewirkt, so ist die Gallerte trübe und verhält sich wie gefälltes Eisenoxydhydrat; sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Säuren [13]). Das dialysirte Eisen wird als Arzneimittel angewendet; es ist in der Färberei als Beize empfohlen, da das Eisenoxyd sich hier leicht mit der Faser verbinden kann [14]).

7) Lösliches Eisenoxydhydrat. Lösliches Metaeisenoxyd von Péan de St. Gilles, im trocknen Zustande $Fe_2O_4H_2$ wird nach P. d. St. G. dargestellt, wenn die kalt bereitete Lösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhitzt und dann mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure oder mit etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz versetzt wird; es bildet sich ein rothbrauner körniger Niederschlag, der auf porösem Porzellan zu einem braunen glänzenden Firniss eintrocknet [15]). Dasselbe Oxyd bildet sich, wenn gelöstes basisches Eisenoxydnitrat ($Fe_2O_2N_2O_6$) im zugeschmolzenen Glasrohre längere Zeit auf 100° erhitzt wird, die Lösung dann mit etwas Salzsäure, Salpetersäure oder schwefelsaurem Kali versetzt, und der so erhaltene Niederschlag auf porösem Porzellan getrocknet wird [16]).

Das so erhaltene trockne Oxydhydrat löst sich in reinem Wasser zu einer im auffallenden Licht trüben, in durchfallendem Licht klaren rothbraunen geschmacklosen Flüssigkeit. Concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure und schon geringe Mengen schwefelsaurer Salze scheiden das Oxyd aus der wässerigen Lösung ab; der Niederschlag löst sich wieder in reinem Wasser; die Lösung giebt mit Essigsäure und Blutlaugensalz versetzt keinen Niederschlag von Berlinerblau.

Eisenoxydhydrat wird durch Wasserstoffhyperoxyd nicht verändert; es giebt mit Schwefelwassersoff ein entsprechendes Sulfid; es wirkt auf schweflige Säure, Zinnchlorür und andere Körper oxydirend, ebenso auf viele besonders faulende organische Körper, feuchtes Holz etc.; bei Luftabschluss bilden sich hier leicht Eisenoxydulcarbonat oder andere Oxydulverbindungen, bei Luftzutritt nimmt das Eisenoxyd den Sauerstoff aus der Luft sogleich wieder auf, und wirkt dann von neuem oxydirend; es zeigt also gegenüber den organischen Körpern ein analoges Verhalten wie Stickoxyd gegenüber einem Gemenge von schwefliger Säure und Luft [17]).

Eisenoxydhydrat verbindet sich mit Säuren (s. Eisenoxydsalze S. 1122) und ähnlich wie Thonerde auch mit Basen; der durch Fällen von Eisenoxydsalzen mit überschüssigem Alkali erhaltene Niederschlag hält Alkali zurück, welches selbst durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser nur langsam und kaum vollständig entzogen wird; beim Glühen eines Gemenges von Eisenoxyd oder dessen Hydrat mit kohlensaurem Kali oder Natron entweicht Kohlensäure (nach Schaffgotsch auf 1 At. Fe_2O_3 = 1 At. CO_2); die so erhaltene Masse ist leberbraun und zieht an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an. Der Eisenrost nimmt an der Luft immer Ammoniak auf (Vauquelin). Aus einer Mischung von 1 At. Fe_2Cl_6 und 4 At. $CaCl_2$ fällt Kali einem weissen Niederschlag $Fe_2O_3 . 4\,CaO$ (Pelouze [18]). Beim Glühen von 190 Thln. Eisen mit 66,5 Kalk oder von 100 Thln. Eisenoxyd und 100 Thln. Kreide im Platintiegel wird eine rothbraune magnetische Verbindung $Fe_2O_3 . CaO$ von 4,693 specif. Gewicht zuweilen in Krystallen erhalten [19]). Wird eine Lösung von 6 At. schwefelsaurer Magnesia und 1 At. Eisenchlorid in überschüssige siedende Kalilauge von 1,1 gegossen und der Niederschlag einige Stunden mit der Lauge gekocht, so wird der zuerst braune Niederschlag allmälig weiss und $= Fe_2O_3 . 6\,MgO + 9\,H_2O$; bei 210° verliert er die Hälfte des Wassers [20]); Ammoniak verändert den Niederschlag nicht, Salmiak löst beim Erwärmen die Magnesia.

Eine Verbindung von Eisenoxyd mit Magnesia findet sich im Magnoferrit, mit Zinkoxyd im Franklinit, mit Eisenoxydul im Magneteisenstein (s. S. 1124). Eisenoxydhydrat verbindet sich auch leicht mit manchen organischen Körpern mit der Pflanzenfaser und mit Farbstoffen, darauf beruht die Anwendung der Eisenbeizen (s. S. 1104), die Bildung von Rostflecken auf Baumwolle und Leinenfaser; zur Entfernung derselben dient Oxalsäure oder Kalibioxalat (Sauerkleesalz), welches besonders leicht in Berührung mit metallischem Zinn das Oxyd lösen soll.

Eine eigenthümliche Verbindung bildet Eisenoxydhydrat mit Zucker und Alkali, das sogenannte Eisensacharat, Eisenzucker (*ferrum oxydatum sacharatum solubile*). Zu seiner Darstellung werden nach der *Pharm. Germ.* 20 Thle. Eisenchloridlösung (von 1,48 specif. Gew.) und 20 Thle. Zuckerlösung (2 Zucker auf 1 Wasser) mit 40 Thln. kaustischer Natronlauge (von 1,33 specif. Gew.) versetzt; nach 24stündigem Stehen wird die klare Flüssigkeit in 300 Thle. heisses Wasser gegossen; der

so entstandene Niederschlag wird abgepresst mit 90 Thln. Zuckerpulver gemischt und dann im Wasserbad getrocknet. Dieser Niederschlag ist ein rothbraunes Pulver von süssem kaum eisenhaftem Geschmack, welches sich in 5 Thln. Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit vollständig löst. Nach Köhler und Hornemann[21]) wird ein Gemenge von gleichen Theilen Eisenchloridlösung (von 1,48 specif. Gew.) und Zuckersyrup mit überschüssiger Natronlauge versetzt, die klare Lösung wird mit viel Wasser verdünnt zum Sieden erhitzt, es scheidet sich lösliches Eisenoxydhydrat ($Fe_2O_3 . 6 H_2O$) ab, welches nach dem Auswaschen mit Zuckerpulver gemischt im Wasserbad getrocknet wird. Die trockne Masse löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser auf, die gelbbraune Lösung schmeckt rein süss und nicht metallisch, sie wird weder beim Verdünnen noch beim Kochen zersetzt, bei Zusatz aber selbst von sehr wenig eines neutralen Salzes zu der Lösung scheidet sich schon in der Kälte rascher beim Kochen lösliches Eisenoxydhydrat ab, besonders wenn die Lösung sehr verdünnt war. Wie die Mineralsalze wirken auch geringe Mengen von manchen Pflanzenalkaloiden, Morphin u. dgl., ferner Salicin, auch geringe Mengen ätherischer Oele. Auf Zusatz von concentrirten Säuren (auch von organischen) zu der Lösung des Eisensacharats scheidet sich gewöhnliches unlösliches Eisenoxydhydrat ab.

In der Lösung von Eisenoxydsacharat bringen Schwefelammonium und Galläpfeltinctur die gewöhnlichen Eisenreactionen hervor; dagegen zeigen Schwefelcyankalium, Blutlaugensalz, die reinen, und die kohlensauren und phosphorsauren Alkalien u. a. m. hier nicht die Gegenwart von Eisenoxyd an.

Nach Siebert[22]) soll eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit einer Lösung von Zucker in wässerigem Ammoniak versetzt, und die klare Lösung dann mit starkem Alkohol gefällt und ausgewaschen werden. Das braune geruchlose und geschmacklose Pulver löst sich in Wasser und auch in Branntwein, nicht in starkem Alkohol. Die wässerige Lösung wird nicht durch Zusatz von alkalischen oder neutralen Salzen zersetzt, aber leicht durch die Alkalimetallchloride und auch durch schwache Säuren.

Nach Siebert wäre die Verbindung $2 Fe_2O_3 . C_{12}H_{22}O_{11} . 4 H_2O$; nach Gerhard's[23]) Angabe enthält der Niederschlag auch Alkali, nach der angegebenen Darstellung also Ammoniak; beim Trocknen geht etwas Ammoniak fort und der Niederschlag ist dann unlöslich in reinem, löslich aber in alkalischem Wasser; beim Neutralisiren des Alkalis mit Säuren fällt das Eisenoxyd nieder. Danach ist Alkali wohl ein wesentlicher Bestandtheil des Eisensacharats und seine Zusammensetzung soll mit Natronlauge dargestellt $= 4 Fe_2O_3 . Na_2O + 2 C_{12}H_{22}O_{11} + 10 H_2O$ sein.

Eisenchlorid giebt auch mit Glycerin und Natronlauge eine lösliche Verbindung, welche sich weniger leicht zersetzen soll, als die Zucker haltende Lösung. Das Eisensacharat wird als diätetisches Mittel angewendet, es ist namentlich auch als Antidot bei Arsenikvergiftung empfohlen; es empfiehlt sich für innere Anwendung, weil es durchaus nicht metallisch schmeckt.

Das Eisenoxyd ist eine schwache Base, die neutralen Ferrisalze sind $= Fe_2\dot{R}_6$, (wo $\dot{R}H$ eine einwerthige Säure darstellt); doch bilden sich auch basische lösliche ($Fe_2O . \dot{R}_4$) und unlösliche Salze $Fe_2O_2\dot{R}_2$. Die Ferrisalze haben oft die analoge Zusammensetzung wie die Thonerdesalze, und sind diesen isomorph; namentlich bildet Eisenoxyd dem Thonerdealaun analoge Doppelsalze.

Die Eisenoxydsalze werden direct durch Lösen von Eisenoxydhydrat dargestellt, oder durch Oxydation der Eisenoxydulsalze unter Zusatz der nöthigen Säure, um $2 Fe\dot{R}_2$ in $Fe_2\dot{R}_6$ überzuführen. Die neutralen Salze sind wasserfrei meistens weiss, wasserhaltend gelblich oder braun; Nitrat, Fluorid u. a. m. geben farblose Lösungen, die Lösung des Chlorids ist braungelb, die von Schwefelcyaneisen, des Acetats und des Meconats sind blutroth. Die verdünnten Lösungen der Neutralsalze werden beim Erhitzen dunkler, indem sich lösliches basisches Salz bildet, beim weiteren Erhitzen der neutralen oder mit essigsaurem Natron versetzten Lösung fällt unlösliches basisches Salz oder Oxydhydrat nieder. Auch auf Zusatz von concentrirter Säure oder von Alkalisalz werden manche lösliche basische Salze zersetzt.

Durch Glühen werden die Salze mit flüchtigen Säuren zersetzt.

Durch oxydirbare Körper, Eisen, Zink, Kupfer, schweflige Säure, phosphorige Säure und deren Salze, unterschwefligsaures Natron, Zinnchlorür u. a. m. werden die Salze reducirt zu Eisenoxydulsalzen, durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, durch Jodkalium unter Abscheidung von Jod; organische Körper bewirken die Reduction oft nur bei Einwirkung von Licht, so Aether, Alkohol, Weinsäure, Gallussäure u. a.

Schweflige Säure färbt dabei Eisenoxydsalze zuerst tief roth, Schwefelwasserstoff bringt zuerst eine rasch verschwindende blaue Färbung, unterschwefligsaures Salz eine violette oder schwarzrothe Färbung hervor.

Reine Alkalien fällen aus Eisenoxydsalzen rothbraunes Eisenoxydhydrat, im überschüssigen Fällungsmittel nicht löslich; kohlensaure und doppeltkohlensaure Alkalien fällen auch Eisenoxydhydrat aber mit etwas hellerer Farbe; der Niederschlag löst sich bei einer bestimmten Concentration in überschüssigem kohlensauren Alkali mit rothbrauner Farbe (Stahl's Eisentinctur S. 1135). Viele organische Substanzen, Citronsäure, Weinsäure, Zucker, Zersetzungsproducte von Papier hindern die Fällung durch reine und kohlensaure Alkalien. Auch die kohlensauren Erdalkalien sowie die Oxydhydrate und Carbonate von Zink, Mangan, Blei und Kupfer fällen die Eisenoxydsalze, aber nicht die Eisenoxydulsalze. Phosphorsaures Natron fällt weisses Ferriphosphat, welches in verdünnten Säuren löslich ist, und bei überschüssigem Fällungsmittel sich auch in reinem oder kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Natron (nicht in Natronhydrat) mit brauner Farbe löst. Arsensaures Natron fällt weisses Ferriarseniat. Ferrocyankalium fällt aus angesäuerter Lösung (nicht aus alkalischen Lösungen) auch bei grosser Verdünnung Berlinerblau, welches in verdünnten Säuren (ausser Oxalsäure) und in verdünntem Alkali nicht löslich ist, durch concentrirte Kalilauge unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt wird. Der bei Zusatz von überschüssigem Ferrocyankalium erhaltene Niederschlag löst sich in reinem Wasser (lösliches Berlinerblau), nicht in salzhaltendem. Ferricyankalium färbt die Lösungen von oxydulfreien Eisenoxydsalzen braun, oder bei Ueberschuss von Eisensalz grünlich; bei Zusatz von oxydirbaren Körpern bildet sich sogleich Berlinerblau. Schwefelcyankalium färbt selbst sehr verdünnte Eisenoxydlösungen blutroth, 1 Thl. Eisenchlorid in 500000 Thln. Wasser gelöst, ist dadurch noch nachweisbar, und bei dickeren Schichten selbst noch bei stärkerer Verdünnung; kaustische Alkalien, verschiedene Säuren und deren Alkalisalze, Phosphorsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. a. bewirken sogleich Entfärbung.

Schwefelwasserstoff reducirt die angesäuerten Oxydsalze unter Abscheidung von Schwefel (welcher zuerst blau erscheint), ohne Bildung von Eisensulfuret; Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen, bei grosser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit dunkelgrün. Bernsteinsaures und benzoesaures Natron fällt die neutralen Salze röthlich-braun. Gallussäure färbt die Eisenoxydsalze tief blauschwarz Gerbsäure bewirkt dieselbe Färbung, und giebt nach kurzer Zeit einen Niederschlag (schwarze Tinte), der in Säuren leicht löslich ist, und durch Chlor zerstört wird.

Mekonsäure und deren Salze färben die Eisenoxydsalzlösungen lebhaft roth. Salicylsäure bringt selbst in sehr verdünnten Lösungen eine violette Färbung hervor, freie Säuren, selbst Essigsäure, verhindern die Färbung.

Borax oder Phosphorsalz geben mit Eisenoxyd vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme eine in der Hitze dunkelrothe Perle; beim Erkalten verschwindet die Färbung; in der inneren Flamme bildet sich Eisenoxydulsalz.

Um sehr geringe Mengen Eisenoxyd zu erkennen, dient besonders das Ferrocyankalium (blaue Färbung oder Niederschlag), das Schwefelcyankalium (rothe Färbung), und die Galläpfeltinctur (blauschwarze Färbung), und Ferricyankalium mit einer sehr geringen Menge Zinnchlorür oder schwefliger Säure versetzt (blaue Färbung oder Fällung); oder Salicylsäure (violette Färbung).

5. Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxyd verbindet sich wie mit anderen Basen M_2O auch mit Eisenoxydul.

Der beim Erhitzen von Eisen an der Luft sich bildende Eisenhammerschlag enthält Eisenoxydul und Oxyd; nach Berthier[1] = $4\,FeO\,.\,Fe_2O_3$; die gleiche Zusammensetzung geben Beaujeu und Mene[2] an; Maumene[3] giebt $20\,FeO\,.\,9\,Fe_2O_3$ (vielleicht $2\,FeO\,.\,Fe_2O_3$). Der Hammerschlag ist keine homogene Verbindung, wie schon das Ansehen zeigt; er enthält aussen mehr Oxyd, im Innern oft noch Metall; nach Mosander[4] ist die innere schwarzgraue Schicht $6\,FeO\,.\,Fe_2O_3$.

Eisenoxyduloxyd: [1]) Ann. ch. phys. [2] *27*, p. 19. — [2]) Beaujeu u. Mène, Compt. rend. *61*, p. 1135. — [3]) Bull. soc. chim. *16*, p. 25; Jahresber. d. Chem. 1871, S. 296. — [4]) Pogg. Ann. *6*, S. 35. — [5]) Völcker, Wien. Acad. Ber. *66*, S. 193. — [6]) Mitscherlich, Pogg. Ann. *15*, S. 622. — [7]) Sidot, Compt. rend. *69*, p. 201; Jahresber. 1869, S. 251. — [8]) Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. *21*, S. 582. — [9]) Hauer, Wien. Acad. Ber. *13*, S. 456. — [10]) Kuhlmann, Compt. rend. *52*, p. 1283; Debray, Ebend. p. 985. — [11]) Deville, Ebend. *53*, p. 199. — [12]) Ann. Ch. Pharm. *108*, S. 56. — [13]) Dt. chem. Ges. 1873, S. 1384. — [13]) Plattner, Chem. Centralbl. 1856, S. 813. — [14]) Preuss: Ann. Ch. Pharm. *26*, S. 96. — [15]) Wöhler, Ebend. *28*, S. 92. — [16]) Böttger, Dessen Beiträge *2*, S. 12. — [17]) Compt. rend. *69*, p. 179. — [18]) Schober, Chem. Centralbl. 1870, S. 449.

Ein stahlgraues Magneteisen [5]) von 5,63 specif. Gewicht aus einem Hüttenwerk hatte die Zusammensetzung $9\,FeO\,.\,Fe_2O_3$.

Das Eisenoxyduloxyd $FeO\,.\,Fe_2O_3$ kommt natürlich als Magneteisen vor, die gleiche Verbindung soll sich beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoffgas oder vor dem Gebläse bilden, beim Glühen von Eisen in Wasserdampf oder in Kohlensäure *), und beim längeren Glühen von Eisenoxyd [7]) für sich; ferner beim schwachen Glühen von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron [8]) und Auswaschen mit Wasser, und beim Glühen von Ammonium-Eisenchlorür an der Luft [9]), beim Schmelzen von Eisenvitriol mit Chlorcalcium in bedeckten Tiegeln [10]), oder von phosphorsaurem Eisenoxyd mit 4 Thln. schwefelsaurem Natron und beim Erhitzen von Eisenoxydul in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas [11]), beim Erhitzen von Eisenfluorid mit Borsäure bei Abschluss der Luft [12]); nach Spiller [13]) ist auch das beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Eisen erhaltene Product Eisenoxyduloxyd $= Fe_3O_4$. Auch verschiedene Hüttenproducte enthalten dieses Eisenoxyduloxyd, so Eisenfrischschlacken [13]).

Eisenoxyduloxyd wird zuweilen in regulären Octaedern oder Tetraedern erhalten, gewöhnlich als dichte krystallinische schwarze Masse, welche vom Magnet angezogen wird und sehr hart ist. Beim Glühen an der Luft verbrennt es zu Eisenoxyd; durch Glühen mit Wasserstoff, Kohle oder Kohlenoxyd wird es zu Metall reducirt. In Ammoniakgas erhitzt bildet sich Stickstoffeisen. In Säuren löst es sich, Gemenge von Oxydulsalz und Oxydsalz bildend (s. unten); wird überschüssiges Eisenoxyduloxyd mit etwas Salzsäure behandelt, so löst sich das Oxydul, während Eisenoxyd zurückbleibt. Ein unreines Eisenoxyduloxyd ist zum Theil das früher gebräuchliche *Aethiops martialis* oder Eisenmohr (s. Bd. I, S. 102).

Eisenoxyduloxydhydrat bildet sich zuweilen beim Rosten von Eisen, wie bei der theilweisen Oxydation von Eisenoxydhydrat, und bei der theilweisen Reduction von Eisenoxydhydrat.

Wird Eisenoxydulhydrat der Luft ausgesetzt, oder ein Oxyd haltendes Eisenoxydulsalz mit Alkali gefällt, so scheidet sich grünes Eisenoxyduloxydhydrat ab, welches wechselnde Zusammensetzung hat und an der Luft leicht in braunes Oxydhydrat sich umwandelt. Schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat wird auch von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Lässt man Eisenfeile einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt längere Zeit an der Luft stehen, so bildet sich schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat $FeO\,.\,Fe_2O_3\,.\,H_2O$, der ursprüngliche *Aethiops Martialis* von Lemery. Ein gleiches oder ähnliches Product bildet sich auch, wenn frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit feinem Eisenpulver und Wasser gemengt einige Zeit erhitzt wird [14]).

Am sichersten stellt man die Verbindung so dar, dass man ein Gemenge von 1 At. Eisenvitriol und 1 At. Eisenoxydsulfat in Wasser gelöst mit Ammoniak fällt, und dann die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden ist [15]). Auch wenn der mit kohlensaurem Natron aus Eisenvitriol erhaltene Niederschlag mit ziemlich concentrirter Kalilauge gekocht wird, bildet sich schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat [16]).

Das Eisenoxyduloxydhydrat ist getrocknet schwarz oder braunschwarz, es bildet spröde Stücke mit muscheligem Bruch, und ist magnetisch. Bei Abschluss der Luft auf 90^0 erhitzt verliert es alles Wasser, und es bleibt schwarzes Eisenoxyduloxyd; an der Luft erhitzt bildet sich Eisenoxyd. Es absorbirt [18]) aus ihren Lösungen viele Salze, die Nitrate von Blei, Kupfer, Silber u. a. m.

Eisenoxyduloxydsalze. Bei der theilweisen Oxydation von Eisenoxydulsalz oder der theilweisen Reduction von Oxydsalz wird ein Gemenge von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz erhalten. Ebenso verhalten sich die Lösungen von Eisenoxyduloxyd in Säuren als ein Gemenge von beiden Salzen; nach Lefort [17]) jedoch bildet das Oxyduloxyd Fe_3O_4 mit Säuren eigenthümliche Salze, welche durch Abdampfen der Lösungen über Schwefelsäure erhalten werden; das Chlorür-Chlorid $Fe_3Cl_8 + 18\,H_2O$ bildet blumenkohlähnliche Krystalle; das Sulfat $Fe_3O_4\,.\,6\,SO_3 + 15\,H_2O$ bildet weisse sehr hygroskopische Krystalle $Fe_3(SO_4)_4 + (SO_4H_2)_2 + 13\,H_2O$; Blausäure bildet das Cyanür-Cyanid $Fe_3Cy_8 + 3\,H_2O$. Auch Arsensäure und Phosphorsäure sollen eigenthümliche Oxyduloxydsalze bilden; das phosphorsaure Eisenoxyduloxyd durch Oxydation des Oxydulsalzes an der Luft gebildet ist schmutzig blau; das Eisenoxydphosphat weiss. Die Lösungen der Salze zersetzen sich leicht beim Erwärmen auf 60^0 bis 70^0, und enthalten dann ein Gemenge von Oxydulsalz und Oxydsalz.

---

*) Gruner, Ann. Ch. Pharm. *161*, S. 122.

6. Eisensäure.

Das Trioxyd des Eisens; es ist weder als wasserfrei FeO_3, noch als Hydrat FeO_4H_2 im isolirten Zustande bekannt, sondern nur als Alkalisalz, welches (1840) von Fremy[1]) dargestellt und zuerst untersucht, später auch von Rose[2]) und Smith[3]) untersucht ward. Stahl (1707 †) hatte schon beobachtet[4]), dass Eisen mit Salpeter verkalkt mit Wasser eine rothe Lösung giebt; Eckeberg hatte (1802) beim Behandeln der Schmelze von Gadolinit und Kalihydrat mit Wasser eine dunkelrothe Lösung erhalten, in welcher er kein Mangan, sondern nur Eisen fand. Becquerel[5]) bemerkte (1832), dass die Schmelze von Eisenoxyd mit Kali beim Behandeln mit Wasser Sauerstoff entwickelt, wie er annahm durch Zersetzung von Kaliumhyperoxyd. Fremy erkannte zuerst, dass die rothe Lösung ein höheres Oxyd des Eisens, die Eisensäure enthalte. Eisensaures Kali bildet sich beim Glühen von Eisen mit Salpeter, oder von Eisenoxyd mit Kalihydrat und Salpeter. Ein Gemenge von 1 Thl. feiner Eisenfeile und 2 Thln. trocknem Salpeter wird in einen am Boden schwach rothglühendenTiegel eingetragen, sobald die Entzündung an einem Punkte beginnt, wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, die Entzündung pflanzt sich durch die ganze Masse fort, wobei diese sich stark aufbläht, daher ein grosser Tiegel nothwendig. Die grünlich-graue Masse wird nach dem Erkalten zerstossen in ein gut verschlossenes Gefäss gebracht[6]). Nach A. W. Hofmann[7]) kann das Gemenge von 1 Thl. Eisenpulver (*Limatura ferri alcohol.*) mit 2 bis 3 Thln. Salpeter (20 bis 30 Grm.) auch in einem Glasballon über der Gaslampe bis zum Erglühen erhitzt werden.

Das eisensaure Salz wird auch durch Glühen von Eisenoxyd mit 6 bis 8 Thle. Kalihydrat und etwas Salpeter erhalten.

Gelöstes eisensaures Salz wird auf nassem Wege dargestellt, indem man 5 Thle. frisch gefälltes und zwischen Papier abgepresstes Eisenoxydhydrat mit 10 Thln. Kalihydrat und 16 Thln. Wasser zusammenbringt, oder eine Lösung von 5 Thln. Kalihydrat und 8 Thln. Wasser mit $^1/_5$ ihres Volums Eisenchloridlösung von 1,13 specif. Gewicht gemischt verwendet[8]) und durch die Flüssigkeit einen raschen Strom Chlorgas unter Vermeidung eines Ueberschusses einleitet, die Bildung des Salzes erfolgt am leichtesten bei 30^0 bis 40^0; Erwärmung über 50^0 ist zu vermeiden, weil sich sonst das Salz wieder zersetzt. Man erhält so eine kirschrothe Lösung des Salzes; bei stärker concentrirter Kalilauge auch wohl das trockne Salz als ein schwärzliches Pulver.

Auf elektrolytischem Wege[9]) wird eisensaures Kali erhalten, indem ein galvanischer Strom 24 Stunden lang in eiskalte möglichst concentrirte Kalilauge (1 Thl. Kalihydrat auf 4 Thle. Wasser nach Hofmann) geleitet wird, in welcher ein mit derselben Lauge gefüllter Thoncylinder steht; als positiver Pol dient hierbei ein Stück englisches Gusseisen im äusseren, als negativer Pol Platin oder Eisen im inneren Gefäss; anfangs entwickelt sich am Gusseisenpol etwas Sauerstoff, später färbt die Flüssigkeit sich roth und es setzen sich wohl auch mikroskopische Krystalle von eisensaurem Salz ab.

Das eisensaure Kali ist im festen Zustande kaum bekannt; die Lösung ist amethystroth oder kirschroth, wenn concentrirt nur in dünnen Schichten durchsichtig. Die verdünnte Lösung ist leichter zersetzbar als eine concentrirtere; bei Gegenwart von freiem Kali ist sie weniger leicht zersetzbar und lässt sich sogar ohne Veränderung kurze Zeit auf 100^0 erhitzen; bleibt die Lösung einige Zeit stehen, oder wird sie vorsichtig erwärmt, so bildet sich zuerst unter Freiwerden von etwas Sauerstoff eine grüne Lösung[10]), welche sich beim Stehen besonders beim Erwärmen entfärbt unter weiterer Entwickelung von Sauerstoff und Abscheidung von Eisenhydroxyd; Chlor entfärbt die grüne Lösung zuerst, dann wird die Flüssigkeit roth durch Wiederbildung von Eisensäure-Salz. Säuren zersetzen die rothe Lösung sogleich, indem die Eisensäure in Sauerstoff und Eisenoxyd zerfällt; bei Anwendung von Salzsäure entwickelt sich Chlor. Oxydirbare Substanzen, schweflige Säure, Ammoniaksalze, organische Substanzen reduciren die Eisensäure sogleich; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium färben die concentrirte Lösung von eisensaurem Kali grün, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung hellgrünn, beim Erwärmen

---

Eisensäure: [1]) Compt. rend. *12*, p. 23; *14*, p. 442; *15*, p. 1106; *16*, p. 187; Ann. ch. phys. [3] *12*, p. 361. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *48*, S. 230. — [3]) Phil. Mag. [1843] *23*, p. 217. — [4]) Kopp's Gesch. d. Chem. *1*, S. 192. — [5]) Ann. ch. phys. [2] *51*, p. 105. — [6]) Trommsdorff, Arch. Pharm. *68*, S. 103; Wakenroder, Ebend. *72*, S. 41. — [7]) Dt. chem. Ges. 1869, S. 239. — [8]) Merz, J. pr. Chem. *101*, S. 268. — [9]) Poggendorff, Pogg. Ann. *54*, S. 373; Rose, Ebend. *59*, S. 315. — [10]) J. de Mollins, Dt. chem. Ges. 1871, S. 626; Städel, Jahresber. 1875, S. 75.

braun, aber beim Erkalten wieder grün; es scheint sich hierbei ein Sulfosalz eines Eisentrisulfids FeS_3 zu bilden.

Eisensaures Natron wird wie das Kalisalz dargestellt. Das Barytsalz[10]) FeO_4Ba wird durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorbarium als voluminöser dunkel karmoisinrother Niederschlag erhalten, der getrocknet ziegelroth oder rosenroth erscheint; das Salz ist ziemlich beständig, es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht sogleich, es löst sich in Essigsäure mit rother Farbe; durch Erhitzen für sich oder auf Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Salz zersetzt[3]).

Fy.

Eisenoxydulalaun syn. Halotrichit.

Eisenpecherz ist Triplit, der Pitticit und dichter wachsglänzender Limonit genannt.

Eisenperidot syn. Hyalosiderit und Fayalit.

Eisenphosphide, Eisenphosphorete. Phosphoreisen bildet sich auf trocknem Wege durch Reduction von Eisenphosphat durch Glühen mit Kohle, sowie bei Reduction von Kalkphosphat mittelst metallischem Eisen, ferner auf nassem Wege durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Eisensalz. Eisenphosphid schmilzt leicht mit Eisen in allen Verhältnissen zusammen, und solche Gemenge können leicht für bestimmte Verbindungen angesehen werden.

Wir kennen etwa fünf Eisenphosphorete, von denen einige vielleicht auch nur Gemenge sind. Sie sind besonders von Freese[1]) untersucht. Die Eisenphosphide verändern sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; beim Glühen an der Luft verbrennt der Phosphor; Salzsäure löst das Phosphoreisen beim Erhitzen meistens langsam, ein Theil des Phosphors bildet dabei Phosphorsäure, ein anderer Theil entweicht als Phosphorwasserstoffgas. Verdünnte Schwefelsäure wirkt ähnlich wie Salzsäure, aber meistens langsamer.

Salpetersäure und noch leichter Salpeter-Salzsäure lösen das Phosphoreisen, wobei aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. Concentrirte Schwefelsäure wirkt ähnlich unter Entwickelung von schwefliger Säure.

1. Das Phosphid[1]) Fe_2P, zuerst von Bergmann für ein eigenthümliches Metall gehalten, und *Siderum* oder *Hydrosiderum* genannt, wird durch Glühen von $3^1/_2$ Thln. phosphorsaurem Eisenoxyd mit 1 Thl. Kienruss unter einer Kochsalzdecke erhalten. Es ist ein hellgraues metallisches nicht magnetisches Pulver von 5,74 specif. Gew. es wird beim Glühen in Wasserstoff nicht zersetzt, an der Luft geglüht bildet sich wieder Eisenphosphat.

2. Das Phosphid Fe_3P_2 bildet sich, wenn zu einem Gemenge von Phosphor mit Kalilauge, welches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, Eisenvitriollösung gesetzt wird; der Niederschlag wird rasch grau und zuletzt schwarz; wiederholt mit heisser Kalilauge behandelt, dann mit Salzsäure ausgekocht, bleibt Phosphoreisen als schwarzes Pulver zurück[2]), welches in Kohlensäureatmosphäre getrocknet wird; es ist magnetisch und entzündet sich schon unter 100^0.

3. Das Phosphid Fe_4P_3 wird durch Reduction von Eisenoxydphosphat im Wasserstoffstrom bei andauernder Weissglühhitze erhalten. Es ist eine grauweisse metallglänzende nicht geschmolzene Masse, die nicht magnetisch ist, an der Luft sich nicht verändert[3]).

4. Das Phosphid FeP bildet sich beim Erhitzen von Einfach-Schwefeleisen FeS oder von Eisenchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoff, sowie beim Glühen von Eisen in Phosphordampf, wobei die Verbindung unter Feuererscheinung erfolgt. Es ist ein graues oder schwarzes Pulver, nicht magnetisch, von 5,21 specif. Gewicht[1]) [4]).

5. Das Phosphid Fe_3P_4 wird durch Erhitzen von Schwefelkies oder von wasserfreiem Eisenchlorür oder von reducirtem Eisen in Phosphorwasserstoffgas[5]) erhalten. Es ist ein graues nicht magnetisches Pulver von 5,04 specif. Gewicht.

6. Sidot[6]) stellt durch Glühen von Clavierdraht in Phosphordampf und nachheriges Schmelzen ein Phosphid dar, nach ihm Fe_4P, vom Ansehen des Roheisens, sehr hart, magnetisch, im Innern zeigt es oft deutliche Krystalle, stahlgraue prismatische Prismen; nach Daubree[7]) wurde ein gleiches Phosphoreisen beim

---

Eisenphosphide: [1]) Freese, Pogg. Ann. *132*, S. 225; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 285. — [2]) Schenck, Chem. Soc. J. [2], *11*, p. 826; Chem. Centralbl. 1873, S. 562. — [3]) Struve, Jahresber. d. Chem. 1860, S. 77. — [4]) Schrötter, Wien. Acad. Ber. 1849, S. 301; Hvosleff, Ann. Ch. Pharm. *100*, S. 99; H. Rose, Pogg. Ann. *24*, S. 301. — [5]) Rose, Pogg. Ann. *24*, S. 333. — [6]) Compt. rend. *74*, p. 1425; Dt. chem. Ges. 1872, S. 534. — [7]) Compt. rend. *74*, p. 1427. — [8]) Ebend. *74*, p. 1249; Dt. chem. Ges. 1872, S. 604.

Glühen von phosphorsaurem Kalk mit Eisen erhalten. Freese[8]) hält dieses letzte Phosphoret wie einige andere Phosphide, deren Zusammensetzung zu Fe_4P_3, Fe_3P_8 und Fe_6P u. s. w. angegeben werden, für Gemenge von Phosphoreisen mit metallischem Eisen.

7. Das Phosphid Fe_5P_2 erhielt Percy als Rückstand beim Auflösen eines unreinen Kupfers mit verdünnter Salpetersäure, wobei es als ein schwarzes Pulver zurückblieb.

Eisenphyllit syn. Vivianit. *Fg.*

Eisenplatin wurden gewisse, sonst zu Platin gerechnete Vorkommnisse genannt, welche sich bei einem Eisengehalte von 13 bis 20 Proc. durch ein auffallend niedriges specif. Gew. = 14,0 bis 15,0 auszeichnen, doch dem Platin im Aussehen gleichen. Dass der Magnetismus, bisweilen polar, dieses Eisenplatin von anderem Platin unterscheide, ist nicht durchgehends der Fall, weil auch Platin mit weniger Eisengehalt magnetisch ist und umgekehrt eisenreiches keinen Magnetismus zeigt. *Kt.*

Eisenquarz syn. Eisenkiesel.

Eisenrahm ist zartschuppiger Hämatit, welcher lockere blutrothe durchscheinende Schuppen bildet, eingesprengt, als Ueberzug und Anflug vorkommt.

Eisenrahm, brauner syn. Wad.

Eisenresin syn. Oxalit.

Eisenrosen sind rosettenförmige bis kugelige Gruppen eisenschwarzer lamellarer Hämatitkrystalle, welche in polysynthetische kurze prismatische Krystalle überführen, deren Basisflächen vertieft und getäfelt sind, während die prismatischen Seitenflächen zahlreiche Einschnitte haben. Sie finden sich im Gotthardgebiete und im Tavetsch in der Schweiz, sind titanhaltig und wurden als Basanomelan vom Hämatit getrennt. *Kt.*

Eisenrost s. unter Eisen S. 1051.

Eisenrutil syn. Nigrin.

Eisensacharat, Eisenzucker s. unter Eisenoxyd.

Eisensäure s. Eisenoxyde (S. 1125).

Eisensafran, *Crocus martis* und *Crocus martis aperitivus* s. Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.

Eisensalmiak s. unter Eisenchlorid (S. 1109).

Eisensammterz, schaumiger Wad.

Eisensand, das sandig vorkommende Iserin und Ilmenit.

Eisensand, magnetischer, als Sand vorkommender Magnetit.

Eisensandstein, eisenschüssiger Sandstein, gelb, braun bis roth gefärbt.

Eisensauen nennt der Hüttenmann unreine Eisenmassen, die sich im Hohofen am Bodenstein als schwer schmelzbar absetzen; das Eisen ist oft halb gefrischt, häufig enthält es reichlich Graphitblättchen, ferner Silicium, Phosphor, und von anderen Metallen Verbindungen von Chrom, Molybdän, Blei, Vanadin, Titan und andere. Das Titan findet sich oft als Stickstoff-Cyan-Titan in mehr oder weniger deutlichen Krystallen ausgeschieden. Auch beim Verhütten eisenreicher Erze auf Kupfer, Blei, Zinn u. s. w. bilden sich zuweilen solche Ofensauen.

Die nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung einzelner Ofensauen.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Eisen	76,8	73,2	57,5	84,2	64,8	88,5	61,5	90,04
Molybdän	10,0	9,1	27,3	7,0	—	—	—	—
Nickel	1,1	4,6	5,5	—	—	—	—	Spur
Kobalt	3,2	0,8		2,8	—	—	—	0,66
Kupfer	3,4	1,8	2,5	4,5	32,9	—	—	5,34
Mangan	0,02	—	—	—	—	—	—	—
Zinn	—	—	—	—	—	—	30,5	—
Kohlenstoff	0,4	1,4	1,3	1,1	—	—	0,9	0,72
Silicium	0,3	—	—	1,3	0,7	9,0	—	1,64
Schwefel	2,0	0,1	0,5	0,3	1,2	1,2	—	0,40
Phosphor	1,2	6,0	4,6	0,04	—	—	—	1,46
Arsen	1,4	—	—	—	—	—	1,4	0,01
Fremde Metalle	—	—	—	—	4,0[1])	0,8[2])	0,9[3])	—

[1]) Aluminium. — [2]) Wismuth. — [3]) Wolfram.

1 bis 2 Eisensauen aus den Mannsfelder Kupferschieferöfen [4]); 4 Richelsdorfer Eisensauen [5]); 5 Fahluner Eisensauen von Schwarzkupferschmelzen [6]); 6 Eisensauen vom Verschmelzen von Rohschlacke von Plattner; 7 Härtling aus Altenberger Zinnöfen, nach Berthier; 8 vom Kupferhüttenwerk „Stilles Glück" in Schlesien beim Niederschmelzen von armem Schiefer [7]). *Fg.*

Eisenschaum syn. Eisenrahm.

Eisenschlacke s. unter Eisen.

Eisenscheel syn. Wolframit.

Eisenschwamm s. S. 1050.

Eisenschwärze, erdiger Magnetit.

Eisenschwarz wird der Graphit seines Gebrauchs wegen genannt. Als Eisenschwarz kommt auch durch Fällen von Antimonlösung mit Zink erhaltenes Antimonpulver vor, welches benutzt wird, um Gypsfiguren einen grauen eisenfarbenen Ueberzug zu geben. *Fg.*

Eisenseife, *Sapo ferri*, nennt man die Verbindungen von Fettsäuren mit Eisenoxydul oder Eisenoxyd, erhalten durch Fällen von neutralem Eisenoxydul- oder Oxydsalz mit Seifenlösung. Die Eisenoxydulseifen sind schmutzig-grün, werden an der Luft braun, die Eisenoxydseife ist braun. Sie sind unlöslich in Wasser, die meisten löslich in flüchtigen und fetten Oelen wie in Aether und Alkohol. Sie werden als Pflaster benutzt.

Als Eisenseife kommt im Handel eine als äusseres Heilmittel gerühmte Masse vor, welche durch Erhitzen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit Oelsäure erhalten wird. *Fg.*

Eisensilberglanz syn. Sternbergit.

Eisensilicium, Silicium-Eisen. Verbindung von Silicium mit Eisen ist im gewöhnlichen Roheisen enthalten; es bildet sich bei Einwirkung von Eisen auf Silicium [1]) beim Glühen von Kieselerde mit Eisen und Kohle (s. Eisen, kohlenstoffhaltiges S. 1065), und bei Einwirkung von schmelzendem Eisen auf Thon oder andere Silicate. Die aus Silicium und Eisen erhaltenen Körper verhalten sich dem Stahl oder Gusseisen ähnlich [1]).

Durch Glühen von 60 Thln. Fluorsiliciumnatrium mit 20 Thln. Natrium, 60 Thln. Zink und 22 Thln. Gussstahl unter Zusatz von Kochsalz wird ein harter spröder krystallinisch-blätteriger Regulus von 7,02 specif. Gewicht erhalten, welcher in 100 Thln. 10,1 Silicium und 0,9 Kohlenstoff (nahe Fe_4Si) enthält, der selbst von concentrirter Salzsäure nur wenig angegriffen wird. Es löst sich in verdünnter Flusssäure unter Zurücklassung einer geringen Menge von metallglänzenden Krystallen ($FeSi_2$), die durch Säure, auch durch concentrirte Flusssäure nicht angegriffen, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aber zersetzt werden [2]).

Eisenchlorür-Chlornatrium (aus 90 Eisenchlorür und 80 Chlornatrium) giebt mit 5 Thln. Silicium und 28 Thln. Natrium unter Zusatz von Flussspath geschmolzen, ein weisses sprödes Metall nahe Fe_2Si von 6,6 specif. Gew., das sich in Salzsäure langsam unter Siliciumwasserstoffentwickelung löst [1]).

Durch längeres starkes Erhitzen von Eisenchlorür-Chlornatrium (aus 40 Eisen) mit 60 Fluorsilicium-Natrium und 45 Natrium bildet sich ein sehr sprödes schwach magnetisches Metall (nahe $Fe_{10}Si_9$) von 6,24 specif. Gew., fein gepulvert löst es sich in Salzsäure. *Fg.*

Eisensinter syn. Glockerit und Pitticit.

Eisenspath syn. Siderit.

Eisenspeiskobalt ist eisenreicher Smaltit oder Safflorit.

Eisenspiegel ist dichter Rotheisenstein mit spiegelnden Rutschflächen.

Eisenspinell syn. Pleonast.

---

[4]) Stromeyer u. Heine, J. pr. Chem. *9*, S. 177. — [5]) Genth, Ebend. *37*, S. 193. — [6]) Sefström, J. f. techn. u. öcon. Chem. *3*, S. 300. — [7]) Richters, Chem. Centr. 1870, S. 86.

Eisensilicium: [1]) Deville u. Caron, Compt. rend. *45*, p. 163. — [2]) Hahn, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 57.

Eisenstassfurtit von Stassfurt, kugelige Massen bildend, grünlichgelb, an der Luft gelb werdend, mit specif. Gew. = 2,78. Nach Bischof[1]) $3MgO \cdot B_2O_3 + 3FeO \cdot B_2O_3 + MgCl_2$. In den kugeligen Massen ist ein Kern von rothem, durch Eisenoxyd gefärbtem Steinsalz. *Kt.*

Eisenstein, späthiger ist Siderit.

Eisensteinmark syn. Teratolith.

Eisenstickoxydsulfocarbonat[2]), Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffeisen bildet sich, wenn salpetrigsaures Natron und Natrium-Sulfocarbonat zu einer Lösung von Eisenvitriol gesetzt wird; die so erhaltenen Krystalle bilden aus Aether umkrystallisirt schwarze Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $Fe_4S_3C(NO)_6 + 3H_2O$ entspricht; sie sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich; verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen die Lösung nicht in der Kälte; beim Kochen mit Alkali scheidet sich Ammoniak und Eisenoxydhydrat ab; mit Cyankalium bildet sich Nitroferricyanidkalium. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Stickoxyd. *Fg.*

Eisenstickoxydsulfurete, Stickoxydschwefeleisen, Eisennitrosulfuret, Nitroschwefeleisensaures Schwefeleisen. Diese von Roussin[1]) entdeckten Verbindungen bilden sich bei gleichzeitiger Einwirkung von salpetrigsaurem Alkali und Alkalimetallsulfuret auf Eisensalz, in analoger Weise wie bei Einwirkung von Nitrit und Cyankalium auf Eisensalz die Nitroferricyanverbindungen entstehen. Diese Verbindungen enthalten Stickoxyd, Schwefel und Eisen, ob vielleicht die Gruppe NO an die Stelle von Schwefel getreten ist, ähnlich wie in den Nitroprussiden es die Stelle von Cyan einnimmt, lässt sich nicht entscheiden, da diese Körper nur wenig untersucht sind, so dass selbst die Angaben über die procentische Zusammensetzung sehr auseinander gehen. Das Eisen wird in den Nitroeisensulfiden so wenig wie in den Nitroprussidenverbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen.

Eisenbinitrosulfuret, *Binitrosulfure de fer*; $Fe_3S_5H_2N_4O_4$ nach Roussin[1]); $Fe_3S_3N_4O_4 \cdot 2H_2O$ nach Proczinsky[2]); $Fe_6S_5N_{10}O_{10} \cdot 4H_2O$ nach Rosenberg[3]). Zur Darstellung dieser Verbindung wird gelöstes Eisenchlorid, Oxydulsalz oder Oxydsalz langsam zu einem Gemenge von gelöstem Kalinitrit und Schwefelammonium gesetzt, die Flüssigkeit einige Minuten zum Sieden erhitzt, und dann filtrirt (bei Anwendung von Ferrisalz bleibt Schwefel zurück). Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz in schwarzen metallglänzenden schief rhombischen Nadeln; das Salz bildet sich auch beim Erwärmen von gelöstem Schwefelammonium mit einer gesättigten Lösung von Stickoxyd in Eisenoxydulsalz. Das krystallisirte Salz löst sich in etwa 112 Thln. kaltem, aber schon in etwa 2 Thln. kochendem Wasser; die Lösung ist intensiv schwarzbraun (1 Thl. Salz färbt noch 20000 Thle. Wasser) und schmeckt styptisch und bitter; das Salz löst sich auch leicht in Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether, ist unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Kalilauge, Ammoniak, Schwefelammonium und viele Salze scheiden das Salz aus der wässerigen Lösung ab. Die Krystalle zersetzen sich auf 115^0 bis 140^0 erhitzt unter Entwickelung rother Dämpfe, Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Ammoniak. Chlor und Jod sowie Mineralsäuren zersetzen das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erhitzen; organische Säuren scheinen nicht einzuwirken. Viele Metallsalze zersetzen das gelöste Alkalisalz unter Entwickelung von Stickoxyd. Cyankalium bildet Nitroferridcyankalium. Concentrirte Lösung von kaustischem Kali scheidet aus der kochenden Lösung rothes Eisenoxydhydrat; das Filtrat giebt nach dem Abdampfen beim Stehen über Schwefelsäure schwarze triklinische Krystalle von Kalium-Eisennitrosulfuret (*Nitrosulfure sulfuré de fer et de potassium*): $Fe_2S_3N_4O_4K_2$ nach Proczinsky; nach Rosenberg = $Fe_8S_9N_{18}O_{18}K_8 + 19H_2O$; die Krystalle lösen sich in 1 Thl. Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether. Bei 100^0 verliert das Salz Wasser; beim stärkeren Erhitzen findet Zersetzung statt. Säuren zersetzen die Lösung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; Alkalien verändern die Lösung nicht. Ferrocyankalium zersetzt die Krystalle nicht, Ferricyankalium bildet Berlinerblau und Stickoxyd.

Das wie die Kaliverbindung erhaltene Natrium-Eisennitrosulfuret $Fe_2S_6N_2O_2Na_6$ nach Roussin, $Fe_8S_9N_{18}O_{18}Na_8 + 24H_2O$, nach Rosenberg bildet

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1865, S. 329. — [2]) Löw, Pharm. Vierteljahrsschr. *14*, S. 375; Jahresber. d. Chem. 1865, S. 265.

Eisenstickoxydsulfurete: [1]) Ann. ch. phys. [3] *52*, p. 285; Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 120. — [2]) Ebend. *125*, S. 302. — [3]) Dt. chem. Ges. 1870, S. 312.

grosse schwarze Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich; Säuren zersetzen dieses Salz wie das vorige; bei Zusatz von wenig Säuren bildet sich ein gelbrother flockiger Niederschlag, $Fe_2S_3N_2O_2 + 4H_2S$ (Roussin) Eisennitrosulfuretsulfhydrat (*Nitrosulfure sulfuré de fer*). Wird das Alkalisalz dagegen in der Siedhitze nach Zusatz von hinreichend Säure zersetzt, so bildet sich ein schwarzer schwerer in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag, Eisennitrosulfuret, (*Nitrosulfure de fer*) $Fe_2S_3N_2O_2$ nach Roussin. Dieser Körper zersetzt sich bald beim Liegen; er löst sich in Kalilauge unter Abscheidung von etwas Eisenoxydhydrat; in Schwefelnatrium gelöst bildet sich beim Abdampfen ein Salz, Natrium-Eisennitrosulfür: $Fe_2S_4N_2O_2Na_2 + H_2O$; es bildet rothe, im reflectirten Licht schwarze Prismen, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe lösen, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber unlöslich sind. Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Metallsalz gefällt, indem sich Eisennitrosulfür-Metalle bilden; manche dieser Verbindungen sind ziemlich beständig, andere zersetzen sich leicht unter Entwickelung von Stickoxyd. *Fg.*

Eisensublimat syn. Eisenperchlorid.

Eisensulfocyanide, Schwefelcyaneisen, Rhodaneisen; es sind die beiden dem Oxydul und dem Oxyd entsprechenden Sulfocyanide dargestellt.

Eisensulfocyanür, Einfach-Schwefelcyaneisen $FeC_2N_2S_2 = FeCy_2S_2$. Durch Auflösen von Eisendraht in möglichst concentrirter Schwefelblausäure und Abdampfen bei Abschluss der Luft bilden sich grosse grüne monokline Krystalle $FeCy_2S_2 + 3H_2O$ von bitterem dintenartigem Geschmack; sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; die Krystalle färben sich an der Luft rasch roth; ihre Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat; beim Erhitzen werden die Krystalle zersetzt unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff und Bildung von Mellonkalium [1]).

Eisensulfocyanid, Anderthalb-Schwefelcyaneisen $Fe_2C_6N_6S_6 = Fe_2Cy_6S_6 + 3H_2O$. Zu seiner Darstellung wird ein Gemenge von 1 At. neutralem wasserfreien Eisenoxydsulfat und 6 At. Rhodankalium mit Alkohol ausgezogen, und das Filtrat über Schwefelsäure im Vacuum verdampft [2]). Das Salz krystallisirt in dunkelbraunrothen fast schwarzen Würfeln, die Metallglanz zeigen, und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind; die wässerige Lösung ist blutroth oder wenn verdünnt rothgelb; Aether entzieht beim Schütteln mit der concentrirten wässerigen Lösung dieser das Salz und giebt eine violette purpurrothe Lösung. Die rothe wässerige Lösung entfärbt sich in verschlossenen Gläsern im Licht, färbt sich aber bei Luftzutritt wieder roth. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung zuerst dunkler, zersetzt sich aber beim weiteren Erhitzen und wird unter Absatz gelber Flocken heller. Auch durch Verdünnen mit viel Wasser wird die Lösung rasch zersetzt unter Abscheidung von Eisenoxyd. Alkohol bewirkt diese Zersetzung nicht. Säuren machen die Lösung heller oder entfärben sie ganz; schweflige Säure und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösung sogleich.

Die rothe Lösung des Eisensulfocyanids wird beim Versetzen mit Quecksilberchlorid oder Goldchlorid entfärbt, es bilden sich Doppelsalze [3]), Gold- oder Quecksilbersulfocyanid mit Eisensulfocyanid als schwarze krystallinische in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Die intensive Färbung des gelösten Eisensalzes macht Eisenoxydsalze und Sulfocyanalkalimetall gegenseitig zu so sehr empfindlichen Reagentien. *Fg.*

Eisensulfurete, Eisensulfide. Weiches Eisen und Stahl verbinden sich mit Schwefel beim Erhitzen leicht unter Entwickelung von Licht und Wärme, und Bildung von schmelzbaren Eisensulfiden. Auf Roheisen wirkt Schwefel selbst bei Glühhitze nicht ein. Eisensulfide bilden sich weiter beim Erhitzen von Eisenoxyd mit Schwefel, sowie durch Zersetzen von Schwefelwasserstoff durch Eisen oder Eisenoxyd, durch Reduction von Eisensulfaten mit Wasserstoff oder mittelst faulender organischer Körper.

Eisen bildet verschiedene Sulfurete; die wichtigsten sind das Monosulfuret, das Sesquisulfuret und das Disulfuret; ausserdem bildet sich leicht eine Verbindung von Monosulfuret mit einem höheren Sulfid, der Magnetkies, und bei Ueberschuss von Eisen bilden sich andererseits Subsulfurete. Beim Erhitzen von Eisen mit hinreichend Schwefel bildet sich bei nicht zu starkem Erhitzen das Disulfid, welches für sich in Wasserstoffgas stärker geglüht Magnetkies oder endlich Monosulfuret giebt.

Eisensulfocyanide: [1]) Claus, Ann. Ch. Pharm. *99*, S. 48. — [2]) Schiff, Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 203; *111*, S. 366. — [3]) Skey, Chem. News *30*, p. 25.

1. Eisensubsulfurete.

Halb-Schwefeleisen[1]) Fe_2S wird durch starkes Glühen von wasserfreiem Eisenoxydulsulfat in Wasserstoffgas erhalten, indem hierbei die Hälfte des Schwefels als schweflige Säure fortgeht. Es ist ein dunkelgraues zusammengebackenes magnetisches Pulver, welches sich in verdünnten Säuren unter Entwickelung gleicher Volume Schwefelwasserstoff und Wasserstoff löst. In einem Strome von Schwefelwasserstoff geglüht, bildet es Einfach-Schwefeleisen. Das Halb-Schwefeleisen findet sich in manchen Hüttenproducten, besonders in Blei- und Kupfersteinen.

Achtel-Schwefeleisen[1]) Fe_8S. Wird das basische Sulfat $SO_4.Fe_2O_2.Fe_2O_3$ in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so bleibt ein schwarzgraues magnetisches Pulver zurück, welches die angegebene Zusammensetzung hat, aber wohl ein Gemenge von Sulfuret mit metallischem Eisen ist.

Fünfsechstel-Schwefeleisen[2]) Fe_6S_5. Das beim Erhitzen von Eisen mit Schwefel erhaltene blasige Product von 5,06 specif. Gewicht enthält wohl noch freies Eisen neben Monosulfuret; gepulvert mit hinreichend Schwefel geglüht giebt es zuerst Sesquisulfid, nach dem starken Glühen Monosulfid.

2. Eisenmonosulfuret.

Einfach-Schwefeleisen, FeS. Dieses Sulfid findet sich als Troilit in vielen Meteoreisen[3])[4]). Es bildet sich beim starken Glühen von Eisen mit Schwefel sowie beim starken Glühen der höheren Sulfide für sich oder besser in einem Strome von Wasserstoffgas[5])[6]). Es wird ferner erhalten durch starkes Glühen von Eisenoxyden oder ihren Salzen in Schwefelwasserstoff[7]), oder beim nicht zu starken Glühen der Eisenoxyde mit Schwefel in einem Strome von Wasserstoffgas[8]). Beim Rothglühen von Eisenoxyd mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron bildet sich schwarzes, in Säuren leicht lösliches Monosulfuret[9]).

Amorphes lockeres Eisenmonosulfuret, vielleicht wasserhaltend, bildet sich auf nassem Wege durch Zersetzung von Eisenoxydul oder Eisenoxydulsalz mit Schwefelammonium, durch Einwirkung von Wasser auf ein Gemenge von Eisenfeile mit Schwefel (s. unten), und durch Reduction von Eisenoxyd oder Eisensalz durch faulende organische Körper bei Gegenwart von schwefelsaurem Salz, und beim Rosten von Eisen in Berührung mit schwefelwasserstoffhaltendem Wasser[10]). Die Gegenwart von in solcher Weise gebildetem Schwefeleisen ist die Ursache der schwarzen Färbung des Schlammes in den Gossen und Gruben[11]) der Städte, der mit Eisenvitriol desinficirten Cloakenmasse, und der thierischen Fäces nach dem Gebrauch von Eisenpräparaten oder Eisen haltenden Mineralwässer; sowie der Färbung des zum Reinigen von Steinkohlengas gebrauchten Gemenges von Eisenvitriol mit Kalk u. dgl. (Laming's Masse).

Zur Darstellung von Einfach-Schwefeleisen wird ein Gemenge von 3 Thln. reiner Eisenfeile mit 2 Thln. Schwefel in einem bedeckten Tiegel allmälig, zuletzt zum starken Glühen erhitzt, und einige Zeit im Glühen erhalten. Oder man erhitzt Eisenblech, Nägel und anderes Eisen in einem bedeckten hessischen Tiegel zum Weissglühen, und bringt dann allmälig die hinreichende Menge Schwefel hinzu; bei zu wenig Schwefel enthält das Sulfuret noch Schwefel oder Subsulfuret (s. oben) beigemengt; bei Ueberschuss von Schwefel enthält die Schmelze wohl Magnetkies. Berzelius empfiehlt besonders das Verfahren von Gahn, wonach eine zum Weissglühen erhitzte Eisenstange in geschmolzenen Schwefel getaucht wird; es bildet sich geschmolzenes Schwefeleisen, welches sogleich abfliesst; man wiederholt die Operation des Eintauchens so lange noch freier Schwefel vorhanden ist. Auch durch Glühen von Schwefelkies in einem bedeckten Tiegel für sich, oder gemengt mit von der Hälfte seines Gewichtes an Eisenfeile kann das Monosulfuret erhalten werden.

Eisensulfurete: [1]) Arfvedson, Pogg. Ann. *1*, S. 72. — [2]) Rammelsberg, Pogg. Ann. *121*, S. 337. — [3]) Rammelsberg, Ebend. *74*, S. 443; *121*, S. 365. — [4]) Lawrence Smith, Sill. Am. J. [2] *19*, p. 153. — [5]) Rammelsberg, Pogg. Ann. *121*, S. 342; Jahresber. d. Chem. 1862, S. 194; 1864, S. 262. — [6]) Rose, Pogg. Ann. *5*, S. 533; Plattner, Ebend. *47*, S. 369. — [7]) Sidot, Compt. rend. *66*, p. 1257; J. pr. Chem. *106*, S. 319. — [8]) Rose, Pogg. Ann. *110*, S. 120. — [9]) Gibbs, Sill. Am. J. [2] *37*, p. 346; J. pr. Chem. *94*, S. 119. — [10]) Priwocznik, Ann. Ch. Pharm. *168*, S. 127; Gouvencim, Compt. rend. *80*, p. 1297. — [11]) Chevreul, Compt. rend. *43*, p. 218; Braconnot, Ann. ch. phys. [2] *50*, p. 213. — [12]) Geitner, Ann. Ch. Pharm. S. 353. — [13]) Gibbs, Sill. Am. J. [2] *37*, p. 346; J. pr. Chem. *94*, S. 120. — [14]) Regnault, Ann. ch. phys. [3] *62*, p. 379. — [15]) Goueront, Compt. rend. *75*, p. 1276. — [16]) A. Wagner, Dingl. pol. J. *192*, S. 131.

Das durch Glühen erhaltene Schwefeleisen ist eine dichte gelbe metallisch glänzende zum Theil krystallinische Masse [nach Friedel[7]) hexagonale Prismen], oder eine zusammengesinterte poröse schwarze Masse von 4,7 bis 4,9 specif. Gew. Beim Erhitzen von Eisen oder Eisenoxyd und Basaltpulver mit wässeriger schwefliger Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf etwa 200° bilden sich messinggelbe Krystallkrusten, welche unter dem Mikroskop Würfel- und Octaederflächen zeigen[12]). Ebenso wird durch Erhitzen von Eisen mit gelöstem unterschwefligsaurem Natron auf 130° bis 140° dichtes Schwefeleisen erhalten[13]). Das dichte Schwefeleisen ist zuweilen magnetisch, nach Berzelius nur wenn es Magnetkies enthält. Das dichte Schwefeleisen verändert sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, und wird auch durch Glühen für sich bei Abschluss der Luft oder in einem Strome Wasserstoff nicht verändert; beim Glühen in Wasserdampf bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff eine schwarze magnetische Masse, welche viel Eisenoxyduloxyd enthält[14]). An der Luft stark geglüht oxydirt sich das Sulfid, bildet Eisenoxyd und schweflige Säure; schwach an der Luft erhitzt bildet sich hauptsächlich Eisenoxydulsulfat. Das geschmolzene und dichte Schwefeleisen löst sich in mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure langsam, zum Theil sehr langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel; enthielt das Monosulfid ein höheres Sulfid beigemengt, so scheidet sich dabei Schwefel ab; enthielt es metallisches Eisen, so entwickelt sich zugleich freier Wasserstoff. Salpetersäure oxydirt das Schwefeleisen; mit kohlensaurem Alkali schmilzt es leicht zu einer schwarzen Schlacke zusammen. Beim Schmelzen mit Bleioxyd wird dieses reducirt.

Amorphes, vielleicht wasserhaltendes Eisensulfuret wird durch Fällen von Eisenoxydulsalz mit Ammoniumsulfhydrat, oder beim Uebergiessen eines Gemenges von 7 Thln. Eisenfeile und 4 Thln. Schwefelblumen mit etwas Wasser erhalten; die Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen; sie findet unter Entwickelung von Wärme und Wasserdampf statt (künstliche Vulcane von Lemery, ein Gemenge von Eisenfeile und Schwefel mit Wasser zu einem Brei angerührt, und mit feuchtem Sand bedeckt, der durch die sich entwickelnden Wasserdämpfe fortgeschleudert wird). Das auf nassem Wege erhaltene Eisensulfid ist ein amorphes schwarzes in fein vertheiltem Zustande grünes Pulver, welches sich in geringer Menge in reinem Wasser löst, überschüssiges Schwefelammonium fällt es sogleich wieder; auch in wässeriger schwefliger Säure[15]) ist es etwas löslich, leichter in Cyankalium; es oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung an der Luft rasch unter Bildung von Eisenoxydhydrat[16]) und freiem Schwefel neben wenig basischem Eisenoxydsalz; unter 0° geht die Oxydation langsamer vor sich. Verdünnte Säuren, auch schwächere Säuren zersetzen das amorphe Eisensulfuret sehr rasch unter stürmischer Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Das Eisenmonosulfuret wird hauptsächlich zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff benutzt; gewöhnlich wird das durch Schmelzen erhaltene dichte Sulfid verwendet, weil es langsam aber gleichförmig dieses Gas entwickelt; das auf nassem Wege aus Eisenfeile und Schwefel dargestellte Sulfid giebt eine rasche stürmische Gasentwickelung, ist daher nur in einzelnen Fällen anwendbar, besonders wenn es sich darum handelt, eine kurze und sehr rasche Gasentwickelung zu haben.

3. Eisensesquisulfuret.

Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3. Diese Verbindung findet sich nicht frei, bildet aber wahrscheinlich einen Bestandtheil des Magnetkies und des Kupferkies. Das Sesquisulfid wird durch starkes Erhitzen[1]) von Eisen mit gleichen Theilen Schwefel, oder von Eisenoxyd mit hinreichend Schwefel dargestellt; bei zu schwachem Erhitzen werden Gemenge von Sesquisulfid mit Disulfid erhalten. Es bildet sich auch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Eisenoxydhydrat bei einer Temperatur von 100°; nach Brescius bei Anwendung von gefälltem lufttrocknen Oxydhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur[2]). Trocknes Eisenoxyd wird durch feuchten Schwefelwasserstoff langsam, durch trocknen gar nicht verändert[2]). Das bei Glühhitze dargestellte Sesquisulfid ist eine gelbliche dichte nicht magnetische Masse von 4,4 specif. Gewicht; es löst sich in verdünnten Säuren, das dichtere langsam, das weniger stark erhitzte rascher unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel.

Eisensesquisulfuret: [1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. *121*, S. 137. — [2]) Brescius, Dingl. pol. J. *192*, S. 125. — [3]) Chem. News *30*, p. 139; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 266. — [4]) Schneider, Pogg. Ann. *136*, S. 460; Preis, J. pr. Chem. *107*, S. 10.

Ein wasserhaltendes Sesquisulfid $2(Fe_2S_3) . 3H_2O$ wird erhalten, wenn gelöstes Eisenoxydsalz langsam zu überschüssigem Ammoniumsulfhydrat gesetzt wird (Berzelius), nach Phipson[3]) wenn freies Chlor enthaltendes oder mit etwas unterchlorigsaurem Natron versetztes Eisenchlorid mit gelbem Schwefelammonium versetzt wird; der flockige tiefgrüne Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver, welches fein vertheilt (mit einem weissen Pulver [z. B. Kreide] gemischt) aber grün erscheint; es löst sich ein wenig in Ammoniak oder Alkali haltendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe; verdünnte Säuren lösen es unter Abscheidung von Schwefel.

Das Sesquisulfid bildet ein Oxysulfid $3Fe_2S_3 . Fe_2O_3$, wenn Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff etwas über 100° erhitzt wird[1]) (Rammelsberg). Mit den Schwefelalkalimetallen[4]) bildet es Doppelsalze, welche durch Glühen von 1 Thl. Eisenfeile mit 5 bis 6 Thln. Schwefel und 5 bis 6 Thln. kohlensaurem Alkali, und Auslaugen der Schmelze erhalten werden.

Die Kaliumverbindung $Fe_2S_4K_2$ bildet purpurbraune oder röthlichviolette lebhaft glänzende Krystallnadeln von 2,863 specif. Gew.; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; an der Luft erhitzt verglimmen sie; in Wasserstoff erhitzt verlieren sie 1 At. Schwefel, werden schwarz, behalten aber den Glanz und ihre Form. In verdünnten Säuren löst sich das Doppelsulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

Die Natriumverbindung in der oben angegebenen Weise dargestellt $= Fe_2S_4Na_2 + 4H_2O$ bildet ein dunkelrothbraunes aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver.

Wird das Kaliumsalz in Wasser vertheilt mit Silberlösung versetzt, so bildet sich ein Silbersalz als krystallinisches dunkelschwarzbraunes Pulver $Fe_2S_4Ag_2$, welches von stark verdünnter Salzsäure kaum angegriffen, von stärkerer Säure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Bei Zersetzung der Natriumverbindung mit überschüssigem Silbernitrat oder Chlorcadmium bilden sich unlösliche Salze von der Zusammensetzung FeS_4Ag_4 oder FeS_4Cd_2.

4. Eisensulfürsulfuret.

Der natürliche Magnetkies (s. d. Art.) enthält Fe_7S_8 d. i. $6FeS . FeS_2$, oder $5FeS + Fe_2S_3$. Aehnliche Vebindungen werden erhalten durch Glühen von Eisen mit etwas überschüssigem Schwefel bis zum Schmelzen der Masse, und durch Glühen von Sesquisulfid oder Schwefelkies in bedeckten Tiegeln. Das so erhaltene Sulfür ist bräunlich bis speissgelb, von 4,4 bis 4,6 specif. Gewicht; es wird vom Magnet angezogen und ist zuweilen selbst attractorisch; es wird von verdünnten Säuren gelöst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel; Kalilauge löst beim längeren Kochen Schwefel und und lässt Eisenmonosulfid zurück; es löst sich in 10procentiger Lösung von Schwefelalkalimetall[1]) langsam mit grüner Farbe. Für sich bei Abschluss der Luft geglüht wird das Sulfid nicht zersetzt; im Wasserstoffgas geglüht bildet es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas Einfach-Schwefeleisen.

Nach Sidot[2]) bildet sich beim Glühen von Eisenoxyduloxyd in trocknem Schwefelwasserstoffgas ein dem Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 entsprechendes Sulfürsulfid Fe_3S_4, eine metallglänzende graugelbe Masse, welche stark magnetisch ist.

Nach Rammelsberg[3]) wird beim lebhaften und längeren Glühen von Eisenoxyd in trocknem Schwefelwasserstoff ein Sulfid erhalten, welches zwischen Fe_6S_7 und Fe_5S_6 ist.

5. Eisendisulfuret.

Doppelt-Schwefeleisen FeS_2 findet sich in der Natur dimorph, nämlich tesseral als Schwefelkies oder Pyrit, rhombisch als Strahlkies oder Wasserkies (s. Eisenkies S. 1113). Es bildet sich zuweilen bei Einwirkung von faulenden organischen Substanzen auf Eisensalz bei Gegenwart von Sulfaten; thierische Reste sowie Pflanzentheile überziehen sich in Eisenvitriollösung oft mit Krystallen von Schwefelkies, wonach diese dann nicht selten die äussere Form der organischen Substanz z. B. Holz, Wurzel u. s. w. zeigen[1]).

Eisensulfürsulfuret: [1]) Ferreil, Compt. rend. *69*, p. 1360. — [2]) Compt. rend. *66*, p. 1257. — [3]) Pogg. Ann. *121*, S. 337.

Eisendisulfuret: [1]) Bischof, Lehrb. chem. u. ph. Geol. *2*, S. 1829; Forchhammer, J. pr. Chem. *36*, S. 385; Bunsen, Ann. Ch. Pharm. *62*, S. 1; Malaguti u. Durocher, Compt. rend. *34*, p. 695. — [2]) Wöhler, Pogg. Ann. *37*, S. 238.

Eisendisulfid bildet sich beim schwachen Glühen von Eisen oder einem niedrigeren Eisensulfid, oder von Eisenoxyd mit hinreichend Schwefel. Wird ein Gemenge von Eisenfeile mit Schwefel und Salmiak [2]) so weit erhitzt, bis aller Salmiak verdampft ist, so bleibt gelbes Doppel-Schwefeleisen zum Theil als krystallinisches Pulver zurück. Auch beim Erhitzen von Eisen, Eisenoxyd oder einem Salz dieses Oxyds mit wässeriger schwefliger Säure [3]), oder mit saurem schwefligsauren Alkali auf 180° bis 200°, oder von Eisenchlorür oder Eisenvitriol mit gelöstem Mehrfach-Schwefelkalium [4]) auf 170° bis 180° bildet sich krystallinisches Eisendisulfid; ebenso beim Erhitzen von Eisenchlorid oder Eisenoxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoff [5]) oder Schwefelkohlenstoff [6]) bildet sich Disulfid als messinggelbe krystallinische Masse.

Das Eisendisulfid kommt in tesseraler Form als Schwefelkies oder Pyrit (specif. Gew. = 5,0), in rhombischen Formen als Markasit oder Strahlkies (s. S. 1113) (specif. Gewicht = 4,74) vor. Das künstliche Sulfid zeigt die Form des Schwefelkies. Es ist messinggelb, nicht magnetisch; der natürliche Schwefelkies verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht. Der rhombische Strahlkies verwittert leicht. Das künstliche Bisulfid oxydirt sich an der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Fein vertheiltes Schwefeleisen oxydirt sich an der Luft langsam unter Wärmeentwickelung, die unter günstigen Umständen bis zur Entzündung brennbarer Körper sich steigern kann (Selbstentzündung von Steinkohlen oder Braunkohlen).

Für sich bei Abschluss der Luft oder in einem Strome von Kohlensäure stark geglüht verliert der Schwefelkies Schwefel und wird zu Magnetkies, in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt zu Monosulfuret reducirt. An der Luft schwach erhitzt oxydirt sich der Schwefelkies schon unter der Glühhitze, es bildet sich schweflige Säure und schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol); beim stärkeren Glühen an der Luft bildet sich schweflige Säure und Eisenoxyd, welches nur noch einige Procent schwefelsaures Salz enthält.

Beim Glühen des Doppel-Schwefeleisens mit Kohle bildet sich Schwefelkohlenstoff; beim Glühen des Gemenges von Schwefelmetall und Kohle in einem Strome von überhitztem Wasserdampf und Luft bildet sich Eisenoxyd, während ein Gemenge von Kohlenoxyd, Kohlensäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entweicht. In einem Strome von Phosphorwasserstoff geglüht giebt es Phosphoreisen und Schwefelwasserstoff. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken auch wenn erhitzt nicht zersetzend auf Schwefelkies ein; beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser wird es zersetzt. Fein zerrieben in Kalilauge vertheilt wird das Doppel-Schwefeleisen durch Chlor oder Brom vollständig zersetzt. Beim Schmelzen mit hinreichend Bleioxyd, mit salpetersaurem oder chlorsaurem Salz wird es vollständig oxydirt.

Das natürliche Doppel-Schwefeleisen ist das Hauptmaterial zur Darstellung von Eisenvitriol und hauptsächlich von schwefliger Säure behufs der Fabrikation von Schwefelsäure. *Fg.*

Eisentalkspath syn. Breunnerit.

Eisenthongranat syn. Almandin.

Eisentinctur. Unter diesem Namen waren und sind verschiedene Eisenlösungen officinell.

Tinct. ferri acetici, eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul in Alkohol; sie wird durch Digestion von 1 Thl. Eisenvitriol und 2 Thln essigsaurem Kali mit 20 Thln. Alkohol erhalten.

Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd in Aether oder Aether-Weingeist ist die *Tinct ferri acet. Klaprothii.*

Eine wässerige Lösung von essigsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd war die *Tinct. Martis adstringens*, durch Digeriren von Eisen mit Essig dargestellt.

Tinct. ferri acet. Rademacheri, eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd in wässerigem Weingeist; durch Kochen von gelöstem Eisenvitriol mit Bleizucker und Essig, Zufügen von Alkohol und Digeriren bei Luftzutritt.

Tinct. ferri muriat. (*salita*) und *T. ferri jodati* sind Lösungen von Chlorür oder Jodür in Weingeist. *T. ferri mur. aether.* oder *T. martis aetherea Bestuchefii* ist eine Lösung von reinem oder theilweise reducirtem Eisenchlorid in Aether-Weingeist.

— [3]) Geitner, Ann. Ch. Pharm. *129*, S. 350. — [4]) Senarmont, Ann. ch. phys. [3] *30*, p. 129. — [5]) Durocher, Compt. rend. *32*, p. 823. — [6]) Schlagdenhauffen, Jahresber. d. Chem. 1858, S. 87.

Tinct. Martis alkalisata Stahlii, eine dunkelbraunrothe fast undurchsichtige Lösung von Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Eisen und kohlensaurem und salpetersaurem Kali; durch Auflösen von Eisen mit ziemlich starker Salpetersäure und Versetzen mit überschüssigem kohlensauren Kali, wobei sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löst.

Tinct. ferri pomat. und *cydionata* sind Lösungen des Eisenextracts in 6 bis 9 Thln. Zimmtwasser (s. S. 1111).

Tinct. Martis tartarisata s. *Ludovici*, eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd in wässerigem Weingeist. *Fg.*

Eisentitan syn. Ilmenit.

Eisenturmalin s. Turmalin.

Eisenvitriol syn. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul.

Eisenvitriol, rother syn. Botryogen.

Eisenwässer, Stahlwässer, Eisenhaltende Mineralwässer (s. d. Art.).

Eisenwasserstoff. Eisen absorbirt Wasserstoff sowohl beim Schmelzen [1]) als bei elektrolytischer Abscheidung und beim theilweisen Lösen des Metalls in wässerigen Säuren; 1000 Grm. gesehmolzenes Spiegeleisen gab im Vacuum 59 Vol. gasfreies Kohlenoxyd, wovon 55 Vol. Wasserstoff; 1000 Grm. Holzkohleneisen gab etwa 33 Vol. Gas, wovon nahe 25 Vol. Wasserstoff und 5,6 Vol. Kohlenoxyd [1]).

Nach Chandler-Roberts [2]) occludirt das elektrolytisch abgeschiedene Eisen sein 13faches Volum Wasserstoff; ebenso nimmt der Eisenpol bei der Elektrolyse von Wasser, Säure oder Natronlauge Wasserstoff auf, und entwickelt dann unter Wasser beim Erhitzen Wasserstoff. Eisendraht, welcher einige Zeit in verdünnter Schwefelsäure gelegen, ist durch Aufnahme des Wasserstoffs brüchig geworden [3]).

Schon Thomson [5]) hatte angenommen, dass sich beim Auflösen von Eisen in wässeriger Säure neben Wasserstoff Eisenwasserstoffgas (und Phosphorwasserstoff) bilde; Dupasquier [6]) und später Reinsch [7]) bestätigen die Bildung von Eisenwasserstoffgas; nach Versuchen von Fresenius und Schlossberger [8]) und von Erlenmeyer [9]) rühren jedoch die schwarzen Flecken, welche für Eisen gehalten wurden, von Phosphorwasserstoff her. Auch durch Zersetzung von Eisennatrium konnte ein Eisenwasserstoffgas nicht erhalten werden [10]).

Wenn Eisenjodür mit Zinkäthyl und Aether zusammengebracht wird, so entwickelt sich Aethylwasserstoff und Wasserstoff; und nach dem Auswaschen mit Aether enthält der Rückstand neben metallischem Eisen Wasserstoff-Eisen [4]), ein schwarzes dem metallischen Eisen ähnliches Pulver, welches sich beim Erhitzen oder bei Zusatz von Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt. *Fg.*

Eisenweine, Stahlweine, Lösungen von Eisenpräparaten in Wein.

Eisenweinstein syn. Weinsaures Eisenoxydul-Eisenoxyd-Kali s. unter Weinsaure Salze.

Eisenzeolith syn. Bergemannit.

Eisenzinkblende ist eisenreicher Sphalerit.

Eisenzinkspath syn. Kapnit.

Eisenzinnerz ist eisenhaltiger Kassiterit.

Eisenzucker s. S. 1121.

Eisessig syn. Essigsäurehydrat.

Eismaschinen s. unter Wärme.

Eisöl. Veralteter Name für Schwefelsäureanhydrid.

Eispflanze. Der Name des *Mesambrianthemum crystallinum* wegen der die Blätter bedeckenden mit durchscheinend farblosem Saft (oxalsaures Natron enthaltend) gefüllten Drüsen.

Eisenwasserstoff: [1]) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. *80*, p. 909. — [2]) Chem. News *31*, p. 137. — [3]) Johnson, Chem. News *29*, p. 89, 213; Proc. R. Soc. Lond. *23*, p. 168; Reynolds, Chem. News *29*, p. 118. — [4]) Carius u. Wanklyn, Ann. Ch. Pharm. *120*, S. 74. — [5]) Syst. d. Chem. Uebers. v. Wolff, 1805. *1*, S. 186. — [6]) Compt. rend. *14*, p. 511. — [7]) Jahresber. d. Chem. 1858, S. 190. — [8]) Ann. Ch. Pharm. *51*, S. 415. — [9]) N. Jahrb. pr. Pharm. *9*, S. 97. — [10]) Jahresber. d. Chem. 1860, S. 181.

Eisspath. Farbloser glasglänzender Orthoklas als Gemengtheil und in Drusenräumen vulcanischer Gesteine des Vesuvs. *Kt.*

Eisstein syn. Kryolith.

Eiter *). Derselbe ist eine flüssige, pathologische Neubildung, die in Folge von traumatischen Verletzungen in Wunden, aber auch bei Entzündungen ohne solche gebildet wird. Man unterscheidet gutartigen Eiter, der sich in reifen Abscessen und gutartigen Wunden findet, und schlechten Eiter. Der gutartige Eiter ist eine gelbliche dickliche Flüssigkeit von süsslich fadem Geschmack, rahmähnlich undurchsichtig und von einem durchschnittlichen specifischen Gewicht von 1,03 bis 1,033. Er besteht aus einer wässerigen farblosen Flüssigkeit, dem Eiterserum, und den darin suspendirten Eiterzellen oder Eiterkörperchen, welche in ihren mikroskopischen Characteren mit den farblosen Blutzellen übereinstimmen. Das Eiterserum ist vollkommen klar, von schwach alkalischer Reaction, beim Erhitzen zu einer dicklichen weissen Masse gerinnend.

Die constanten chemischen Bestandtheile des Eiters sind: Wasser, Alkalialbuminat, drei andere Eiweisskörper, 1) ein bei + 48° bis + 49° gerinnender, in 0,1procentiger Kochsalzlösung und verdünnter Sodalösung unlöslicher; 2) ein in Wasser unlöslicher, in Kochsalzlösung quellender, in 0,1procentiger Salzsäure löslicher; 3) ein in Wasser und Kochsalzlösung unlöslicher, in 0,1procentiger Salzsäure ebenfalls löslicher; weiterhin Nucleïn, Fette, Seifen, Cholesterin, Lecithin, Cerebrin (Hoppe-Seyler), phosphorhaltiges Fett (Lehmann, Bödeker, Hoppe-Seyler, H. Fischer, Miescher), und anorganische Salze: sehr viel Chlornatrium, phosphorsaure, kohlensaure Alkalien, Erdphosphate und etwas Eisenoxyd. Von diesen Bestandtheilen gehören Nucleïn, die von Miescher beschriebenen Eiweisskörper, Cerebrin und der grösste Theil des Cholesterins und Lecithins den Eiterzellen an.

Als abnorme Bestandtheile sind anzusehen: Mucin (im Eiter entzündeter Schleimhäute), Chondrin (von Bödeker im Eiter eines Congestionsabscesses nachgewiesen), Glutin (von Bödeker im Eiter eines Schenkelabscesses gefunden), Chlorrhodinsäure (bei Phosphornekrose, in Congestionsabscessen, im Krebseiter, Bödeker), Pyocyanin und Pyoxanthose (im abnormen, blauen Eiter), Gallensäuren und Gallenpigmente (im Eiter Icterischer), Traubenzucker (bei Diabetikern), Harnstoff.

Lange Zeit der Luft ausgesetzt, geht der Eiter zuweilen in saure Gährung über. In solchem Eiter, sowie auch in alkalischem faulendem, wies H. Fischer Leucin, Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure nach.

Eiter von zwei Conjectionsabscessen stammend unterwarf Hoppe-Seyler der quantitativen Analyse. Eiterserum und Eiterzellen wurden getrennt analysirt. Im Eiterserum fand Hoppe-Seyler im Mittel aus zwei Analysen zweier verschiedener Eiter: Wasser 90,96 Proc., feste Stoffe 9,04 Proc., Eiweisskörper 7,02 Proc., Lecithin 0,10 Proc., Fette 0,04 Proc., Cholesterin 0,07 Proc., Alkoholextract 0,06 Proc., Wasserextract 0,92 Proc., anorganische Salze 0,77 Proc. Dieselben bestanden aus Chlornatrium 0,53, Natriumsulfat 0,03, Natriumphosphat 0,07, Natriumcarbonat 0,081, Calciumphosphat 0,04, Magnesiumphosphat 0,015.

100 Thle. organische Stoffe der Eiterzellen enthielten:

Eiweisskörper 13,726, Nucleïn 34,257, unlösliche Stoffe 20,566, Lecithin und Fette 14,383, Cholesterin 7,400, Cerebrin 5,199, Extractivstoffe 4,433. Von den Eiterzellen des einen Eiters wurde auch die Asche untersucht, und darin freie Phosphorsäure gefunden, welche auf Nucleïn bezogen werden musste. Für 100 Gewichtstheile organischer Substanz wurden gefunden: Chlornatrium 0,435, Natrium 0,068, Kalium Spur, Calciumphosphat 0,205, Magnesiumphosphat 0,113, Eisenphosphat 0,106, freie Phosphorsäure 0,916.

Ueber die im Eiter absorbirten Gase liegen Versuche von C. A. Ewald vor. Er fand darin Kohlensäure neben geringen Mengen von Stickstoff und Sauerstoff (wohl von atmosphärischer Luft herrührend). Aus zwei reinen Abscesseitern erhielt er 8,05 und 7,92 Proc. (auf Serum berechnet) locker gebundene Kohlensäure,

---

Eiter: Lehmann, Zoochem. 1858, S. 233, 522. — Bödeker, Zeitschr. f. rat. Med. *7*, S. 145; *6*. — Fordos, Compt. rend. *51*, p. 215. — A. Lücke, Langenbeck's Arch. f. Chirurg. *3*, S. 135. — Delore, Gaz. méd. de Paris 1863, Nr. 42, 43 bis 60. — Bird Herapath, Med. times and gaz. 1864, *2*, p. 338. — Fordos, Compt. rend. 1863, *1*, p. 1128. — Hoppe-Seyler, Arch f. path. Anat. *16*, S. 391; *27*, S. 299, 373. — Hoppe-Seyler, Hdb. d. phys. u. path. chem. Anal. 4. Aufl. 1875, S. 442. — Hoppe-Seyler, Med. chem. Unters. Hft. 4, S. 486. — H. Fischer, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1865, S. 166. — Miescher, Med. chem. Unters. v. Hoppe-Seyler, Hft. 4, S. 441. — C. A. Ewald, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1873, S. 663.

1,35 Stickstoff und 0,43 Sauerstoff aus einem derselben. Fest gebundene Kohlensäure scheint reiner Abscesseiter überhaupt nicht zu enthalten, und zwar wie Ewald meint, aus dem Grunde, weil die Eiterzellen die Fähigkeit besitzen, Kohlensäure auszutreiben; er ermittelte durch besondere Versuche, dass die Eiterzellen (entgaster Eiter) im Stande sind, aus Lösungen von einfachen Carbonaten beim Evacuiren Kohlensäure auszutreiben. *G.-B.*

Eiweisskörper, Blutbilder, Proteïnsubstanzen. Zu den complexesten in der Natur vorkommenden organischen Substanzen gehören die Eiweissstoffe. Ihr Molekül wird aber unter Mitwirkung der Sonne im Leibe der Pflanzen aus den einfachsten Verbindungen: wie Kohlensäure, Wasser, stickstoffhaltigen unorganischen Salzen, Phosphaten und Sulphaten aufgebaut. Sie sind sowohl in pflanzlichen wie in thierischen Säften und Zellinhalt enthalten. Von den thierischen Flüssigkeiten sind im normalen Zustande frei von Eiweiss: Harn, Schweiss, Galle und Thränen. Während die Zellwand der Pflanzen aus Cellulose besteht, sind die einfachsten thierischen Membrane und Zellwandungen aus Eiweisssubstanzen gebildet. Man kann allerdings bei den thierischen Zellen nicht in gleichem Sinne wie bei den Pflanzenzellen die Wandung dem Zellinhalt entgegenstellen. Bei den meisten thierischen Zellen ist im Leben eine Membran nicht sicher nachzuweisen, und es ist zweifelhaft, ob sie überhaupt eine Wandung haben. Dagegen kann man an dem thierischen Ei in frischem Zustande um den Zellinhalt eine Membran, wahrscheinlich aus der *Membrana granulosa*, auf das Ei aufgelagert, leicht sehen. Ebenso an den verhornten Epidermiszellen (Keratinzellen) sowie Fettzellen ist eine Membran sicher vorhanden. Aus der Resistenz dieser Membrane, die die Reactionen der Eiweisskörper zeigen, gegen Säuren und Alkalien lässt sich vermuthen, dass sie aus Elastin bestehen.

Die Eiweissstoffe werden hauptsächlich im Körper der Pflanzen gebildet, im thierischen Organismus dagegen wieder in einfache Verbindungen zerlegt. Obgleich aber der Thierkörper zu seiner Existenz der Zufuhr des pflanzlichen Eiweisses nothwendig bedarf, kann er nicht als ein ausschliesslich oxydirendes Agens aufgefasst werden. Das dem Thierkörper zugeführte pflanzliche Eiweiss wird in ihm theils in einfachere Verbindungen zerlegt und verbrannt, theils dagegen eigenthümlich modificirt, oder, zu noch complexerem Molekül aufgebaut, zum Aufbau seiner eigenen Leibessubstanz verwendet. Das Hämoglobin z. B. zerfällt in Eiweiss und Hämatin (s. Art. Blut Bd. II, S. 110), der thierische Schleimstoff (das Mucin) in Eiweiss und Glucose. Die thierischen Bindegewebssubstanzen (die leimgebenden Stoffe) werden erst im thierischen Organismus gebildet. Welche chemische Veränderungen das als Nahrung dienende thierische oder pflanzliche Eiweiss erleidet, bevor es zum organisirten Gewebsbestandtheil des Thierleibes wird, wissen wir in den meisten Fällen nicht. Doch das ist sicher, dass die dabei stattfindenden chemischen Processe zum guten Theil synthetischer Natur sind. Die Ansicht Liebig's[1]), dass die verschiedenen Albuminstoffe: wie das Fibrin, das Caseïn, das Vitellin des Pflanzen- und des Thierreiches identisch sind, ist durch fortgesetzte Untersuchungen und genauere Kenntniss der einzelnen Eiweissstoffe nicht bestätigt worden. Unrichtig ist auch die Ansicht Gerhardt's[2]), dass die Verschiedenheit der zahlreichen Proteïnsubstanzen nur durch die Beimengung von schwer zu entfernenden unorganischen Bestandtheilen bedingt werde. Bei dem hohen Molekulargewicht, bei der Schwierigkeit die Eiweisskörper rein zu isoliren und bei ihrer grossen Aehnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten ist es beim jetzigen Stande unserer analytischen Methoden in vielen Fällen nicht möglich zu entscheiden, ob Eiweisssubstanzen verschiedenen Ursprungs mit einander identisch sind und ihre geringen Differenzen im chemischen und physikalischen Verhalten nur durch die Verunreinigung, meistentheils durch Aschenbestandtheile bedingt sind, oder ob die betreffenden Eiweisssubstanzen wirklich von einander verschieden oder isomer sind. Dass aber die meisten als besondere chemische Individuen verzeichneten Proteïnsubstanzen wirklich von einander verschieden sind, geht schon daraus hervor, dass man einige von ihnen völlig, andere doch nahezu frei von Mineralbestandtheilen darstellen kann, ohne dass sie deshalb in ihren Eigenschaften identisch erscheinen, und dass sie mit den gleichen Reagentien und unter den gleichen Bedingungen behandelt qualitativ oder quantitativ verschiedene Spaltungsproducte liefern.

Eiweisskörper: [1]) Ann. Ch. Pharm. *39*, S. 129. — [2]) Org. Chem. *4*, S. 461, deutsch von Wagner. — [3]) Virchow's Arch. *3*, Heft 2; *4*, Heft 4. — [4]) Chem. Centr. 1863, S. 460; 1865, S. 72. — [5]) Phys. u. path. chem. Analyse. Berlin 1870, S. 192. — [6]) Compt. rend. *28*, p. 40. — [7]) Ann. Ch. Pharm. *71*, S. 283. — [8]) Wien. Acad. Ber. *24*, S. 335.

Allgemeines chemisches Verhalten der Eiweisskörper. Die verschiedenen Eiweisssubstanzen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, und zwar 50,4 bis 54,8 Proc. C, 7,3 bis 6,8 Proc. H, 15,4 bis 18,2 Proc. N, 24,1 bis 22,8 Proc. O und 0,4 bis 1,8 Proc. S. Die thierischen Schleimstoffe enthalten keinen Schwefel und haben bedeutend niedrigeren Stickstoffgehalt. Schwefelfrei ist ferner das Elastin.

Die Eiweissstoffe, wie sie durch Verdunstung ihrer wässerigen Lösung beim Verdampfen unter 50° hinterbleiben oder durch Siedhitze aus ihrer Lösung gefällt werden, sind amorph, im trocknen Zustande meistens durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, geruch- und geschmacklos, theils löslich, theils unlöslich in Wasser, meistentheils unlöslich in Weingeist, unlöslich in Aether, meistentheils löslich in verdünnten überschüssigen Säuren oder Alkalien. Die wässerige Lösung der Albuminkörper ist neutral. Sie dreht das polarisirte Licht stets nach links. Aus ihren Lösungen werden die Albuminstoffe gefällt: 1) Durch starke überschüssige Mineralsäuren. 2) Durch Essigsäure oder etwas Salzsäure und Ferrocyankalium. 3) Bewirken organische Säuren wie z. B. Essig-, Wein-, Citronensäure in Albuminlösungen keine Fällung, setzt man jedoch zu diesen Lösungen Alkalisalze wie z. B. Chlornatrium, Glaubersalz u. a. in concentrirter Lösung, so scheidet sich das Eiweiss in Flocken aus (Panum[3]). 4) Durch viele organische Substanzen wie z. B. Chloral, Phenol, Pikrinsäure werden die meisten Albuminkörper gefällt; auch durch Dextrinlösungen oder arabischen Gummi im Ueberschuss wird Eiweiss aus seiner Lösung gefällt (Günsberg[4]). 5) Durch pulveriges kohlensaures Kali fast bis zur Sättigung in die eiweisshaltige Flüssigkeit eingetragen (Hoppe-Seyler[5]). 6) Durch viele Metallsalze, so namentlich durch die Lösungen von Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber. 7) Durch Gerbsäure. 8) Durch Alkohol.

— [9]) Dt. chem. Ges. *8*, S. 761. — [10]) Histoire générale des matières albuminoides par G. Bouchardat. Paris 1872, p. 58. — [11]) Bull. soc. chim. *14*, p. 177. 1870. — [12]) Ann. ch. phys. [3] *50*, p. 138. — [13]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 34. — [14]) Royal Society 1861, p. 183. — [15]) Ann ch. phys. [3] *12*, p. 217. — [16]) Handbuch der phys. u. path. chem. Analyse. Berlin 1870, S. 200. — [17]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 301. — [18]) Ann. Ch. Pharm. *46*, S. 348. — [19]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 411. — [20]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 34. — [21]) Phys. path. chem. Analyse S. 199. — [22]) Mémoire sur le sang. Paris 1859, p. 171; Nouvelles études chémiques etc. Paris 1856. — [23]) Phys. path. chem. Analyse S. 196. — [24]) Zeitschr. phys. Chem. *1* S. 72. 1877. — [25]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 422. — [26]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 67. — [27]) J. pharm. [3] *9*, p. 19. — [28]) Scheik. Onderzoek. *3*, S. 272. — [29]) Ann. ch. phys. [3] *50*, p. 129. 1857; Compt. rend. *38*, p. 480, 528, 571. — [30]) Phys. Chem. Leipzig 1868, S. 274. — [31]) Phys. path. chem. Analyse. 1870, S. 202. — [32]) Zeitschr. phys. Chem. *1*, S. 77. — [33]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 12. — [34]) Nouvelles études sur les subst. album. p. 5 bis 8, 15 bis 27. — [35]) Virchow's Arch. *3*, S. 251. 1851. — [36]) Reichert's und du Bois-Reymond's Arch. 1862, S. 431. — [37]) Lehrb. der phys. Chem. 1868, S. 168. — [38]) Wien. Akad. Ber. *55*, 1867 und Virchow's Archiv *12*, S. 193. — [39]) Phys. path. chem. Analyse S. 203. — [40]) Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen. Berlin 1873. — [41]) Pflüger's Archiv *2*, S. 21. 1869. — [42]) Zeitschr. phys. Chem. *1*, S. 78. — [43]) Pflüger's Archiv *9*, S. 514 bis 552; Maly's Jahresber. 1874, S. 13. — [44]) Maly's Jahresber. 1874, S. 202. — [45]) Ebend. 1876, S. 148. — [46]) Ebend. 1876, S. 147. — [47]) Pflüger's Archiv *6*, S. 413. — [48]) Phys. Chem. 1868, S. 168. — [49]) Maly's Jahresber. 1876, S. 15. — [50]) Pflüger's Archiv *6*, S. 413; *13*, S. 146. — [51]) Pflüger's Archiv *14*, S. 211. — [52]) Maly's Jahresber. 1871, S. 112. — [53]) Bull. soc. chim. 1875 und 1876. — [54]) Bull. soc. chim. *23*, p. 530. — [55]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 13. — [56]) Compt. rend. *20*, p. 1437. — [57]) Ann. Ch. Pharm. *60*, S. 114. — [58]) Ann. ch. phys. *6* [3], p. 404. — [59]) Pflüger's Archiv *9*, S. 588 — [60]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 317. — [61]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 311 — [62]) J. pr. Chem. *55*, S. 237. — [63]) Compt. rend. *30*, p. 630. — [64]) Compt. rend. *58*, p. 86; *60*, p. 118, 859; *61*, p. 221. — [65]) Maly's Jahresber. 1876, S. 14. — [66]) Dt. chem. Ges. *8*, S. 1046. — [67]) Wien. Acad. Ber. *72*, 1875. — [68]) Maly's Jahresber. 1874. — [69]) Maly's Jahresber. 1875. — [70]) Maly's Jahresber. 1874, S. 155. — [71]) Maly's Jahresber. 1874, S. 154 — [72]) Ann. Ch. Pharm. *133*, S. 185; *144*, S. 62. — [73]) Ann. Ch. Pharm. *151*, S. 372. — [74]) Phys. path. chem. Analyse S. 207. — [75]) J. pr. Chem. *17*, S. 333. — [76]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 41. — [77]) Ann. Ch. Pharm. *45*, S. 256. — [78]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 308. — [79]) J. pr. Chem. *71*, S. 118. — [80]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 418. — [81]) Natur or scheik archief. 1836, p. 87; J. pr. Chem. *1*, S. 296. — [82]) Pogg. Ann. *86*, S. 117, 298. 1852. — [83]) Ann. ch. phys. *64*, p. 90. — [84]) J. Chem. Soc. [2] *12*, p. 734; Maly's Jahresber. 1874, S. 9. — [85]) Ann. Ch. Pharm. *73*, S. 126. — [86]) Chem. Unters. v. Mulder, ins Deutsche übers. v. Völcker. Nr. 3, S. 301. — [87]) Phys. path. chem. Analyse. 1870, S. 210. — [88]) Bull.

Um sehr geringe Mengen von Eiweissstoffen in Flüssigkeiten nachzuweisen, hat Millon[6]) ein sehr scharfes Reagens angegeben. Ein Theil Quecksilber wird im gleichen Gewichte starker Salpetersäure anfangs in der Kälte, zuletzt unter mässigem Erwärmen gelöst, sodann die salpetersaure Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen die klare Flüssigkeit vom krystallinischen Niederschlage abgegossen. Diese Flüssigkeit färbt Lösungen, die Spuren von Eiweiss bis $^1/_{10000}$ Proc. enthalten, besonders beim Erwärmen bis zum Kochen, roth. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure nehmen die Eiweisskörper auf Zusatz von Zuckerlösung eine anfangs rothe, später violettrothe Farbe an (Schultze[7]). Kupfervitriollösung giebt bei Gegenwart von Alkali mit Eiweissstoffen eine schön violette Färbung. Die Reaction tritt nicht ein, wenn Alkali vor dem Kupfersulfat zu der Eiweisslösung zugesetzt wurde. Feste Körper betupft man mit Kupfervitriollösung, hierauf mit Kalilauge, und spült das überschüssige Kupferoxydhydrat mit Wasser ab, worauf sie violett gefärbt erscheinen (Piotrowski[8]). Eiweisskörper oder Peptone nehmen, nachdem sie in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst worden sind, beim Hinzufügen concentrirter Schwefelsäure sehr schöne violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigen bei geeigneter Concentration im Spectrum eine Absorption, die wie diejenige des Harnfarbstoffes (Urobilin) zwischen den Frauenhofer'schen Linien *b* und *F* liegt (Adamkiewicz[9]). Von concentrirter heisser Salzsäure werden die Eiweisskörper mit blauer Farbe gelöst, die nachher ins Braune übergeht (Caventou). Charakteristisch ist auch die Gelbfärbung beim Erhitzen eiweisshaltiger Flüssigkeiten mit concentrirter Salpetersäure und nachherige Orangefärbung durch Aetzalkalienzusatz (Xanthoproteïnsäurereaction). Einigermaassen grössere Eiweissmengen werden in Flüssigkeiten am besten durch die eintretende Gerinnung beim Kochen nachgewiesen. Ist die Flüssigkeit alkalisch, so muss sie mit stark verdünnten Säuren unter Vermeidung des Ueberschusses neutralisirt werden. Entsteht so beim Kochen ein Niederschlag, der durch Zusatz von Salpetersäure nicht gelöst wird, so ist die Flüssigkeit eiweisshaltig. Wird der durch Kochen entstandene Niederschlag durch Salpetersäure aufgelöst, wie z. B. im Harne, so war der gelöste Niederschlag phosphorsaurer Kalk (menschlicher Harn) oder kohlensaurer Kalk (Pflanzenfresserharn).

I. *Die Proteïnsubstanzen der thierischen Säfte und des Zellinhaltes.*

1. Das Eiereiweiss.

Das Eiweiss ist in den Eiern in ein Fächerwerk von feinen Membranen eingeschlossen. Durch Schlagen des Weissen der Vogeleier unter Wasser wird das Eiweiss gelöst, während die Membrane als Häute sich absetzen. Die durch Leinewand davon filtrirte Eiweisslösung ist geschmack- und geruchlos, fadeziehend, schwach opalescirend, sehr schwach alkalisch, fast neutral, und lenkt die

---

soc. chim. *23*, p. 172. — [89]) Histoire générale des matières album. Thèse. Paris 1872, p. 20. — [90]) Thèse des Paris. 1861. — [91]) Pflüger's Archiv *8*, S. 75. 1873. — [92]) Pflüger's Archiv *9*, S. 514. — [93]) Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 250. — [94]) Virchow's Archiv *16*, S. 50. — [95]) Virchow's Archiv *33*. — [96]) Maly's Jahresber. 1873, S. 31. — [97]) Virchow's Archiv *65*, S. 181. — [98]) Compt. rend. *80*, p. 1288. — [99]) Stricker's Handbuch d. Lehre v. d. Geweben. Leipzig 1871, S. 47. — [100]) Ann. ch. phys. [3] p. 48. — [101]) Pogg. Ann. *40*, S. 281. — [102]) Maly's Jahresber. 1871, S. 18. — [103]) Maly's Jahresber. 1874, S. 126. — [104]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 46. — [105]) Ann. ch. phys. [3] *48*, p. 48. — [106]) Pogg. Ann. *40*, S. 279. — [107]) Pogg. Ann. *45*, S. 62. — [108]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 378. — [109]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 317. — [110]) Stricker's Handb. d. Lehre v. d. Geweben. Leipzig 1871, S. 59. — [111]) Dt. chem. Ges. 1873, S. 166. — [112]) Ann. Ch. Pharm. *38*, S. 310. — [113]) Ann. Ch. Pharm. 1849, S. 294. — [114]) Mulder's Phys. Chem. *2*, S. 595. — [115]) Zeitschr. ration. Med. 1861, S. 181. — [116]) Dt. chem. Ges. 1873, S. 166. — [117]) Ann. Ch. Pharm. *82*, S. 176. — [118]) Ann. Ch. Pharm. *134*, S. 177. — [119]) Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 196. — [120]) Pflüger's Archiv *4*, S. 336. — [121]) Ann. Ch. Pharm. *134*, S. 177 und Beiträge S. 179. — [122]) Pflüger's Archiv 1870, S. 169. — [123]) Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 12. — [124]) Ann. Ch. Pharm. *82*, S. 135. — [125]) Maly's Jahresber. 1871. — [126]) Ann. Ch. Pharm. *160*, S. 338. — [127]) Maly's Jahresber. 1875. — [128]) Maly's Jahresber. 1871, S. 15. — [129]) Beiträge zur Chemie d. gewebbildenden Substanzen. Berlin 1873, S. 188. — [130]) Chem. Centralbl. 1862. Nr. 56. — [131]) Bull. soc. chim. *22*, Nr. 3. — [132]) Physiol. Chem. *1*, S. 91. — [133]) Versuch einer allgem. physiol. Chemie. Braunschweig 1844 bis 1851. — [134]) Ann. Ch. Pharm. *61*, S. 49. — [135]) Ann. Ch. Pharm. *45*, S. 174. — [136]) Scheikund. Onderz. *3*, p. 430. — [137]) Scheikund. Onderz. *2*, p. 347. — [138]) Ann. Ch. Pharm. *96*, S. 289.

Polarisationsebene nach links ab, $\alpha = -35{,}5^0$ (Bouchardat[10]). Bis auf 75^0 erhitzt gerinnen die Lösungen vollkommen. Nach A. Gautier[11]) enthält das Weisse des Vogeleies zum mindesten zwei verschiedene Eiweisskörper. Der eine bei 63^0 gerinnende hat den Drehungswinkel $\alpha = -43^0$. Der andere bei 74^0 gerinnende hat $\alpha = -26^0$. Das Albumin in den Eiern verschiedener Vögel scheint nicht identisch zu sein (Valenciennes und Frémy[12]). Man erhält aus den Vogeleiern etwa 12 Proc. trocknes Eiweiss.

Das Eiweiss aus Hühnereiern bereitete Scherer[13]) folgendermaassen: das Weisse der Eier wurde auf flachen Tellern der Luft ausgesetzt, um das Wasser desselben zu verdunsten. Nachdem es eingetrocknet, wurde es pulverisirt und mit destillirtem Wasser bei 30^0 digerirt. So löste sich das Eiweiss mit Hinterlassung der Zellhäute, wovon abfiltrirt und das Filtrat mit kochendem Alkohol gefällt wurde. Der Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgekocht ward sodann bei 100^0 getrocknet. Das so dargestellte Eiweiss enthält noch Aschenbestandtheile. Um es davon frei zu erhalten, wird es nach dem Ansäuern mit Essigsäure der Dialyse unterworfen, wobei reines Albumin zurückbleibt (Graham[14]). Wurtz[15]) vertheilte das Weisse von Eiern in dem doppelten Volumen Wasser und filtrirte, um die Zellhäute abzuscheiden, durch Leinewand ab. In die filtrirte Lösung wird nun ein wenig basisch-essigsaures Blei gegossen, welches einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. Man muss einen Ueberschuss der Bleilösung vermeiden, da sich sonst der Niederschlag auflösen würde. Der ausgewaschene Niederschlag wird im Wasser zu einem Brei vertheilt und Kohlensäure eingeleitet, das Bleialbuminat wird dadurch zerlegt. Das entstandene kohlensaure Blei bleibt suspendirt, während das frei gewordene Albumin sich in Wasser auflöst. Man filtrirt die Flüssigkeit durch ein mit Säure ausgewaschenes Filter, um einen albuminösen Niederschlag zu entfernen. Das filtrirte Eiweiss ist noch nicht rein, es enthält Spuren von Blei. Um dieses zu entfernen, giebt man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Die Flüssigkeit bräunt sich, bleibt aber durchsichtig, denn das Schwefelblei fällt nicht nieder. Um es abzuscheiden, erwärmt man die Flüssigkeit vorsichtig bis auf 60^0, bis dieselbe trübe wird; die ersten Flocken des sich abscheidenden Eiweisses schliessen das Schwefelblei ein. Nach neuer Filtration ist die Flüssigkeit klar und farblos, sie wird in einer Schale bei 50^0 abgedampft. Der Rückstand stellt das lösliche Albumin im Zustande der Reinheit dar.

Das nach dem Verfahren von Graham und Wurtz dargestellte Eiereiweiss enthält keine wägbare Menge Asche, reagirt schwach sauer, fällt Caseïn und giebt mit Emulsin einen pulverigen Niederschlag, was nicht der Fall ist bei dem nicht gereinigten Eiereiweiss. Durch Hitze gerinnt es und geht in die unlösliche Modification über; ebenso durch Alkohol. Mit Salzsäure kann eine Eieralbuminlösung stark angesäuert werden, ohne zu coaguliren. Sie zeigt dann eine Steigerung der Circularpolarisation auf $37{,}7^0$; specif. Drehung für gelbes Licht. Fügt man aber mehr Salzsäure hinzu, so entsteht weissliche Trübung, dann flockiger Niederschlag, der aus einer in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung von Salzsäure mit einem Albuminstoff besteht (Hoppe-Seyler[16]). Durch concentrirte Aetzalkalien wird Eiereiweiss in der Kälte in das Alkalialbuminat Lieberkühn's (s. dieses) übergeführt. Die Elementaranalysen des Eiereiweisses lieferten folgende Zahlen:

	Scherer l. c.	Rüling[17]) (bei 140^0 getr.)	Hruschauer[18]) (durch Essigs. gefällt)	Dumas und Cahours[19]) (bei 140^0 getr.)	Wurtz l. c. (bei 140^0 getr.) lösl.	Wurtz l. c. (bei 140^0 getr.) coagul.
C	54,7	53,4	54,2—54,1	53,77	52,9	52,9
H	7,2	7,01	7,4—7,7	7,1	7,2	7,2
N	15,7	—	15,8	15,8	15,6	15,8
S	—	1,7—1,8	—	—	—	—

Das Bluteiweiss, Serumeiweiss, Serin (Denis). Das Serumeiweiss findet sich reichlich im Blutserum (etwa 7 Proc.), in der Lymphe, im Chylus, in allen serösen Flüssigkeiten und Transsudaten, im Collostrum und später in minimaler Menge in der Milch (Lactoproteïn), in der Amniosflüssigkeit und tritt bei Nieren und Herzkrankheiten meist allein von allen Albuminstoffen in den Harn über. Scherer[20]) stellte es aus dem Blutserum genau nach gleichem Verfahren wie das Eiereiweiss dar. Es kann auch wie das Eiereiweiss durch Diffusion von den unorganischen Salzen befreit werden. Das gereinigte Serumalbumin ist in trocknem Zustande hellgelblich, spröde, glasig, durchsichtig, hygroskopisch. In Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Aether; wird jedoch durch Aether aus seiner wässerigen Lösung nicht gefällt. In seinem übrigen Verhalten gleicht es dem Eiereiweiss, unterscheidet sich aber durch seine specifische Drehung. In der neutralen Lösung ist $\alpha = -56^0$ für Licht der Linie D im Spectrum. Serumeiweiss, Hunden

oder Kaninchen in die Venen oder unter die Haut injicirt, geht nicht in den Harn über, während das Eiereiweiss in gleicher Weise injicirt bald unverändert im Harne erscheint (Stokvis, Claude Bernard). Kali oder Natronlauge selbst in geringer Menge verwandeln das Serumalbumin in wässeriger Lösung unter bedeutender Steigerung der Circularpolarisation in das Alkalialbuminat Lieberkühn's; bei längerer Einwirkung des Alkalis nimmt die Circularpolarisation wieder ab (Hoppe-Seyler[21]). Das Albumin enthält bei 140° getrocknet:

	Dumas und Cahours				Mulder	Rüling
	Schaf-serum	Ochsen-serum	Kalbs-serum	Menschen-serum		
C	53,54	53,40	53,49	53,32	53,4	53,1
H	7,08	7,20	7,27	7,29	7,0	7,0
N	15,82	15,70	15,72	15,70	—	—
S	—	—	—	—	1,3	1,3

Demnach enthält Serumeiweiss merklich weniger Schwefel als Eiereiweiss.

Das Eier- und Serumalbumin findet wegen seiner Gerinnung beim Erhitzen namentlich in der Zuckerraffinerie zum Klären von Flüssigkeiten Anwendung. Es dient ferner in der Kattundruckerei zum Befestigen unlöslicher Farben auf der Faser. Fabrikmässig wird das Serumeiweiss bereitet, indem man geronnenes Blut in kleine Würfel zerschneidet, auf feine Siebe ausbreitet und das ablaufende Serum in flachen Schüsseln bei etwa 30° bis 40° verdunstet. Aehnlich lässt man das Weisse der Eier bei gelinder Wärme eintrocknen. Höhere Temperatur würde das Eiweiss durch Gerinnung unlöslich machen. Das Albumin wird mit Dextrin, Stärkemehl und ähnlichen Substanzen verfälscht.

Globuline *). Denis (*de Commercy*)[22]] machte zuerst die Beobachtung, dass neutrale Salzlösungen, so 10proc. Kochsalzlösung, Salpeter, schwefelsaures Natrium viele Eiweisskörper bei 30° auflösen, aus welchen Lösungen dann durch Zusatz von Wasser oder überschüssigem Salz die betreffenden Eiweisskörper wieder abgeschieden werden. Mit dem Namen Globuline bezeichnen nun Hoppe-Seyler[23]) und Weyl[24]) Eiweissstoffe, die unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Kochsalzlösung sind und daraus durch viel Wasser gefällt werden. Weyl (l. c.) theilt die thierischen Globuline nach ihrem Verhalten zu Kochsalzlösung in zwei Gruppen: das Vitellin, bisher der einzige Vertreter der ersten Abtheilung, ist in Kochsalzlösung jeder Concentration löslich. In die zweite Abtheilung gehören das Myosin, die fibrinogene Substanz und das Serumglobulin (Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz) — diese drei Substanzen werden durch Eintragen von Kochsalzstücken aus ihren neutralen Lösungen gefällt.

a. Vitellin. Das Eigelb enthält neben Fetten, Lecithin, Nucleïn und anderen wenig bekannten Stoffen einen Eiweisskörper, den Dumas u. Cahours[25]) zuerst unter dem Namen Vitellin von dem Eiweiss unterschieden. Sie erhielten es durch Behandlung des gekochten und gröblich gepulverten Eigelbs mit Aether, wobei es als eine farblose coagulirte Eiweisssubstanz zurückbleibt.

Hoppe-Seyler und Weyl (l. c.) erschöpfen den gelben Dotter vom Hühnerei so lange mit Aether als etwas aufgenommen wird, wodurch das Vitellin als weisse Masse zurückbleibt, die man in möglichst wenig 10proc. Kochsalzlösung gelöst und durch wiederholtes Fällen mit Wasser und Lösen in 10proc. Kochsalzlösung gereinigt wird. In 10proc. Kochsalzlösung gelöst coagulirt das Vitellin beim Erwärmen auf 75°. Von verdünnter Salzsäure (1 pro Mille) wird es leicht gelöst, gleichzeitig aber in Syntonin (Acidalbumin) übergeführt. Aetzalkalien führen es, je concentrirter die Laugen sind, desto schneller in Alkalialbuminat über. Durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt und in den unlöslichen Zustand übergeführt. Auch längere Berührung mit Wasser macht das Vitellin allmälig in Kochsalzlösungen unlöslich. Die bis jetzt ausgeführten Elementaranalysen des Vitellins zeigen wenig Uebereinstimmung.

---

*) Als Globulin (Krystallin) bezeichnete Berzelius (Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. *9*, S. 70, 528) den in den Blutkörperchen mit Hämatin verbundenen Eiweisskörper. Da man aber den letzteren nicht frei von Blutfarbstoff isoliren konnte, so sind seine Eigenschaften und Zusammensetzung noch nicht ermittelt. Berzelius betrachtete das Globulin identisch mit dem Eiweisskörper in der Krystalllinse des Auges (dem Krystallin), welcher allerdings nach Laptschinsky (Pflüger's Arch. *13*, S. 631) zu den Globulinen gehört.

	Bence Jones[26])	Dumas und Cahours (l. c.)	Gobley[27])	Baumhauer[28])
C . . .	53,72 — 53,45	51,89 — 51,31	52,3	52,72
H . . .	7,55 — 7,66	7,07 — 7,37	7,3	7,09
N . . .	13,60 — 13,34	15,02 — 15,03	15,1	15,47
S . . .	— —	— —	1,2	0,40

Die Dotterplättchen der Fisch- und Schildkröteneier bestehen jedenfalls aus dem Vitellin nahe stehenden Substanzen. Sie wurden von Frémy und Valenciennes[29]) untersucht und als Ichthin, Ichthidin, Ichthulin und Emydin bezeichnet.

b. Myosin. So nennt Kühne[30]) den zuerst von ihm aus dem Muskelplasma dargestellten Eiweisskörper. Hoppe-Seyler[31]) bereitet ihn auf folgende Weise: Gut zerkleinerte frische Muskel werden mit Wasser ausgewaschen und die rückständige Masse in eine Mischung von 1 Vol. gesättigter Chlornatriumlösung und 2 Vol. Wasser eingetragen und durchgerührt. Man fügt dann von dieser Salzlösung noch hinreichenden Ueberschuss hinzu, so dass das Ganze eine nicht zu schleimige Consistenz erhält, lässt einige Stunden stehen, filtrirt durch Faltenfilter und trägt einige grosse Stücke klares Steinsalz ein, durch deren allmälige Lösung das Myosin in leicht abzufiltrirenden Flocken gefällt wird. Um das Myosin von Kochsalz zu befreien, wird es nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier in wenig Wasser gelöst und mit grossem Ueberschuss von Wasser gefällt. Das so dargestellte feuchte Myosin löst sich leicht in Salz-, besonders 10proc. Chlornatriumlösungen. Nach dem Trocknen im Vacuum ist es dagegen fast ganz darin unlöslich. Sehr verdünnte Salzsäure verwandelt es bald in Syntonin — verdünnte Aetzalkalien in ein Alkalialbuminat. In 10proc. Chlornatriumlösung gelöstes Myosin gerinnt beim Erwärmen auf 55° bis 60°; auch durch Alkohol wird es coagulirt. Das durch Wasser gefällte Myosin wird auch bei möglichstem Luftabschluss durch blosse Berührung mit Wasser allmälig in verdünnter Steinsalzlösung unlöslich und geht in Albuminate über (Weyl[32]). Elementaranalysen des Myosins sind nicht ausgeführt.

c. Paraglobulin (Kühne), Plasmin (Denis), fibrinoplastische Substanz (A. Schmidt), Serumcaseïn (Panum), Serumglobulin (Weyl). — Die sehr umfangreiche und viel Controverse enthaltende Literatur dieses Körpers, der hauptsächlich von Medicinern untersucht wurde, kann hier nicht eingehend berücksichtigt werden. Scheerer[33]) u. Denis[34]) haben zuerst beobachtet, dass Blutserum, mit seinem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und mit einer Säure vorsichtig neutralisirt, einen Eiweisskörper ausscheidet, der sich in neutralen Salzlösungen löst und beim Kochen der Lösung gerinnt. Der Körper ist seither von Panum[35]), A. Schmidt[36]), W. Kühne[37]), Brücke[38]), Hoppe-Seyler[39]), Eichwald[40]), Heynsius[41]) und Anderen untersucht worden. Ich gebe hier das Darstellungsverfahren nach Eichwald an, in dessen Monographie das Paraglobulin sammt geschichtlichen Angaben am ausführlichsten beschrieben ist. 300 bis 500 cbcm Blutserum werden in mehreren cylindrischen Gefässen mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnt und etwa eine halbe Stunde lang ein starker gut gewaschener Kohlensäurestrom durchgeleitet. Man lässt darauf die Gefässe 10 bis 12 Stunden stehen; das Paraglobulin fällt grösstentheils zu Boden und bildet einen feinflockigen weissen ziemlich compacten Bodensatz. Die darüber stehende Flüssigkeit wird nun mit einem Heber möglichst vollständig abgehoben, der Bodensatz mit wenig Wasser angerührt und auf ein Filter gebracht. Das Auswaschen des Niederschlages gelingt nicht vollkommen, da das fein vertheilte Paraglobulin durch die Filterporen durchgeht. Rührt man Paraglobulin in Wasser auf und häufelt in Zwischenräumen verdünnte Alkalilösung z. B. von 0,1 Proc. hinzu, so quillt die Substanz allmälig auf, bräunt sich und geht in Lösung über. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Eintragen grosser Quantitäten Neutralsalze oder Kohlensäure gefällt. Durch andere Säuren, verdünnte Mineral- oder Essigsäure, ist das Paraglobulin aus der Lösung in Alkali ebenso fällbar wie durch Kohlensäure. Die Fällung ist im geringsten Ueberschusse der Säure löslich. In verdünnten Lösungen neutraler Alkalisalze ist reines Paraglobulin stets leicht und vollkommen löslich; selbst bei sehr geringem z. B. 0,1proc. Salzgehalt ist der Körper etwas löslich, doch bei weitem nicht so leicht, als in 1 bis 10proc. Kochsalz enthaltenden Lösungen. Wasser, welches weniger als 0,1 Proc. Kochsalz enthält, nimmt keine nachweisbaren Mengen auf; jedoch auch von 10proc. Kochsalzlösungen werden höchstens 1,8 Proc. Paraglobulin gelöst (Weil[42]). Die Lösung erwärmt, gerinnt bei 75°. Nach Weyl (l. c.) ist das Paraglobulin Kühne's (fibrinoplastische Substanz A. Schmidt's) identisch mit dem Globulin und Serumcaseïn Kühne's, sowie dem Globulin von Heynsius, und nach der Ansicht dieses Autors ist im Blutserum nur eine einzige Globulinsubstanz enthalten. Diese wird aus dem mit

15 Vol. Wasser verdünnten Blutserum durch Kohlensäure und einige Tropfen verdünnter Essigsäure gefällt. Sie wird von ihm mit dem neuen Namen Serumglobulin bezeichnet. Heynsius[43]) betrachtet das Paraglobulin als identisch mit Alkali-Albuminat, das durch Einwirkung eines schwachen Alkalis dargestellt wird. Elementaranalysen des Paraglobulins sind nicht ausgeführt worden. Nach Senator[44]), Petri[45]) und Führy-Snethlage[46]) findet sich im Menschenharne bei Albuminurie, jedoch nicht constant, Paraglobulin (d. h. eine daraus durch Kohlensäure fällbare Eiweisssubstanz) und Peptone. Man kann aber nicht aus der Paraglobulinmenge im eiweisshaltigen Harne mit annähernder Sicherheit auf die Art der Nierenaffection schliessen (Führy-Snethlage).

d. Die fibrinogene Substanz. Nach A. Schmidt enthält das Blutserum ausser dem Paraglobulin noch eine zweite Globulinsubstanz: das Fibrinogen, welches nach Ausfällung des Paraglobulins aus dem zehnfach mit Wasser verdünnten Serum durch noch weitere Verdünnung der vom Paraglobulin filtrirten Serumflüssigkeit und anhaltenden Kohlensäurestrom oder durch wenig verdünnte Essigsäure als ein klebriger, fest an den Wänden und am Boden des Gefässes haftender Niederschlag abgeschieden wird. Statt vom Paraglobulin befreiten Serum kann zur Darstellung des Fibrinogens Pericardial- oder Hydroceleflüssigkeit, welche sehr wenig Paraglobulin und vorwiegend fibrinogene Substanz enthalten, benutzt werden. Das Fibrinogen ist in Chlornatriumlösungen löslich und wird ähnlich wie das Paraglobulin durch Eintragen von viel Kochsalz aus der Lösung gefällt, doch soll das Fibrinogen durch Wasser oder verdünnte Säuren schwieriger auszufällen sein als das Paraglobulin; auch in verdünnten Alkalien ist das Fibrinogen etwa 10 mal weniger löslich als das Paraglobulin. Weitere Angaben über diese unvollkommen studirte Substanz s. A. Schmidt[47]), Kühne[48]) und Hammarsten[49]).

2. Fibrin.

Das Fibrin scheidet sich aus dem Blute oder der Lymphe, sobald diese Säfte die lebendige Gefässwand verlassen haben, aus. Zu seiner Darstellung wird gewöhnlich frisch aus der Ader geflossenes Blut mit einem hölzernen Quirl oder Glasstabe heftig umgerührt, wobei sich das Fibrin in langen Fasern, die viele Blutkörperchen einschliessen, an den Quirl ansetzt. Durch Kneten unter fliessendem Wasser des in einem Leinewandsäckchen eingebundenen Gerinnsels lassen sich die Blutkörperchen, wenn auch langsam, ziemlich vollkommen entfernen. Rein wird das Fibrin aus dem blutkörperchenfreien Plasma (siehe Art. Blut) gewonnen. Nach A. Schmidt[50]) entsteht das Fibrin durch Verbindung des Paraglobulins mit Fibrinogen erst ausserhalb der Blutgefässe, welche Verbindung durch einen im Blute befindlichen dritten Körper bewirkt wird. Nach Hammarsten[51]) ist das Fibrinogen die einzige Muttersubstanz des Fibrins, welches durch Fermentwirkung auch in paraglobulinfreien Fibrinogenlösungen gebildet wird. Mantegazza[52]) findet dagegen die Ursache der Fibrinbildung in den weissen Blutkörperchen, die, wenn sie ihren physiologischen Bedingungen entzogen werden, eine Substanz ausscheiden, die selbst Fibrin oder doch die Ursache der Fibrinbildung ist. Zur Fibrinbildung sind die rothen Blutkörperchen in keiner Weise erforderlich — es gerinnen die Lymphe und entzündliche seröse Exsudate, welche kein einziges rothes Blutkörperchen enthalten. Hingegen sind in jeder gerinnenden Flüssigkeit stets weisse Blutkörperchen vorhanden. Ueber die Fibringerinnung vergleiche ferner: A. Gautier, F. Glénard und Mathieu und Urbain[53]). Die Bildung des Fibrins, d. h. die Gerinnung der betreffenden Flüssigkeiten tritt schneller bei höherer als bei niederer Temperatur ein. Bei Temperaturen unter 0^0 gerinnt das Blut nicht. Freie Kohlensäure verlangsamt die Gerinnung oder verhindert sie ganz. Schütteln oder Durchleiten von Luft beschleunigt sie. Wird Blut in Salzlösungen und bei niederen Temperaturen aufgefangen, so wird die Gerinnung verzögert oder gänzlich aufgehoben. Gautier[54]) sah, dass frisches Blut mit einer solchen Menge Kochsalzlösung versetzt, dass die Flüssigkeit 4 Proc. Kochsalz enthielt, nicht mehr coagulirte. Er konnte das so gesalzene Blut bei 8^0 von den rothen Blutkörperchen abfiltriren. Das kaum gefärbte Filtrat coagulirte nach Zusatz des doppelten Volumens Wasser zu einer festen und fast farblosen Masse. Das filtrirte Plasma konnte in luftverdünntem Raume eingetrocknet und der Rückstand bis auf 110^0 erhitzt werden, ohne seine Löslichkeit einzubüssen. Von Neuem in Wasser gelöst gerann es vollkommen. Das Plasma, welches 4 Proc. Kochsalz enthält, gerinnt nicht, wenn es mit Kohlensäure gesättigt ist. Frisch dargestelltes Fibrin ist eine weisse, zähe, elastische, aus verwirrten Fäden bestehende Masse. Fibrinflocken in neutralen Flüssigkeiten auf 72^0 erwärmt werden weiss und undurchsichtig wie geronnenes Eiweiss und schrumpfen sehr zusammen. Frisch dargestellt wird es durch Sauerstoff oxydirt, bringt man es in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber ab-

gesperrte Glocke, so vermindert sich allmälig das Volumen des Gases, der Sauerstoff verschwindet theilweise und dem Gase ist Kohlensäure beigemengt. Das gekochte Fibrin kann dagegen mit Sauerstoffgas, ohne dass sich Kohlensäure bildet, zusammengebracht werden (Scherer[55]). Bringt man frisches Fibrin mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so erfolgt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung. Das gekochte Fibrin zeigt diese Eigenschaft nicht. Von verdünnten Alkalien wird das Fibrin besonders beim gelinden Erwärmen allmälig gelöst und in ein Alkalialbuminat übergeführt. Durch Säuren wird es daraus gefällt. Der Niederschlag löst sich in überschüssiger Säure wieder auf. Das Fibrin wurde von vielen Chemikern analysirt. So von Gay-Lussac und Thénard, Mulder, Scherer, Rüling, Melsens[56]), Strecker und Unger[57]) und Anderen mehr. Die älteren Analysen zeigen einen etwas höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Stickstoffgehalt als die neueren, wo mehr auf die vollkommene Entfettung der analysirten Präparate Rücksicht genommen wurde. Dumas und Cahours[58]) erhielten folgende Zahlen:

Fibrin aus arteriellem und venösem Blute bei 140° getrocknet.

	Schaf	Kalb	Rind	Pferd	Hund	Mensch
C	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,78
H	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,96
N	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,78

Den Stickstoffgehalt des Fibrins fand Melsens im Mittel mehrerer Analysen = 17,7 Proc.; Strecker und Unger 17,2 bis 17,3 Proc. Maly[59]) fand bei Fibrin aus Rinderblut = C 52,51, H 6,98, N 17,34 Proc. Der Schwefelgehalt des Fibrins wurde von Verdeil[60]) = 1,6 Proc., von Rüling[61]) = 1,5 Proc. gefunden. Im Vergleich zu Serum- und Eieralbumin zeichnet sich Fibrin durch einen höheren Stickstoff und ein wenig niedrigeren Kohlen- und Wasserstoffgehalt aus.

3. Caseïn.

In der Milch der Säugethiere ist das Caseïn der hauptsächlichste und ihr eigenthümliche Eiweisskörper, wenigstens sind die Angaben von Simon, Moleschott[62]) und Stas[63]) über das Vorkommen des Caseïns im Blute in der Krystalllinse, in Cystenflüssigkeiten bei der leichten Verwechselung mit anderen Eiweissstoffen fraglich (vgl. unten Blutcasein). Ausser Caseïn haben zuerst Millon und Commaille[64]) einen Eiweisskörper, das Lactoproteïn, mittelst salpetersaurem Quecksilber aus dem Milchserum abgeschieden. Nach Hammarsten[65]) ist jedoch das Lactoproteïn ein Gemenge von Caseïn, Serumalbumin (resp. Acidalbumin) und wahrscheinlich auch Peptonen. Jedenfalls sind in der Milch ausser Caseïn noch ein oder mehrere wenig charakterisirte Eiweissstoffe enthalten. Wahrscheinlich ist auch durch die verschiedene Menge dieser Eiweisssubstanzen relativ zu Caseïn das verschiedene Verhalten der einzelnen Milchsorten gegen die Fällungsmittel des Eiweisses bedingt. Die Coagulation des Eiweisses in der Frauenmilch, z. B. durch Ansäuern der kochenden Milch, Einleiten von Kohlensäure, Eintragen von Kochsalz oder schwefelsaurem Natrium ist stets eine unvollständige, während aus der Kuhmilch durch eine der obigen Methoden die Eiweissstoffe vollkommen ausgefällt werden (Nencki[66]). Aus der Frauenmilch können die Eiweissstoffe nur durch Tannin vollständig ausgefällt werden (Liebermann[67]). Ueber das Caseïn in der Frauen-, Kuh- und Stutenmilch vgl. Biedert, Biel, Selmi[68]) u. Langgard[69]).

Aus der Kuhmilch kann das Caseïn durch Verdünnen mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser und Zusatz von verdünnter Salzsäure tropfenweise bis zu flockiger Abscheidung, Abpressen oder Filtriren des Coagulums erhalten werden. Um die Aschenbestandtheile und das Fett zu entfernen, wird das Coagulum auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, sodann mit Alkohol und Aether extrahirt. Auch durch Eintragen neutraler Salze in die Milch (schwefelsaurem Magnesium), durch Alkohol, sowie durch die Schleimhaut des vierten Kälbermagens, das Lab, oder die sogenannte spontane Gerinnung der Milch durch Milchsäurebildung wird Caseïn aus der Milch gefällt. A. Schmidt[70]) giebt an, dass durch 30- bis 36stündige Dialyse der Milch alle löslichen Salze entzogen werden können. Die dialysirte und filtrirte Milch giebt eine Caseïnlösung, welche keine Spur von löslichen Salzen, sondern nur Kalk und Magnesiaphosphat enthält. Aus dieser von löslichen Salzen befreiten Lösung wird das Caseïn durch Ansäuern gefällt. Da die Milch beim Eindampfen oder Kochen nicht gerinnt, wurde ziemlich allgemein angenommen, dass das Caseïn in der Milch in Form eines Natron- oder Kalialbuminates enthalten sei. Die obige Beobachtung Schmidt's, falls richtig, würde dieser Annahme widersprechen. Nach Hammarsten[71]) übrigens coagulirt Milch oder auch reine Caseïnlösung ohne jeden Säurezusatz beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre auf 130° bis 150°. Das Caseïn kann also ebenso wie das Serum- und Eiereiweiss durch ein-

faches Erhitzen coagulirt werden, nur ist für das Caseïn ein bedeutend höherer Wärmegrad nöthig. Nach Hammarsten wäre der chemische Vorgang bei der Gerinnung des Caseïns durch Lab und durch Hitze derselbe. In beiden Fällen werde das Caseïn in zwei Eiweisskörper gespalten. Von diesen beiden ist der eine (der Käse) schwer löslich und der Menge nach bedeutend überwiegend, der andere dagegen (das Molkeneiweis) leicht löslich. Diese Theorie scheint mir nicht richtig zu sein, da z. B. in der Kuhmilch nach Ausfällung des Caseïns in dem Filtrate (den Molken) keine Eiweisssubstanz mehr nachzuweisen ist.

Das durch Fällung erhaltene Caseïn ist eine weisse flockige Masse, nach dem Trocknen gelblich, brüchig und wenig durchscheinend. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich aber in Wasser und auch in Alkohol bei Zusatz von wenig Alkali oder sehr wenig Säure; Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird Caseïn durch Platincyankalium gefällt (Schwarzenbach[72]). Der entstandene Niederschlag verliert nach und nach beim Auswaschen Platinwasserstoff (Fuchs[73]). Caseïn in sehr verdünnter Salzsäure gelöst zeigt die specif. Drehung für gelbes Licht = — 87°. In schwach alkalischer Lösung = — 76°. In stark alkalischer Lösung = — 91° (Hoppe-Seyler[74]). Die Lösung in concentrirtem Alkali wird schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelalkalimetall angegriffen. Die älteren Elementaranalysen des Caseïns von Mulder[75]) und Scherer[76]) zeigen ein wenig höheren Kohlenstoffgehalt 54,8 bis 54,2 Proc. Die späteren von Rochleder[77]), Rüling[78]) und Völcker[79]) stimmen gut mit den von Dumas und Cahours[80]) erhaltenen überein. Die letzten erhielten für Caseïn der Milch verschiedener Thiere:

	Kuhmilch	Ziegenmilch	Eselinmilch	Schafmilch	Frauenmilch
C	53,50	53,60	53,69	53,52	53,47
H	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13
N	15,77	15,78	16,00	15,80	15,83

Rüling fand 53,4 bis 53,7 C. 7,2 bis 7,1 H und 0,9 bis 1,0 S.

Als Blutcaseïn bezeichnen Dumas und Cahours (l. c. S. 415) eine von ihnen im pathologischen Blute gefundene und der Zusammensetzung und Reactionen nach dem Milchcaseïn ähnliche Substanz. Man erhält sie durch Ausziehen des Blutkuchens mit kochendem verdünnten Weingeist. Beim Erkalten der heiss filtrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das Blutcaseïn aus. Gewisse Blutarten geben davon viel, andere nur Spuren. Dumas und Cahours vermuthen, dass man das Blutcaseïn dann finden kann, wenn die Zahl der weissen Blutkörperchen im Blute wesentlich vermehrt ist (bei Leukämie). Die Substanz hatte die Zusammensetzung des Milchcaseïns. Sie enthielt: 53,47 C, 7,09 H u. 15,87 Proc. N.

4. Die Alkalialbuminate, das Syntonin und die Acidalbumine.

Fast alle Eiweisskörper gehen, in verdünnten Aetzalkalien gelöst, zum Theil unter Bildung von Schwefelalkalimetall in Modificationen über, die man als Alkalialbuminate oder Proteïne bezeichnet. Mulder[81]), der zuerst das Alkalialbuminat darstellte und ihm den Namen Proteïn gab, hielt es anfangs für schwefelfrei und betrachtete es als denjenigen Stoff, der die gemeinsame Grundlage aller Eiweisssubstanzen bildet. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Proteïn schwefelhaltig ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach sind die Proteïne aus verschiedenen Eiweissstoffen bereitet nicht identisch. So wird das Rotationsvermögen für gelbes Licht bei der Umwandlung eines Eiweisskörpers durch Kalilauge in das Proteïn im Allgemeinen gesteigert, jedoch ist es für Proteïne verschiedenen Ursprungs verschieden. Das Serumalbumin zeigt z. B. mit starker Kalilauge behandelt eine Steigerung der specif. Drehung auf — 86°, Eieralbumin auf — 47°, coagulirtes Eieralbumin auf — 47°.

Lieberkühn[82]), der die Verbindungen des Proteïns mit Metalloxydhydraten darstellte und analysirte, bereitet es auf folgende Weise: Eiereiweiss wird mit etwa dem gleichen Theile Wasser verdünnt, filtrirt und wieder bis ungefähr zur ursprünglichen Consistenz bei 40° eingedampft; hierauf mit concentrirter Kalilauge versetzt. Es erstarrt dadurch die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden gelblichen sehr elastischen Masse, das Albumin-Kali, das durch Waschen mit kaltem Wasser, zwar mit vielem Verlust, von überschüssigem Kali befreit, dann in kochendem Alkohol gelöst und durch Aether aus dieser Lösung abgeschieden wird. Der Zutritt der Luft muss beim Auswaschen des Albumin-Kali möglichst vermieden werden, weil es durch Einwirkung derselben in Alkohol unlöslich wird. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Neutralisation des Alkalis mit Essigsäure das Albumin gefällt, das mit Wasser ausgewaschen keinen wahrnehmbaren Rückstand bei der

Verbrennung hinterlässt. Die Elementaranalyse des so bereiteten Präparates ergab: 53,51 bis 53,15 Proc. C, 7,03 bis 7,13 Proc. H, 15,61 bis 15,88 Proc. N und 1,83 Proc. S, woraus Lieberkühn für dieses Albumin die Formel: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ berechnet, die er durch Analysen mehrerer Metalloxydhydratverbindungen bestätigt findet.

Das Barytalbuminat $= (C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_2 + BaO_2H_2$ wurde erhalten durch Fällung der alkoholischen Lösung des Albuminkalis mit Chlorbarium — weisses in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver; gef. C 50,59 Proc., H 6,83 Proc., BaO 4,44 Proc.; ber. C 50,89 Proc., H 6,65 Proc., BaO 4,50 Proc.

Das Kalialbuminat (Albumin-Kali) $= C_{72}H_{112}N_8SO_{22} + (KOH)_2$, welches zur Darstellung anderer Metallverbindungen des Albumins diente, wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Nach dem Trocknen ist dies Salz in kochendem Alkohol und Wasser nicht mehr löslich — es wird hierdurch als weisses Pulver erhalten, welches an Wasser kein Kali abgiebt; gef. C 50,21 Proc., H 6,65 K_2O 5,44 Proc.; ber. C. 50,11 Proc., H 6,61 Proc., K_2O 5,45 Proc.

Das Kupferalbuminat $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + CuO_2H_2$ erhalten durch Fällung der alkoholischen Lösung des Albuminkalis mit Kupfervitriollösung ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Rein ausgewaschen und getrocknet erscheint es als eine grüne spröde Masse, die sich schwer pulvern lässt; durch Erwärmen mit Säuren wird das Salz entfärbt, aber nicht aufgelöst; gef. C 50,86 Proc., H 6,83 Proc., CuO 4,60 Proc., ber. C 50,54 Proc., H. 6,67 Proc., CuO 4,65 Proc.

Das Silberalbuminat $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + AgOH$ durch Fällung des Albuminkalis mit $AgNO_3$lösung erhalten — flockiger in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich am Licht allmälig färbt; gef. C 49,41 Proc., H 6,66 Proc., Ag_2O 6,55 Proc.; ber. C 49,74 Proc., H 6,56 Proc., Ag_2O 6,67 Proc.

Das Zinkalbuminat $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + ZnO_2H_2$, ähnlich wie das vorige durch Fällung mit Zinkvitriol erhalten, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, getrocknet von gelblicher Farbe und ziemlich leicht zerreiblich; gef. C 50,37 Proc., H 6,62 Proc., ZnO 4,66 Proc.; ber. C 50,48 Proc., H 6,66 Proc., und Zn 4,74 Proc.

Doppelverbindungen des Albumins, wie z. B. das Kalikupferalbuminat, das Baryt und das Kalkkupferalbuminat u. a. m., wurden von Lassaigne[83]) dargestellt und analysirt. Auch die Nitro- und Sulphonderivate von Löw (siehe unten) sprechen sehr dafür, dass dem Lieberkühn'schen Albumin die Formel: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ wirklich zukommt.

Die Proteïne, wie sie durch Fällung der alkalischen Lösung mit Essigsäure erhalten werden, sind nach dem Trocknen nicht mehr in Wasser löslich und quellen nur darin auf. Auch in Essigsäure oder Kalilauge lösen sie sich dann nur langsam auf. Frisch dagegen gefällt sind sie in sehr verdünnten Säuren oder Alkalien, auch kohlensauren Alkalien leicht löslich. Die verdünnten alkalischen Lösungen verhalten sich wie Caseïn.

Aehnlich wie durch Alkalien werden die Eiweissstoffe auch durch Säuren in Modificationen übergeführt, welche mit den durch Alkali aus den Eiweissstoffen entstehenden Proteïnen grosse Aehnlichkeit haben. Sie werden mit dem Namen Acidalbumine oder Syntonine bezeichnet, und es scheint dass das Albumin Lieberkühn's ähnlich wie mit Metalloxydhydraten auch mit Säuren Verbindungen eingeht. G. Johnson[84]) machte die Beobachtung, dass Hühnereiweiss auf ein Pergamentdialysator gebracht, der auf einer verdünnten Salpetersäurelösung (1 Grm. in 100 cbcm Wasser) schwimmt, sich in eine feste durchsichtige Sülze verwandelt, die in siedendem Wasser löslich ist und in der Kälte wieder erstarrt. Mit Alkali neutralisirt gerinnt dem salpetersaure Lösung beim Erhitzen — Ueberschuss von Alkali verhindert das Gerinnen. Diese Nitratverbindung ist in trocknem Zustande hart, spröde, durchscheinend, gummiartig, hygroskopisch und nach der Formel: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2(NO_3H)$ zusammengesetzt. In ganz ähnlicher Weise wurden die Verbindungen des Albumins mit anderen Säuren dargestellt: so Albumin-Salzsäure $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2\,HCl$, Albumin-Schwefelsäure $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + SO_4H_2$, Albumin-Phosphorsäure $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 3\,H_3PO_4$, Albumin-Oxalsäure $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + C_2H_2O_4$. Sogar mit Weinsäure und Essigsäure giebt Johnson an Verbindungen des Albumins in bestimmten molekularen Verhältnissen erhalten zu haben.

Das Syntonin (Lehmann), Muskelfibrin (Liebig) ist ein Umwandlungsproduct des Myosins. Zu seiner Darstellung wird fein gehacktes und mit Wasser ausgewaschenes Muskelfleisch mit verdünnter Salzsäure ($^1/_{1000}$ Säuregehalt) übergossen und die dickliche von Fett trübe Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat giebt mit Alkali neutralisirt einen gallertartigen weissen Brei, der sich in überschüssigem Alkali leicht löst. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und entfernt das Fett durch Aether. Die Elementaranalysen des Syntonins aus Muskelfleisch ergaben:

	Strecker[85]			Baumhauer[86]
	1	2	3	4
	Huhn	Rind	Schaf	Fisch
C	54,5	53,7	—	54,7
H	7,3	7,3	—	7,2
N	15,8	—	16,3	15,4
S	1,2	—	1,1	1,5

1, 2 und 3 war die analysirte Substanz in schwacher Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und bei 120° getrocknet. 4 in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Aus Blutfibrin oder Serumalbumin erhält man Syntonin durch Auflösen in rauchender Salzsäure, Filtriren der Lösung und Fällen des Filtrates mit dem doppelten Volumen Wasser. Der Niederschlag abfiltrirt und in Wasser eingetragen löst sich klar darin auf und giebt mit Sodalösung neutralisirt gallertflockigen Niederschlag von reinem Syntonin. Eieralbumin löst sich schwer in concentrirter Salzsäure und giebt bald nach seiner Auflösung beim Wasserzusatz einen brüchig faserigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, während nach 1- bis 2tägigem Stehen der salzsauren Lösung durch Wasser Syntonin gefällt wird (Hoppe-Seyler[87]). Durch Einwirkung auch der verdünntesten Salzsäure gehen die Globuline in Syntonin über. Auch durch die Einwirkung des Magensaftes werden die Eiweissstoffe zuerst in Syntonine übergeführt.

Frisch dargestellt ist das Syntonin weiss, durchsichtig, gelatinös, löslich in $^1/_{1000}$ Salzsäure oder in sehr verdünnten Alkalien. Aus den Lösungen wird es durch Sättigen mit Neutralsalzen gefällt, nicht durch die Hitze. Wasserstoffsuperoxyd wird von Syntonin nicht zersetzt. Syntonin ist löslich in Kalkwasser, die Lösung schäumt beim Kochen und der Schaum wird unlöslich. In Wasser suspendirtes und einige Minuten auf 85° erwärmtes Syntonin wird modificirt und zum Theil in verdünnter Salzsäure unlöslich. Das Drehungsvermögen für Syntonine verschiedenen Ursprungs schwankt zwischen — 70° bis — 74°.

5. Das coagulirte Eiweiss.

Die bisher aufgezählten Eiweisskörper werden durch Erhitzen ihrer neutralen Lösungen zum Sieden, sowie durch längere Berührung mit Alkohol in die in Wasser unlösliche Form — das geronnene Eiweiss — verwandelt. Eiereiweiss wird auch durch starke Salzsäure oder Aether in die coagulirte Modification übergeführt. Nach Schützenberger[88]) gerinnt eine Eiweisslösung beim Erhitzen nicht vollständig. Die von dem Gerinnsel abfiltrirte Flüssigkeit enthält stets einen gelben schwefelhaltigen Körper von bitterem Geschmack, etwa 0,5 bis 0,7 Proc. von dem Gewichte des coagulirten Eiweisses betragend. Auch durch Elektricität werden Eiweisslösungen zum Gerinnen gebracht. Diese Beobachtung von Brugnatelli, Brandes, Prévost und Dumas wird von Lassaigne[89]) dahin erweitert, dass salzfreie Albuminlösungen sehr schlechte Stromleiter sind, dagegen viel bessere bei Anwesenheit von Salzen. Lassaigne schliesst daraus, dass reines Eiweiss nicht durch den Volta'schen Strom gefällt wird, sondern durch die aus dem Salze frei gemachte Säure. Nach Matteucci ist nicht allein die Säure, sondern auch die erhöhte Temperatur die Ursache der Gerinnung (vergl. dagegen Morin[90]).

Ob das coagulirte Eiweiss aus verschiedenen Eiweisskörpern wie Fibrin, Serumalbumin, Caseïn u. s. w. identisch ist, ist nicht erwiesen und auch nicht wahrscheinlich. Irgend ein wesentlicher Unterschied in chemischem und physikalischem Verhalten ist jedoch bis jetzt nicht bekannt. Das geronnene Eiweiss aus den verschiedenen Eiweisssubstanzen ist in Wasser und Alkohol unlöslich, schwer löslich in verdünnten Aetzalkalien. In verdünnter Salzsäure ist es ebenfalls unlöslich. Durch Lösungen von Pepsin in sehr verdünnter Salzsäure wird es bei 37° bis 40° in Syntonin und Peptone umgewandelt. Von concentrirter Salzsäure wird es gelöst unter Bildung von Syntonin und peptonähnlichen linksdrehenden Körpern, die beim Erhitzen ihrer neutralen Lösungen nicht gefällt werden. Von Aetzalkalien wird es in Alkalialbuminat (Proteïn) umgewandelt. Von Essigsäure wird es zuerst aufgequellt, sodann allmälig gelöst. Die Lösungen in Essigsäure werden schon kalt durch concentrirte Salzlösungen gefällt. Die Lösungen in Ammoniak geben beim Kochen unter Entweichen von Ammoniak Niederschläge (Hoppe-Seyler). Die neuerdings von Aronstein und A. Schmidt[91]) gemachte Angabe, dass durch Dialyse absolut aschefreies Eiweis erhalten wird, welches dann auch beim Erhitzen nicht gerinnt, konnte A. Heynsius[92]) nicht bestätigen.

6. Die amyloïde Substanz.

Mit diesem Namen bezeichnete Virchov die nur in pathologischen Fällen in Form feiner concentrisch schaliger Körnchen auf die serösen Häute abgelagerte Substanz. Häufig findet sie sich in den inneren Organen (Milz, Leber, Nieren etc.) als glasglänzende Infiltration. Dieser Körper, nur mangelhaft bisher aus den ihn umgebenden Gewebstheilen isolirt, ist von C. Schmidt[93]), Friedreich und Kekulé[94]), Kühne und Rudneff[95]) untersucht und analysirt worden. Sie fanden darin 53,6 C, 7,0 H, 15,0 bis 15,5 N und 1,3 S. Nach Friedreich's Untersuchungen entsteht diese Substanz in den Geweben aus Fibrinablagerungen. Modrzejewski[96]) erhielt beim Kochen der amyloiden Substanz mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin in Mengen, wie sie gewöhnlich beim Zersetzen der Albuminate erhalten werden. Jod färbt die amyloide Substanz röthlich, durch Jod und Schwefelsäure wird die Färbung stärker roth, violett, manchmal rein blau erhalten. Diese Reaction ist für die amyloid entarteten Gewebe charakteristisch. Ein anderes Reagens ist das Anilinviolett, wodurch das Amyloid nicht violett, sondern roth gefärbt wird [Jürgens[97]) Cornil[98])]. Concentrirte Salzsäure verwandelt die amyloide Substanz in Syntonin; Alkalien in Alkalialbuminat (Proteïn).

II. *Die Proteïnsubstanzen des Bindegewebes.*

Den eigentlichen Eiweissstoffen, wie sie in den thierischen Säften und dem Zellinhalt (Blut, Lymphe, Drüsenzellen, Muskeln) vorkommen, können eiweissartige Körper entgegengestellt werden, aus welchen die im Thierreiche so sehr verbreiteten Bindesubstanzen bestehen. Es soll diese Eintheilung nicht so verstanden werden, als ob die Trennung in Wirklichkeit eine scharf begrenzte wäre; denn es enthalten z. B. die Bindegewebszellen wirkliches, durch Hitze gerinnendes Eiweiss. Bei weitem aber die grösste Menge der Bindesubstanzen besteht aus leimgebender Substanz, so dass der Leim für das thierische Bindegewebe ebenso charakteristisch ist, wie das Eiweiss für die thierischen Flüssigkeiten und Zellen. Die Bindesubstanzen bilden die Grundlage, Träger oder Umhüllung für Epithelialgebilde, Blut, Lymphe, Muskel und Nerven. Bei den Wirbelthieren umfasst die Gruppe der Bindesubstanzen: das Bindegewebe, das Knorpelgewebe, das Knochengewebe, das Gewebe der Hornhaut und des Zahnbeins. Man kann das Bindegewebe der entwickelten Organismen in zwei Abtheilungen theilen. Die erste umfasst jene Formen, welche von aus Zellen ausgewachsenen Netzen und Balken gebildet werden, auch Schleim- oder Gallertgewebe genannt, welches beim Kochen keinen Leim giebt, dagegen durch den beträchtlichen Gehalt an Mucin sich auszeichnet. Zu dem Schleimgewebe rechnet man das Gewebe der Wharton'schen Sülze des Nabelstranges in früheren Embryonalperioden, sowie diejenige Substanz, welche den *Sinus rhomboidalis* des Rückenmarkes bei den Vögeln ausfüllt; ferner ist es bei den Fischen häufig, namentlich in den elektrischen und pseudoelektrischen Organen; und auch bei Wirbellosen (Heteropoden, Medusen u. a.) wurde das Gallertgewebe nachgewiesen (Rolett[99]). Die zweite Form umfasst das fibrilläre Bindegewebe, welches durch das Auftreten einer eigenthümlichen immer unverzweigten Faser (Bindegewebsfibrillen) charakterisirt ist. Aus dem fibrillären Bindegewebe bestehen beim Menschen: die Bänder des Skelettes, das Periost und Perichondrium, die Aponeurosen, Fascien, Sehnen, die fibrösen Häute, das Stroma der serösen Häute, der meisten Schleimhäute, der äusseren Haut, das subseröse, subcutane und submucöse Bindegewebe. Es kommt vor in den gefässtragenden Häuten des Auges und der Nervencentralapparate und als interstitielles Bindegewebe der meisten Organe (Rolett l. c. S. 61). Abgesehen von Eiweiss und Mucin sind noch drei Proteïnsubstanzen aus dem Bindegewebe isolirt worden, nämlich: das Glutin, das Chondrin und das Elastin.

1. Glutin, Gelatine, Leim, Knochenleim, Osseïn.

Das fibrilläre Bindegewebe, sowie die organische Grundsubstanz der Knochen löst sich beim Kochen mit Wasser auf und die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte — dem Glutin. Die Umwandlung der leimgebenden Stoffe zu Glutin geschieht schneller und erfolgt in einigen Minuten, wenn man die Flüssigkeit ein wenig ansäuert (Frémy[100]). Das reine Glutin ist farblos, glasartig, durchsichtig, geruch- und geschmacklos. Glutin quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in warmem zu einer klebrigen opalescirenden Flüssigkeit, die beim Erkalten gallertartig erstarrt. Manche Salze wie Kochsalz, Salmiak, Salpeter sowie verdünnte Säuren verhindern das Gelatiniren einer Leimlösung. In Alkohol und Aether ist Glutin unlöslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als eine zähe

elastische Masse gefällt. In der wässerigen Glutinlösung erzeugt Ferrocyankalium keinen Niederschlag, ebenso wenig neutrales oder basisches Blei; Quecksilberchlorid trübt die Glutinlösung, der Niederschlag löst sich anfangs beim Umrühren wieder auf, wird aber bei Zusatz eines Ueberschusses von Quecksilbersalz bleibend. Salpetersaures Silber, Goldchlorid und schwefelsaures Kupfer fällen die Leimlösung nicht, Platinchlorid fällt sie. Alaun bringt in einer Glutinlösung keinen Niederschlag hervor; setzt man aber mehr Kali hinzu, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus Leim und basisch-schwefelsaurer Thonerde besteht. Schwefelsaures Eisenoxyd verhält sich ebenso (Mulder[101]). Verdünnte Mineralsäuren, sowie organische Säuren (mit Ausnahme der Gerbsäuren) trüben die Leimlösung nicht.

Glutinlösung polarisirt links; beim Erwärmen nimmt das Drehungsvermögen ab: bei 25^0 ist es $= -130^0$, bei $40^0 = -123^0$; durch Zusatz von Aetzalkalien oder Säuren wird das Drehungsvermögen schwächer. Längere Zeit mit Wasser gekocht verändert sich das Glutin und verliert allmälig die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren; die Flüssigkeit liefert dann beim Abdampfen einen harzigen hygroskopischen Rückstand. In viel Glycerin ist Glutin bei gewöhnlicher Temperatur löslich, bedeutend leichter in der Wärme und bildet damit beim Erkalten eine Gallerte (J. M. Maisch[102]). Die Angabe, als ob Glutin in leukämischem Blute enthalten sei, konnte v. Gorup-Besanez[103]) nicht bestätigen; der darin enthaltene leimähnliche Körper ist optisch unwirksam (vgl. auch Blutcaseïn). In seinem Verhalten gegen concentrirtere Säuren, Alkalien, Oxydationsgemische, Fermente u. s. w. verhält sich Glutin ähnlich wie die Eiweisskörper (seine Spaltungsproducte s. weiter unten). Die Elementaranalysen der verschiedenen leimgebenden Stoffe und des Glutins lieferten folgende Zahlen:

	Scherer[104])			Frémy[105])			
	1	2	3	4	5	6	7
C	50,5—49,4	49,6—50,9	51,0	49,9	49,2—50,4	49,1	49,8
H	6,9	7,1— 7,2	7,0	7,3	7,8— 6,5	6,8	7,1
N	18,8	18,4—18,3	18,7	17,2	17,9—16,9	—	—

	Mulder[106])		v. Goudoever[107])
	8	9	10
C	49,4	50,1	48,9
H	6,6	6,6	6,5
N	18,4	18,3	17,4

1 Hausenblase bloss durch Auskochen mit Aether von Fett befreit. 2 Mit Wasser und etwas Salpeter macerirte, sodann mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschene Sehnen. 3 Mit Alkohol und Aether ausgekochte Sclerotica. 4 Osseïn aus Kalbsknochen. 5 aus Rindsknochen. 6 Entenknochen. 7 Karpfenknochen. 8 Glutin aus Hirschhorn. 9 aus Hausenblase. 10 Glutin durch Kochen verändert.

Die Differenzen in den Analysen sind jedenfalls zum Theil durch nicht hinreichende Reinigung des fibrillären Bindegewebes — Beimengung von Mucin aus der Kittsubstanz und Eiweiss aus den Bindegewebszellen — bedingt. Der Schwefelgehalt des Glutins ist nach Schlieper[108]) und Verdeil[109]) gleich 0,6 bis 0,7.

Leimgebendes Gewebe und Leim finden in der Technik vielfache Anwendung. Nicht nur Leim, sondern auch das leimgebende Gewebe giebt mit Gerbsäure eine in Wasser unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindung, bekannt unter dem Namen Leder. Die Verbindungen, welche durch Fällung der Leimlösung mit Quecksilberchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd entstehen, sind ebenfalls unlösliche, nicht fäulnissfähige Substanzen. Leimgebende Stoffe wie z. B. thierische Haut verhalten sich in einer Auflösung von Chloraluminium oder von Alaun und Kochsalz ganz auf dieselbe Weise. Auf der Fällung des Leims durch Thonerde beruht die Darstellung des weissgahren und ungarischen Leders: der gewöhnliche Leim, Tischlerleim, wird erhalten, indem man Hautabfälle, Hufe, Knochen, Hirschhorn, Kalbsfüsse u. s. w. einige Zeit mit Wasser bei gewöhnlichem oder etwas erhöhtem Luftdruck kocht; nachdem das leimgebende Gewebe gelöst ist, die Flüssigkeit durch Absetzen sich klären und die klare Lösung in hölzernen Formen erkalten lässt. Die steife Gallerte wird dann in Scheiben geschnitten und an der Luft getrocknet. Zur Darstellung der Knochengallerte oder Gelatine werden die Knochen zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen und zur Entfernung von Unreinigkeiten und Fett mit Wasser ausgekocht, worauf sie in der Kälte mit 5 Proc. Salzsäure macerirt werden um die Kalksalze zu lösen; das zurückbleibende Gewebe wird darnach durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt. Statt das Fett durch Auskochen mit Wasser abzuscheiden, kann es auch durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden.

Um möglichst farblosen Leim zu erhalten, hat man das gekalkte und ausgewaschene Leimgut zuerst mit schwefliger Säure behandelt. Die besseren im Handel vorkommenden Gelatinesorten sind ein bereits sehr reines Glutin (sie enthalten nur 1 bis 2 Proc. Asche). Reine Gelatine dient zur Darstellung von Gallerten oder Gelées. Die Hirschhorngallerte (*Gelatina cornu cervi*) ist officinell. Glutinlösung dient zum Klären gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten (Wein, Bier), indem der sich ausscheidende gerbsaure Leim die fein suspendirten Unreinigkeiten einhüllt und mit sich reisst. Leim in Lösung mit arabischem Gummi und Zucker vermischt und verdampft giebt den Mundleim. Mit Zuckersyrup oder Glycerin vermischt bildet Leim eine elastische, nicht erhärtende Masse, welche zur Darstellung der Schwärzewalzen der Buchdrucker und zum Abformen benutzt wird.

Permanente Knorpel sowie die Knochenknorpel vor ihrer Verknöcherung geben mit Wasser keinen Leim, sondern Chondrin (s. d. Art.).

2. Elastin.

Die elastischen Fasern, welche fast in allem Bindegewebe sichtbar werden, wenn man dasselbe durch Behandeln mit Essigsäure oder Kochen durchsichtig macht, treten an einzelnen Orten, z. B. im Nackenband der Thiere, in den gelben Bändern der Wirbelsäule, in der *Tunica elastica* der Arterien in so grosser Menge auf, dass man dort auch von einem selbstständigen elastischen Gewebe spricht (Rollett[110]). Aus der Schale und der Dottermasse in Eiern der Ringelnatter hat Hilger[111]) eine Substanz isolirt, die ihrem Verhalten nach Elastin ist. Die elastischen Fasern werden von concentrirter Essigsäure nicht verändert, sie widerstehen auch bei gewöhnlicher Temperatur der Kali- und Natronlauge sehr lange. Die letztere giebt eines der besten Mittel ab, sie im Bindegewebe hervortreten zu lassen. Mit Wasser wenigstens so lange gekocht, als nothwendig ist, um das Collagen des Bindegewebes in Leim zu verwandeln, werden die elastischen Fasern nicht gelöst. Lang anhaltendes Kochen dagegen (Joh. Müller[112]), sowie dreistündiges Erhitzen auf 160° (M. Schultze[113]) löst sie zu einer bräunlichen, nicht gelatinirenden, nach Leim riechenden Flüssigkeit, die durch Gerbsäure gefällt wird. Das mit Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien gereinigte Nackenband wird als Elastin bezeichnet und stellt im trocknen Zustande eine spröde, gelbliche, deutlich faserige Substanz dar. In Wasser quillt es stark auf und zeigt, mikroskopisch untersucht, noch die wohlerhaltenen elastischen Fasern. Das Elastin ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, selbst nach mehrtägigem Kochen in concentrirter kochender Essigsäure. Mit concentrirter Kalilösung gekocht, löst es sich unter bräunlicher Färbung. Die Lösung nach Neutralisirung mit Schwefelsäure eingedampft gelatinirt nicht und wird durch Säuren, mit Ausnahme von Gerbsäure, nicht gefällt. Das Elastin ist schwefelfrei; 100 Thle. enthalten:

	Tilanus[114])	W. Müller[115])	Hilger[116])
	1	2	3
C	55,65	55,46	54,68
H	7,41	7,41	7,24
N	17,74	16,19	16,37
O	19,20	20,89	21,10

1 Aus Nackenband mit Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether gereinigt. 2 Mittel aus vier Analysen. Präparate wie von Tilanus dargestellt, ausserdem noch mit Kalilauge gereinigt. 3 Aus Schlangeneiern.

Aus seinen Analysen berechnet W. Müller (l. c.) für das Elastin die empirische Formel: $C_{56}H_{88}N_{14}O_{16}$. Nach Zollikofer[117]) giebt das Elastin mit Schwefelsäure gekocht Leucin als einziges krystallinisches Spaltungsproduct. W. Müller (l. c.) erhielt bei gleicher Behandlung neben Leucin noch wenig Tyrosin und einen nicht krystallinischen, durch Bleiessig fällbaren Körper.

III. *Die thierischen Schleimstoffe.*

Mucin. Paralbumin. Colloïdin.

Das Mucin kommt namentlich in den Geweben der Weichthiere vor, jedoch ist es auch in den Geweben der Wirbelthiere ziemlich verbreitet. So im embryonalen Bindegewebe; auch die Kittsubstanz des reifen Bindegewebes giebt in Kalk- oder Barytwasser gelöst eine Fällung, aus Mucin bestehend. Ferner wird die durch Essigsäurezusatz eintretende Trübung im Zelleninhalt als durch ihren Gehalt an Mucin bedingt angesehen. Das Mucin ist ferner ein Secret der sämmtlichen Schleimdrüsen und findet sich auch in den Speicheldrüsen. Pathologisch kommt es vor

in den Schleimgeschwülsten (Myxomen). Am besten wird das Mucin aus den Weinbergschnecken dargestellt. Es ist eine graue oder weissliche Masse, die in Wasser aufquillt und eine zähe fadenziehende Flüssigkeit bildet; die Gegenwart von Alkali- oder Kochsalzen befördert das Aufquellen. Zusatz von Alkohol fällt das Mucin aus der wässerigen Lösung. In Alkalien und alkalischen Erden ist Mucin leicht löslich. Die Lösung wird durch Säuren (Kohlensäure ausgenommen) gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag schon im geringen Ueberschusse der Mineralsäure leicht auf. Essigsäure fällt selbst im grössten Ueberschusse das Mucin aus alkalischer Lösung vollständig. Von den Metallsalzen fällt nur Bleiessig das Mucin. Durch Tannin oder Ferrocyankalium wird es nicht gefällt. Magensaft löst das Mucin nicht auf. Durch Membrane von vegetabilischem Pergament diffundirt es nicht.

Aus den mucinhaltigen Geweben wird dasselbe erhalten durch Zerreiben des betreffenden Gewebes mit Glas oder Sand, Ausziehen mit Wasser und Fällen mit überschüssiger Essigsäure. Aus den mit Sand zerriebenen Weinbergschnecken hat Eichwald[118]) den Schleimstoff durch Kochen mit Wasser und Fällen des Filtrates mit Essigsäure erhalten; der Niederschlag wurde durch Lösen in Kalkwasser und Fällen mit überschüssiger Essigsäure gereinigt. Das Mucin enthält keinen Schwefel und weicht in seiner procentischen Zusammensetzung ziemlich von der der Eiweissstoffe ab. In 100 Thln. Mucin wurde gefunden:

	Scherer[119])	Obolenski[120])	Eichwald[121])	Hilger[122])
	1	2	3	4
C	50,6	52,2	48,9	48,8
H	6,6	7,2	6,8	6,9
N	10,0	11,9	8,5	8,8

1 Aus einer thierischen schleimhaltigen Flüssigkeit. 2 Aus Submaxillardrüse. 3 Aus Weinbergschnecken. 4 Aus der schlauchförmigen Lederhaut von Holothurien; sämmtliche Präparate mit Essigsäure gefällt.

Die Analysen 3 und 4 stimmen gut überein. Die Analysen 1 und 2 zeigen, dass es vielleicht verschiedene Mucine giebt; jedoch könnten die Differenzen auch durch Beimengung von Eiweissstoffen bedingt werden. Kocht man Mucin mit verdünnter Schwefelsäure, so enthält die Flüssigkeit nach 25 bis 30 Minuten einen, Wismuth, Kupferoxyd und Indigo kräftig reducirenden Körper, der bei weiterem Kochen wieder verschwindet. Gleichzeitig wird eine Albuminsubstanz gebildet (Eichwald, Obolensky l. c.). Nach Städeler[123]) giebt Mucin mit Schwefelsäure gekocht neben Leucin über 4 Proc. Tyrosin, also noch mehr als die Eiweisskörper.

Das Paralbumin bildet den charakteristischen Inhalt derjenigen Ovarialcysten, die sich durch einen ausserordentlich schleimigen fadenziehenden Inhalt auszeichnen und wurde zuerst von Scheerer[124]) untersucht. Das Paralbumin unterscheidet sich nach demselben vom Albumin dadurch, dass es durch Erhitzen, selbst nach Zusatz von etwas Essigsäure nicht vollständig coagulirt und dass es, durch Alkohol gefällt, sich wieder in Wasser auflöst. Nach Waldeyer[125]) ist die Flüssigkeit der Graaf'schen Follikel eine fast reine Paralbuminlösung und wird der Nachweis des Paralbumins z. B. in Punktionsflüssigkeiten aus dem Abdomen, als charakteristisch für Ovarialcystome, gegenüber der Ascitesflüssigkeit betrachtet. Jedoch soll es nach Hilger[126]) auch in Ascitesflüssigkeiten vorkommen. Liebermann[127]) erhielt es aus einer dünnflüssigen Flüssigkeit von einer Cyste aus der Halsgegend. Mit Wasser mischt sich Paralbuminlösung in jedem Verhältniss, aber nur vermöge seines Alkaligehaltes; denn durch viel Wasser und Kohlensäure, oder sehr verdünnte Essigsäure wird es ausgefällt. Durch Alkohol wird das Paralbumin mit einem Theil des Alkalis gefällt. In diesem Niederschlage ist ausserdem ein Körper enthalten, der in Wasser wie Glycogen mit milchiger Opalescens löslich, in Alkohol unlöslich ist, der mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Kupferoxydhydrat und Wismuthoxyd reducirt und mit Aetzalkali sich bräunt (Hoppe-Seyler). Demnach ist das Paralbumin keine homogene Substanz. Plosz und Obolensky[128]) finden, dass das Paralbumin ein Gemenge von Eiweiss mit einem dem Mucin nahe stehenden Stoffe sei (vergl. dagegen Eichwald[129]), welcher feucht eine weisse schleimige, dem gefällten Syntonin ähnliche Masse bildet, in heissem Wasser löslich ist, sich daraus in Häuten abscheidet und trocken grau und spröde ist. Aus der Lösung ist er durch Alkohol und Quecksilberoxydsalze fällbar, aber nicht durch Säuren und Kupfervitriol. Nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren giebt die von schmutzig braunen Flocken filtrirte Lösung Reduction von Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Indigo und Bräunung mit Kali, aber keine Polarisationswirkung. Die mit Säuren nicht gekochte Substanz gab C 49,7; H 7,6; N 7,4 bis 8,8 Proc. Mit mässig verdünnter Schwefelsäure gekocht gab das Paralbumin Leucin und Tyrosin. Haerlin[130]) fand in dem durch Alkohol gefällten, also

nicht weiter von Eiweissstoffen gereinigten Paralbumin C 51,8; H 6,9; N 12,8; O 26,8; S 1,7 Proc.

Die von Scheerer als Metalbumin beschriebene Substanz, erhalten aus einer durch Paracentese entleerten schleimig zähen, hydropischen Flüssigkeit, scheint auch zu den Schleimstoffen zu gehören, ist jedoch nicht näher untersucht worden.

Das Colloïdin. So bezeichnen Gautier, Cazeneuve und Daremberg[131]) die von ihnen aus einer colloïdartigen Geschwulst des Eierstockes erhaltene Substanz. Die Geschwulst wurde mit Wasser auf 100° erhitzt, das Filtrat der Dialyse überlassen und mit Alkohol gefällt. Das Colloïdin ist löslich in Wasser, nicht durch Hitze coagulirbar, weder durch Essigsäure noch durch Metallsalze fällbar. Millon's Reagens färbt es schön roth. Durch Tannin werden die Lösungen gefällt, ebenso durch Alkohol; die getrocknete Fällung gleicht dem arabischen Gummi. Das Colloïdin enthält in 100 Thln.: C 46,15, H 6,95, N 6,00, O 40,80.

IV. *Die Proteïnsubstanzen der epidermoïdalen Gebilde.*

Aus der Resistenz der thierischen Zellwandungen gegen concentrirte Essigsäure und Alkalien wird geschlossen, dass dieselben aus Elastin oder ihm nahestehender Proteïnsubstanz bestehen. Man hat jedoch bis jetzt nicht die Zellmembrane von frischen Zellen, wie z. B. der Epithelzellen der Mundhöhle, der Speiseröhre, der Fettzellen, für die Analysen in hinreichender Menge dargestellt. Man weiss nur, dass z. B. Membrane der Epithelzellen der Mundhöhle, von Eiweissstoffen völlig gereinigt, durch Salpetersäure gelb, durch Millon'sches Reagens roth gefärbt werden und sich in rauchender Salzsäure zu einer allmälig blau werdenden Flüssigkeit lösen (Hoppe-Seyler[132]). Sie stimmen in diesen Reactionen mit den Eiweissstoffen überein. Die obersten Epidermiszellen (Keratinzellen), an denen durch Behandlung mit Natronlauge eine Membran leicht nachzuweisen ist, entstehen durch eine eigenthümliche chemische Umwandlung des Protoplasma der tiefer liegenden Zellen, die man als Verhornung bezeichnet und die sich durch das Schwinden des Zellenkerns documentirt. Dass die Verhornung nicht eine einfache Eintrocknung ist, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass die Verhornung auch dann eintritt, wenn die Epidermis stets feucht erhalten wird, wie z. B. bei den im Wasser lebenden Säugethieren oder beim Fötus. Zu den epidermoïdalen Bildungen gehören die Nägel, die Hufen und andere Horngebilde. Die Haare bestehen aus ihnen eigenthümlichen Zellen. Ueber die Natur der Eiweissstoffe, aus denen diese Gebilde bestehen, ist nur wenig bekannt. Der Rückstand, der nach ihrer Auskochung mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren hinterbleibt, wird mit dem allgemeinen Namen Keratin bezeichnet. Von concentrirten Alkalien wird das Keratin beim Erhitzen ziemlich leicht unter Entwickelung von Ammoniak gelöst; die alkalische Lösung giebt mit Säure neutralisirt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen amorphen Niederschlag. In Essigsäure quellen diese Gewebe, ohne dabei ihre Structur wesentlich zu verändern. Von concentrirter Essigsäure werden sie dagegen allmälig beim Kochen gelöst. Mit Schwefelsäure gekocht geben sie viel Leucin und etwa 4 Proc. Tyrosin. Die verschiedenen Hornsubstanzen enthalten etwas über 1 Proc. Asche, aus Erdphosphaten, schwefelsauren Salzen und Eisen bestehend. Die Asche von Haaren und Vogelfedern enthält neben Eisen auch Kieselerde. Die Elementaranalysen der verschiedenen Hornsubstanzen lieferten folgende Zahlen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
C	50,28	51,53	50,6	51,00	51,03	51,41	51,68	54,89
H	6,76	7,03	6,36	6,94	6,80	6,96	6,87	6,56
N	25,01	22,32	20,85	21,75	22,51	19,49	21,97	19,56
S	0,74	2,48	5,00	2,80	3,42	4,23	3,60	2,22

1 Gereinigte Epidermis von der Fusssohle des Menschen (Mulder[133]). 2 Abgekratztes Epithel von den Barten des Wallfisches (Gorup-Besanez[134]). 3 Haare (Laer[135]). 4 Nägel (Mulder l. c.). 5 Kuhhorn (Tilanus[136]). 6 Pferdehufe (Mulder l. c.). 7 Fischbein (von Kerkoff[137]). 8 Schildpatt (Mulder l. c.).

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die elementare Zusammensetzung der Hornsubstanzen wesentlich von der des Elastins abweicht. Sie sind gerade durch ihren hohen Schwefelgehalt ausgezeichnet. Nach v. Bibra[138]) enthält die Schafwolle nur 0,87 Proc. Schwefel, menschliche Haare dagegen nie unter 3 Proc. In einigen namentlich in rothen Haaren wurde 7,7 bis 8,2 Proc. Schwefel gefunden.

V. *Pflanzeneiweissstoffe.*

Die Eiweissstoffe der Samen der Getreidearten, der Hülsenfrüchte und Oelsamen werden von Ritthausen[1]) in folgende Gruppen angeordnet:

1. Eiweiss, Pflanzeneiweiss oder Pflanzenalbumin.
2. Pflanzencaseïne. a. Gluten-Caseïn. b. Legumin. c. Conglutin.
3. Kleberproteïnstoffe oder die Gruppe des Pflanzenleims. a. Gluten-Fibrin. b. Gliadin. c. Mucedin.

Die einzelnen Gruppen sind nicht nur durch gewisse allgemeine Eigenschaften von einander verschieden, sondern auch theilweise durch ihre Zusammensetzung und durch das Mengenverhältniss der Zersetzungsproducte, welche sie bei dem gleichen Zersetzungsverfahren liefern. Man hat bis jetzt keine von den pflanzlichen Proteïnsubstanzen gefunden, die als identisch mit einer der thierischen Proteïnsubstanzen zu erachten wäre; obgleich die thierischen und pflanzlichen Proteïne in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten und Zusammensetzung als nahe verwandt betrachtet und mit Recht zu einer Gruppe gezählt werden können.

1. Pflanzeneiweiss, Pflanzenalbumin.

Mit diesem Namen wird allgemein der in Wasser lösliche Proteïnkörper bezeichnet, welcher beim Erhitzen oder Verdampfen der wässerigen Lösung von einem Samen oder überhaupt einem Pflanzentheil ohne oder nach Zusatz einiger Tropfen Säure coagulirt und sich dabei in unlöslicher Form abscheidet. Bei Hülsenfrüchten und den meisten Oelsamen ist es die Substanz, welche nach Ausfällung des Pflanzencaseïns beim Erhitzen coagulirt. Die von den verschiedenen Samen erhaltenen Materien zeigen ziemlich gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, während die Gehalte an Stickstoff ziemlich bedeutend differiren, so dass es kaum zulässig ist, eine mittlere Zusammensetzung aus den verschiedenen Analysen abzuleiten. Ausserdem zeigen die Pflanzenalbumine verschiedener Abstammung wesentliche Unterschiede in der Löslichkeit in Säuren und Alkalien. Nach Ritthausen ist die coagulirte Substanz der Erbsen und Saubohnen leicht löslich in Kaliwasser und Essigsäure, während die übrigen sich darin als unlöslich erwiesen haben, wonach die Pflanzenalbumine nicht unter einander identisch sein können. Nach Ritthausen enthalten 100 Thle. von:

	Ricinussamen	Weizen	Gerste	Mais	Lupinen	Erbsen	Saubohnen
C	53,31	53,12	52,86	52,31	52,63	52,94	54,33
H	7,37	7,18	7,23	7,73	7,46	7,13	7,19
N	—	17,60	15,75	15,49	17,24	17,14	16,37
S	—	1,55	1,18	—	0,76	1,04	0,89
O	—	20,55	22,98	—	21,91	21,75	21,22

Der Aschegehalt dieser Präparate schwankte zwischen 2,6 bis 4,6 Proc. Aeltere Analysen des Pflanzeneiweisses sind von Jones[2]) aus Roggenmehl, von Dumas und Cahours[3]), sowie von Boussingault[4]) aus Weizenmehl, von Rühling[5]) aus Kartoffeln und Erbsen ausgeführt worden. Aus den verschiedenen Mehlsorten erhält man das Pflanzenalbumin, indem man das bei der Darstellung der Kleberproteïnstoffe ablaufende Waschwasser ruhig stehen lässt, bis das Stärkemehl sich abgesetzt hat, und nachdem es durch Decantiren in der Kälte hinreichend geklärt worden, mit einigen Tropfen Säure ansäuert und zum Sieden erhitzt. Das Coagulum wird sodann, um es von Fett zu befreien, mit Alkohol und Aether behandelt. Die Gerinnung ist nicht eine vollständige. Beim Abdampfen des vom coagulirten Eiweiss abfiltrirten Wassers scheiden sich noch mehr Proteïnstoffe ab. Wird das Filtrat mit essigsaurem Kupfer und Kali versetzt, so entsteht ein bedeutender Niederschlag, welcher ausser phosphorsaurem Kupfer noch die sämmtlichen Proteïnstoffe in Form einer Kupferoxydverbindung enthält. Oudemans fand in zwei Mehlsorten 0,26 und 0,30 Proc. coagulirbares Eiweiss und 1,55 und 1,90 Proc. nicht coagulirbare, in Wasser lösliche Eiweisskörper (Ritthausen l. c. S. 70).

Pflanzeneiweissstoffe: [1]) Die Eiweisskörper. Bonn 1872. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *40*, S. 66. — [3]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 410. — [4]) Ann. ch. phys. [2] *63*, p. 225 — [5]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 309. — [6]) Neues allgem. Journ. der Chem. u. Phys. von A. Gehlen. *6*, S. 126, 548. — [7]) Ann. ch. phys. [2] *34*, p. 68; *43*, p. 347. — [8]) Ann. Ch. Pharm. *39*, S. 141. — [9]) Die Eiweisskörper. S. 230. — [10]) Pflüger's Arch. *15*, S. 279. — [11]) Pflüger's Arch. *12*, S. 635. — [12]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 417. — [13]) Die Getreidearten u. das Brot. S. 148. — [14]) Ann. Ch. Pharm. *39*, S. 138. — [15]) Die Eiweisskörper.

2. Die Pflanzencaseïne.

Die Hülsenfrüchte, der Buchweizen und die Oelsamen unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den Getreidesamen, dass sie keine in Weingeist lösliche Proteïnstoffe (Kleberproteïnstoffe) enthalten. Sie enthalten dagegen Eiweissstoffe, welche man wegen ihrer gewissen Aehnlichkeit mit dem Caseïn der Milch unter dem Namen Pflanzencaseïne zusammenfasst. Einhof[6]) hat zuerst zu Anfang dieses Jahrhunderts in den Hülsenfrüchten einen albuminartigen Körper gefunden, den später Braconnot[7]) genauer untersuchte, seine Aehnlichkeit mit dem Milchcaseïn hervorhob und mit dem Namen Legumin bezeichnete. Liebig[8]) hat sodann mit dem Namen Pflanzencaseïn das Legumin von Braconnot benannt, indem er irrthümlicherweise glaubte, dass nicht der geringste Unterschied zwischen dem Milchcaseïn und Legumin bestehe, und beide Substanzen für identisch erklärte. Zu den Pflanzencaseïnen zählt Ritthausen[9]) noch das Glutencaseïn, d. h. den in kaltem und kochendem Weingeist unlöslichen Bestandtheil des Klebers und das Conglutin. Was das Vorkommen der Pflanzencaseïne betrifft, so findet sich das Legumin wesentlich in den Hülsenfrüchten, welche daneben noch etwas Eiweiss enthalten und ausserdem Proteïnkörper, welche weder mit dem Legumin noch mit dem Eiweiss in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung genau übereinstimmen. Die Oelsamen enthalten dagegen kein Legumin, sondern nur Eiweiss oder Gluten-Caseïn. In den gelben Lupinen, süssen und bitteren Mandeln findet sich vorwiegend ein von Legumin und Gluten-Caseïn verschiedener Körper — das Conglutin, das bezüglich des Gehaltes an Stickstoff mit dem Gliadin oder Pflanzenleim übereinkommt, sich aber im Kohlenstoffgehalt und dem chemischen und physikalischen Verhalten von diesem wesentlich unterscheidet und den allgemeinen Charakter des Pflanzencaseïns darbietet. Diese drei Substanzen lösen sich in isolirtem Zustande nur wenig im Wasser auf, dagegen aber reichlich in Kaliwasser und Lösungen von basisch-phosphorsaurem Kali, welches letztere namentlich die Löslichkeit in den Hülsenfrüchten und den Samen, in deren wässerigen Lösungen es sich vorfindet, vermittelt. Aus den Auflösungen werden die Pflanzencaseïne in der Kälte durch geringen Zusatz von Säuren oder auch Lab (Cahours und Dumas) gefällt. Nach Ritthausen's Untersuchungen (l. c. S. 205) ist die Phosphorsäure ein wesentlicher Bestandtheil des Caseïns und die verschiedenen Formen des letzteren sind insgesammt Phosphorsäureverbindungen. Durch wiederholtes Auflösen des Caseïns in Kaliwasser und Fällen wird der Gehalt an Phosphorsäure zwar vermindert, indessen bleiben stets noch erhebliche Mengen davon zurück. Erst nach stundenlangem Erhitzen der salzsauren Caseïnlösung wird die Phosphorsäure grösstentheils durch Magnesialösung fällbar; demnach ist die allmälige Abscheidung der Phosphorsäure aus dem Caseïn gleich einer Zersetzung zu erachten. Da nach dem Darstellungsverfahren des Pflanzencaseïns eine Beimengung von Lecithin nicht möglich ist (Ritthausen[10]), so ist der Einwand Weyls[11]), als sei der Gehalt des Pflanzencaseïns an Phosphorsäure durch Verunreinigung mit Lecithin bedingt, grundlos. Ueberdies enthielten die mit Alkohol und Aether vollständig bis zur Entfernung jeder Spur der darin löslichen Stoffe extrahirten und von Ritthausen analysirten Präparate 3,58 Proc. Asche mit 3,10 Proc. Phosphorsäure.

S. 144. — [16]) Ann. Ch. Pharm. *46*, S. 155. — [17]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 303. — [18]) Jahresber. d. Chem. 1847 u. 1848, S. 843. — [19]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 427. — [20]) Will's Jahresber. 1847 u. 1848, S. 1848. — [21]) Die Getreidearten u. das Brot. S. 323. — [22]) Die Eiweisskörper. S. 135. — [23]) Ann. Ch. Pharm. *46*, S. 155. — [24]) Journ. de phys. et de chim., d'histoire naturelle et des arts. *54*, p. 199. — [25]) Journ. f. Chem. u. Phys. von Schweigger. *20*, S. 64. — [26]) Ann. ch. phys. *6*, p. 40. — [27]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 342. — [28]) Pharm. Centralbl. 1848, S. 241. — [29]) Pogg. Ann. *78*, S. 327. — [30]) Die Eiweisskörper. S. 200. — [31]) De frumento Common. Bonnon *1*, 1, p. 122. — [32]) Schweigg. Journ. *29*, S. 514. — [33]) Ann. Ch. Pharm. *39*, S. 147. — [34]) Die Eiweisskörper. S. 28. — [35]) J. pr. Chem. *85*, S. 213. — [36]) Die Eiweisskörper. S. 124. — [37]) Die Eiweisskörper. S. 53. — [38]) Biblioth. univ. de Genève. 1835, Juli. S. 200. — [39]) Die Eiweisskörper. S. 63. — [40]) Botan. Zeitg. 1855, S. 881; 1856, S. 257. — [41]) Neues Jahrb. Pharm. *10*, S. 1. — [42]) Pringsheim's Jahrb. f. wissensch. Botanik. *8*, S. 499. — [43]) J. pr. Chem. *80*, S. 129. — [44]) Entwickelungsgeschichte des Pflanzenkeims. Leipzig 1858, S. 112. — [45]) Botan. Zeitg. 1859, S. 410. — [46]) Die Chemie u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877, S. 294. — [47]) Zeitschr. phys. Chem. *1*, S. 87. — [48]) Botan. Zeitg. 1859, S. 441. — [49]) Die Chemie u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlehydrate u. Proteïnstoffe. S. 315. — [50]) Zeitschr. phys. Chem. *1*, S. 85. — [51]) Phys. Chem. Berlin 1877, S. 76.

a. Das Glutencaseïn. So nennt Ritthausen den in kaltem und kochendem Weingeist unlöslichen Bestandtheil des Klebers, das Pflanzenfibrin von Liebig, Zymom von Tadeï, unlösliches Pflanzenalbumin von Berzelius, das ist der Körper, welchen Dumas u. Cahours[12]) durch Kochen des rohen Klebers mit schwachem Alkohol erhielten und welcher sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Flocken absetzte. Das Klebercaseïn von Bibra[13]) scheint nach Ritthausen identisch zu sein mit der von ihm als Glutenfibrin bezeichneten Substanz. Das Pflanzencaseïn (Glutencaseïn) aus dem Samen der Getreidearten bereitet Ritthausen (l. c. S. 31) auf folgende Weise: Frisch dargestelltes Kleber wird in viele kleine Flocken zerrissen und anfangs mit 60 bis 70 Proc., später mit 80 bis 85 Proc. Weingeist so lange digerirt, als noch beträchtliche Mengen Substanz in Lösung gehen. Die zurückbleibende Masse wurde bei niedriger Temperatur mit Kaliwasser (im Liter bis zu 2 Grm. Kalihydrat enthaltend, wovon auf den Rückstand von 300 Grm. frischen Klebers 1 Liter genommen wird) übergossen. Die Mischung wird nun wiederholt kräftig durchgeschüttelt, woraus sich beim ruhigen Stehen nach 24 bis 48 Stunden die Stärke, die Kleie und 1 Theil Fett absetzen. Aus der hauptsächlich durch fein zertheilte Fettsubstanzen milchig trüben und mit dem Heber abgenommenen Lösung wird durch Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction das Gluten-Caseïn in dichten käsigen Flocken gefällt. Die Fällung ohne zu filtriren wird sodann mehrere Male durch Decantation mit Wasser gewaschen, hiernach aber nochmals mit grossen Mengen, vorher bis zu 30^0 bis 40^0 erwärmtem Spiritus von 70 Proc., indem man die Masse auf Faltenfilter brachte, ausgezogen, bis nur noch sehr geringe Mengen Substanz sich lösen; zuletzt mit absolutem Alkohol behandelt und endlich über Schwefelsäure getrocknet. Das Gluten-Caseïn von Ritthausen ist weder in kaltem noch kochendem Wasser löslich, geht vielmehr beim Kochen in eine in Säuren und Alkalien nicht lösliche Modification über, ebenso wenn es in feuchtem Zustande getrocknet wird. Von verdünnter Essigsäure wird Gluten-Caseïn nur wenig gelöst, jedoch nimmt die Löslichkeit mit der Concentration der Essigsäure zu. Auch Weinsäure und alle die Säuren, welche den frischen Kleber verhältnissmässig leicht lösen, verhalten sich wie die Essigsäure. Viel reichlicher als in wässeriger Essigsäure löst es sich in essigsäurehaltigem Weingeist. Von den verdünnten fixen Alkalien wird das frisch gefällte Gluten-Caseïn fast augenblicklich gelöst, das getrocknete quillt zuerst gallertartig auf und löst sich erst nach längerer Einwirkung. Ammoniak löst nur einen Theil der Substanz auf; beim Kochen damit erfolgt Umwandlung in die unlösliche Modification. Die alkalischen Lösungen werden durch Metallsalze gefällt. Nach Ritthausen (l. c. S. 39) lieferten Weizen und Speltmehl durchschnittlich 3,6 Proc. Gluten-Caseïn, Roggenmehl 1 Proc., Buchweizen 5,6 Proc. Das aschenfreie Gluten-Caseïn enthält:

	Aus Weizen	Aus Spelt	Aus Roggen	Aus Buchweizen
C	52,94	50,98	52,14	50,16
H	7,04	6,71	6,93	6,80
N	17,14	17,31	16,38	17,43
O	21,91	24,10	23,49	24,10
S	0,96	0,90	1,06	1,51

Gluten-Caseïn mit mässig verdünnter Schwefelsäure gekocht giebt Tyrosin, Leucin, eine grosse Menge nicht krystallisirender stickstofffreier Körper, 5 Proc. Glutaminsäure und 0,33 Proc. Asparaginsäure.

b. Das Legumin. Liebig[14]) bereitete das Legumin aus Bohnen, Linsen und Erbsen auf folgende Weise: Die Samen werden einige Stunden in warmem Wasser gequellt, bis sie in einem Porcellanmörser zu einem Brei zerreibbar geworden sind, sodann die erhaltene Masse mit dem 5- bis 6fachen Volumen Wasser verdünnt und auf ein feines Sieb gebracht, wo eine Auflösung von Legumin gemengt mit Stärke durchläuft. Durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit lässt man das Amylum sich abscheiden, giesst die darüber stehende milchige Leguminlösung ab und fällt das Legumin durch Zusatz von verdünnter Essigsäure aus. Der Niederschlag, nachdem er gesammelt und mit Wasser gewaschen, wurde durch Aether von Fett befreit. Auf ähnliche Weise bereiteten Dumas und Cahours das Conglutin aus Mandeln. Ritthausen[15]) suchte jede Behandlung der Samen mit erwärmten Flüssigkeiten zu vermeiden und verfuhr auf folgende Weise: Die zu feinem Pulver zerstossenen Samen werden, nachdem die Schalen möglichst abgesiebt sind, mit dem 7- bis 8fachen Gewichte kalten Wassers etwa 6 Stunden lang unter häufigem Umrühren bei einer Temperatur von 4^0 bis 8^0 digerirt; hierauf wird durch Decantiren geklärt und nachdem sich das Ungelöste grösstentheils abgesetzt hat, die noch sehr trübe Lösung mit dem Heber abgehoben, diese durch Decantation wäh-

rend 12 bis 24 Stunden bei niedriger Temperatur von darin suspendirten Stoffen möglichst befreit. Die dünnbreiige ungelöste Masse wird auf einem Haarsiebe unter Zusatz von etwas Wasser ausgewaschen und dann nochmals mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser in der oben bezeichneten Weise extrahirt; die vereinigten Lösungen werden nach erfolgter Klärung mit sehr verdünnter Essigsäure gefällt. Die meisten Samen, wenn sie frisch gepulvert und mit wenig Wasser angerührt werden, zeigen eine mitunter sehr stark saure Reaction, demnach enthalten sie nicht genügend Alkali, um einen grösseren Theil der Proteïnsubstanz in Lösung zu erhalten. Es ist daher in allen Fällen vortheilhafter statt mit reinem, mit alkalischem Wasser (1 Grm. Kalihydrat im Liter) die Samen zu extrahiren. In dieser Verdünnung und in der Kälte wirkt das Alkali nicht zersetzend und die Ausbeute an Pflanzencaseïn ist erheblich grösser. Der durch Essigsäure erzeugte Niederschlag wird anfänglich mit schwachem, dann mit starkem Weingeist, zuletzt mit Aether bis zur völligen Entfettung gewaschen. Die so erhaltenen Pflanzencaseïne sind brüchige, leicht pulverisirbare Massen von mattem erdigen Ansehen und meist weisser oder aschgrauer Farbe; löslich in Alkalien, theilweise auch in verdünnten Säuren. Ist die fein gepulverte Substanz rein, so löst sie sich nach einigem Umschütteln in verdünntem Alkali völlig klar auf. Das Legumin verschiedener Hülsenfrüchte einschliesslich der Asche und der Phosphorsäure enthält:

	Erbsen	Linsen	Wicken		Bohnen	
	1		2	3	4	5
C	50,18	50,91	50,53 und	50,81	49,6 und	49,6
H	7,13	6,63	6,93 „	6,57	6,79 „	6,65
N	16,05	15,98	16,91 „	16,43	13,99 „	14,59
S	0,37	0,48	0,38 „	0,31	0,41 „	0,47
Asche . . .	2,70	—	1,44 „	2,11	3,57 „	3,54
Phosphors. .	2,45	3,10	1,42 „	1,65	3,55 „	3,40

1 Gelbe Felderbsen, aus klar filtrirter Lösung. 2 Saubohnen, in Kali gelöst und gefällt. 3 Pferdebohnen (*Vitia faba minor*), aus klar filtrirter Lösung. 4 Weisse Gartenbohnen. 5 Gelbe Gartenbohnen.

Als Mittel der Analysen ergiebt sich für die Zusammensetzung des Legumins, Asche- und Phosphorsäure frei berechnet. Aus Erbsen, Linsen und Wicken: C 51,48, H 7,02, N 16,77, S 0,40, O 24,33; aus Bohnen: C 51,48, H 6,96, N 14,71, S 0,45, O 26,35.

Ausserdem wurde das Legumin von Rochleder[16]), Rühling[17]), Norton[18]) u. a. m. analysirt. Dumas und Cahours[19]) fanden im Mittel für Legumin von Erbsen: C 50,53, H 6,91, N 18,15, O 24,41; von Bohnen: C 50,46, H 6,65, N 18,19, O 24,27; von Linsen: C 50,69, H 6,81, N 17,58, O 24,92.

Auffallend ist der hohe Stickstoffgehalt im Vergleich zu den von Ritthausen erhaltenen Zahlen: Die Stickstoffbestimmungen wurden hier nach der Methode von Dumas aus dem Volumen bestimmt. Das Legumin, nach Ritthausen's Vorschrift bereitet, löst sich sowohl in frisch gefälltem, als auch in trocknem Zustande im Wasser nur in äusserst geringer Menge; beim Kochen damit geht es in eine in Säuren und Alkalien unlösliche Modification über. In Folge des Gehaltes an Phosphorsäure zeigt es stets saure Reaction. Frisch gefällt ist es dagegen leicht und in reinem Zustande auch vollständig löslich in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten. In beträchtlicher Quantität, jedoch stets trübe, wird es auch von basisch-phosphorsauren Alkalien gelöst. Essigsäure und auch sehr verdünnte Salzsäure lösen etwas Legumin auf; die Löslichkeit in Essigsäure ist, sobald diese ziemlich concentrirt angewandt wird, beträchtlich, doch bleibt auch bei anhaltendem Erwärmen damit ein Theil ungelöst zurück. Alkalische Lösungen werden durch die meisten Metallsalze gefällt; es entstehen hierbei käsig-flockige Verbindungen des Legumins mit den Metalloxyden, mit welchen es sich in bestimmtem Verhältniss zu verbinden scheint. Nach andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden sich Zersetzungsproducte, unter welchen sich neben Tyrosin und Leucin geringere Mengen Glutaminsäure, dagegen grössere Mengen von Asparaginsäure finden. Bei Gluten-Caseïn und Conglutin dagegen ist das Verhältniss dieser Säuren zu einander das umgekehrte. Legumin aus Saubohnen gab von 100 Thln. trockner Substanz: Asparaginsäure 3,5 Proc., Glutaminsäure 1,5 Proc. Das Avenin, das Norton[20]) u. Johnston als einen dem Hafer eigenthümlichen Proteïnkörper bezeichneten, erkannte schon v. Bibra[21]) als ein Gemenge von Pflanzenleim und Legumin. Nach Ritthausen[22]) enthält der Hafer 1) einen sehr schwefelhaltigen Pflanzenleim (Gliadin), jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. 2) Pflanzen-Caseïn, von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Legumins, jedoch mit dem Schwefelgehalt und den Löslichkeitsverhältnissen des Gluten-

Caseïns; es ist in beträchtlicher Menge darin enthalten und bildet den vorwiegenden Bestandtheil unter den Proteïnstoffen des Hafers. In Folge dieses hohen Gehaltes an Caseïn erscheint diese Samenart den Hülsenfrüchten (Erbsen) sehr ähnlich.

c. Das Conglutin. Wie schon erwähnt bezeichnet Ritthausen mit diesem Namen das Pflanzencaseïn der Lupinen und Mandeln, welches im Allgemeinen zwar die Eigenschaften des Legumins hat, jedoch sich von demselben unterscheidet 1) durch eine grössere Löslichkeit in nicht zu stark verdünnten Säuren, namentlich Salz-, Essig-, Weinsäure; 2) durch das quantitative Verhältniss von Glutamin- und Asparaginsäure, welche es beim Kochen mit Schwefelsäure als Zersetzungsproducte liefert. Die Verschiedenheit des Conglutins der Mandeln von Legumin erkannte schon Rochleder[23]). Das Conglutin ist zuerst von Proust[24]), sodann von A. Vogel[25]), Boullay[26]) aus den süssen und bitteren Mandeln dargestellt worden und als Amandin bezeichnet. Die letzteren Chemiker haben es als identisch mit dem Caseïn der Milch betrachtet. Das Pflanzencaseïn ist ausserdem von Dumas und Cahours[27]), Norton[28]) und Löwenberg[29]) analysirt worden. Dumas und Cahours fanden in 100 Thln. aschenfreiem Pflanzencaseïn:

Aus süssen Mandeln	Pflaumenkernen	Aprikosenkernen	Weiss. Senf	Haselnüssen
C . . 50,93	50,93	50,72	50,83	50,73
H . . 6,70	6,73	5,65	6,72	6,95
N . . 18,77	18,64	18,78	18,58	18,76

Ritthausen[30]) fand in 100 Thln. Conglutin:

	Aus süssen,	bitteren Mandeln	gelben,	blauen Lupinen
C	50,24	50,63	50,83	50,66
H	6,81	6,88	6,92	7,03
N	18,37	17,97	18,40	16,65
S	0,45	0,40	0,91	0,45
O	24,13	24,12	23,24	25,21

Demnach enthält das Conglutin der gelben Lupinen doppelt so viel Schwefel als das der blauen Lupinen und der Mandeln. Die Analysen des Conglutins verschiedener Autoren zeigen übrigens die grösste Uebereinstimmung unter den Analysen pflanzlicher Eiweisskörper. Die Darstellungsmethoden desselben sind genau die gleichen wie die oben angegebenen des Legumins aus Hülsenfrüchten. Durch kochende, etwas verdünnte Schwefelsäure wird es zersetzt, und unter den Zersetzungsproducten finden sich neben Tyrosin, Leucin und einer grossen Menge syrupartiger stickstoffreicher Massen Glutaminsäure und Asparaginsäure.

Conglutin aus Mandeln und Lupinen verhalten sich ganz gleich; letzteres gab: 4 bis 5 Proc. Glutaminsäure, 2 Proc. Asparaginsäure.

3. Kleberproteïnstoffe.

Wird Weizenmehl mit 70 bis 80 Proc. seines Gewichtes Wasser angerührt und die Mischung etwa eine halbe Stunde stehen gelassen, so entsteht ein Teig, der — nachdem man ihn so lange unter fliessendem Wasser ausgeknetet hat als dasselbe noch durch Aufnahme von Stärkemehl milchig getrübt wird — als eine gelblich-graue elastische, in Wasser unlösliche Masse hinterbleibt, die man mit dem Namen Gluten oder Kleber bezeichnet. Diese Masse enthält den grössten Theil der Proteïnstoffe des Weizens mit Resten anderer Bestandtheile des Mehls (Stärke, Kleie, Asche, Fett) und wurde so von Beccari[31]) (gest. 1766) erhalten. Taddeï[32]) zeigte dann 1820, dass der Kleber durch Alkohol in zwei verschiedene Stoffe zerlegt werden kann, indem ein Theil davon in Alkohol sich löst: das Gliadin, der andere: das Zymom, ungelöst zurückbleibt. Liebig[33]) bezeichnete dann das Gliadin mit dem Namen Pflanzenleim, das Zymom mit dem Namen Pflanzenfibrin. Nach Ritthausen[34]) ist der Kleber ein Gemenge von mindestens vier Proteïnsubstanzen, von denen das in Alkohol unlösliche Gluten-Caseïn ein Pflanzencaseïn ist, die drei anderen in Weingeist löslichen mit dem Namen:

Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin bezeichnet werden. Da ausserdem Weizenmehl gewöhnliches, in der Hitze gerinnendes Eiweiss enthält, so kommen darin fast alle Modificationen der Pflanzenproteïnstoffe vor. Bei keiner der anderen Getreidearten lässt sich in gleich einfacher Weise eine so grosse Menge von Eiweisssubstanzen abscheiden; die meisten derselben geben, obwohl sie Kleberproteïnstoffe enthalten, als Mehl angewandt bei gleicher Behandlung wenig oder gar keinen Kleber. Auch in den verschiedenen Weizensorten sind wechselnde Mengen Kleber enthalten, zwischen 0,0 bis 17,4 Proc. Die hartkörnigen Sorten geben durchschnittlich mehr Kleber als die weichen mehligen Weizensorten. Nach Ritthau-

sen's Bestimmungen enthalten im Mittel die Mehle 78,3 Proc. Stickstoff als Kleber und 21,7 Proc. in Form anderer Proteïnsubstanzen.

Um den Kleber in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, kochte Ginsberg[35]) denselben mit viel Wasser aus. Man erhält so eine Auflösung von Gliadin, das durch Verdampfen des Wassers in ziemlich reinem Zustande gewonnen wird, und eine grosse Menge Rückstand (Zersetzungsproducte des Gliadins, Mucedins und die unlöslichen Modificationen von Gluten-Caseïn und Gluten-Fibrin). Das Auskochen des Klebers mit Wasser kann demnach nur zur Darstellung von Gliadin verwandt werden (Ritthausen l. c. S. 28).

Weingeist von gewöhnlicher Temperatur löst beträchtliche Mengen Kleber auf. Wird derselbe so oft erneuert, dass nur noch sehr geringe Mengen darin sich auflösen, so enthält der nicht gelöste Theil hauptsächlich Gluten-Caseïn, daneben Gluten-Fibrin und Gliadin. Kochender schwacher Weingeist entzieht dem Kleber das Gliadin, Mucedin, Gluten-Fibrin und wenig Gluten-Caseïn. Die beiden letztgenannten Substanzen scheiden sich dann beim Erkalten grösstentheils aus. Starker Weingeist (80- bis 50 procentiger) löst kein Gluten-Caseïn auf. Eine andere zur Trennung der einzelnen Kleber-Proteïnstoffe von Ritthausen am häufigsten angewendete Methode ist folgende: Der Kleber wird in saurem, mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuertem, oder in kali- oder ammoniakhaltigem Wasser bei niedriger Temperatur, unter häufigem kräftigen Durchschütteln gelöst. Die unlöslichen Beimengungen setzen sich nach erfolgter Lösung der Proteïnstoffe nach ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte (4^0 bis 5^0) grösstentheils ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgenommen und je nach dem angewendeten Lösungsmittel mit Säure oder Alkalilösung gefällt. Man erschöpft dann das sich schnell absetzende Gerinnsel von klebrigen Flocken, nachdem die klare Flüssigkeit abgegossen und dasselbe einige Male durch Wasser gewaschen ist, durch Behandlung mit kaltem Weingeist in zunehmender Stärke, so lange noch bemerkliche Mengen Substanz gelöst werden. Der Rückstand ist unreines Gluten-Caseïn, in der Lösung sind die übrigen Substanzen enthalten. Diese Methode hat den Nachtheil, dass sie viel Zeit und niedrige Temperatur erfordert.

a. Das Gluten-Fibrin. Werden die weingeistigen Auszüge des Klebers etwa auf die Hälfte ihres Volumens abdestillirt, so dass die rückständige Lösung 40 bis 50 Proc. Volumina Alkohol enthält, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine schleimige klare Masse aus, zum grössten Theil aus Gluten-Fibrin bestehend, gemischt mit wenig flockigem Gluten-Caseïn und beträchtlichen Mengen Fett. Wird die so entstandene Fällung mit absolutem Alkohol behandelt, bis sie vollständig erstarrt und fest ist, so nimmt der Alkohol neben einem Theile Fett auch beträchtliche Mengen Proteïnstoffe, namentlich das Gluten-Fibrin auf. Wird daraus der Alkohol verdunstet und die Flüssigkeit bis zu kleinem Volumen concentrirt, so fällt Aether daraus den gefällten Proteïnkörper unter Auflösung der Fette als eine weisse voluminöse flockige Masse vollständig aus. Aus dieser Fällung kann nach Ritthausen das Gluten-Fibrin gewonnen werden. Das weitere Verfahren ist jedoch ziemlich umständlich. Das Gluten-Fibrin aus Weizenmehl, aus weingeistiger Lösung abgeschieden, ist eine sehr zähe zusammenhängende Substanz. Es ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich theilweise beim Kochen und geht bei dauernder Berührung damit beim Kochen sowie beim Trocknen in der Wärme in die unlösliche Modification über. In Weingeist von 30 bis 70 Proc. löst es sich in der Hitze mit bräunlich-gelber Farbe leicht auf. Wiederholtes Kochen dieser Lösungen bewirkt ebenfalls die Umwandlung in die unlösliche Modification. Verdünnte Lösungen scheiden beim Concentriren, oder concentrirte Lösungen beim Erkalten auf der Oberfläche der Flüssigkeit klare, dicke und weisse Häute ab, die hinweggenommen sich immer wieder erneuern und beim Umrühren oder Umschütteln sich wieder lösen. In verdünnten Säuren und Alkalien löst es sich leicht und ohne Veränderung auf. Aus diesen Lösungen wird es durch Neutralisation gefällt. Durch Metallsalze wird es aus den Lösungen in Form flockiger schleimiger metalloxydhaltiger Niederschläge vollkommen gefällt. Das Mais-Fibrin, welches in seinen Eigenschaften dem Gluten-Fibrin des Weizens gleicht, ist jedoch von diesem verschieden in seinem Gehalt an Stickstoff, sowie in seinem Verhalten zu verdünnten Säuren. Es wird von Ritthausen[36]) mit dem Namen Zeïn bezeichnet. Die Elementaranalysen des Gluten-Fibrins ergaben aschefrei folgende Zahlen:

	Aus Weizen	Gerste	Mais
C	54,31	54,55	54,69
H	7,18	7,27	7,51
N	16,89	15,70	15,58
S	1,01	22,48	0,69
O	20,61		21,53

Bei der Zersetzung durch Kochen mit Schwefelsäure wurde an krystallisirbaren Substanzen erhalten: Tyrosin 3,2 Proc., Leucin 17,2 Proc., Glutaminsäure 10,0 Proc., Asparaginsäure 1,43 Proc.

b. Das Gliadin, Glutin, Pflanzenleim. Nach Ritthausen[37]) wird das Gliadin am zweckmässigsten wie folgt bereitet: Klein zerstückelter Kleber wird zuerst mit kaltem Weingeist erschöpft und der Rückstand in kaltem Kaliwasser gelöst. Die Lösung, nachdem sich Stärke und Kleie grösstentheils abgesetzt hat, decantirt und mit Essigsäure gefällt. Die Fällung darauf mit viel 70- bis 75proc. auf 30^0 erwärmtem Alkohol extrahirt. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Gliadin als zähe schleimige Substanz ab. Der erhaltene Niederschlag wird in kalter verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung so lange in der Kälte der Ruhe überlassen, bis sie klar geworden, darauf mit Kali gefällt, der Niederschlag mit Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt liefert reines Gliadin, das nur Spuren von Asche enthält. In frischem wasserhaltigen Zustande ist der Leim sehr zäh-schleimig. Bei Einwirkung von absolutem Alkohol wird er fest und erhärtet zu einer gelblich-weissen Masse, die über Schwefelsäure getrocknet ein erdiges Aussehen erhält, etwas zäh und beim Reiben stark elektrisch ist. Stücke von getrocknetem Gliadin nehmen in der Kälte sehr langsam, schneller in der Wärme Wasser auf und bilden nach der Sättigung damit weiche sehr klebrige weissliche Klümpchen oder Flocken. Ein Theil geht in die Lösung und giebt mit Gerbsäure Niederschläge. Nach wiederholtem Kochen mit Wasser wird das Gliadin darin unlöslich unter theilweiser Zersetzung. Schon bei geringem Alkoholgehalt des Weingeistes wird das Gliadin in bedeutend grösserer Menge davon gelöst als wie von reinem Wasser. Die Löslichkeit nimmt bedeutend zu, bis zu einem Gehalt von 60 bis 70 Proc. Alkohol, vermindert sich danach rasch wieder, und in absolutem Alkohol ist das Gliadin völlig unlöslich. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sich das Gliadin sehr leicht auf und wird unverändert durch Neutralisation als zäh-firnissartige sehr dehnbare Masse gefällt. Die alkalische Lösung des Gliadins giebt mit Metallsalzlösungen schleimige Niederschläge. Die essigsaure Lösung wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt. Die Elementaranalysen des Gliadins von Ritthausen lieferten folgende Zahlen. Aus Weizenkleber*): C 52,60, H 7,00, N 18,06, S 0,85, O 21,49; aus Hafer: C 52,59, H 7,65, N 17,71, S 1,66, O 20,39.

Die Gehalte an Schwefel stehen demnach fast genau in dem Verhältniss wie 1 : 2 und ist der Leim des Hafers die schwefelreichste Proteïnsubstanz der Pflanzensamen oder Pflanzen überhaupt.

c. Das Mucedin, Mucin. Mit dem Namen Mucin bezeichnete Th. de Saussure[38]) diejenige Substanz des Weizenklebers, welche hinterbleibt, wenn Kleber mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und im Wasserbad bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols eingedampft wird. Ritthausen[39]) verwendete zur Darstellung des Mucins aus Weizenkleber, das er zur Unterscheidung von thierischem Mucin: Mucedin nannte, die weingeistigen Mutterlaugen von der Darstellung des Gluten-Fibrins oder die ersten Niederschläge aus den essigsauren Lösungen bei Gewinnung des Gliadins, indem das Mucedin in starkem Alkohol weniger löslich ist als das Gliadin. Das Mucedin ist bis jetzt nur wenig untersucht worden und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Gliadins, von dem es sich nur noch durch die grössere Löslichkeit im Wasser unterscheidet. Nach Ritthausen hat das Mucedin aus Weizenkleber: C 54,11, H 6,90, N 16,63, O 21,48, S 0,88.

VI. *Die Proteïnkörner und krystallisirtes Pflanzeneiweiss.*

In allen ruhenden Samen und auch in anderen ruhende Reservestoffe führenden Vegetationsorganen finden sich dem Ansehen nach dem Stärkemehl ähnliche Gebilde abgelagert, die aus Proteïnsubstanzen bestehen. Hartig[40]), der sie zuerst entdeckte, bezeichnete sie mit dem Namen Aleuron (ἄλευρον = feines Getreidemehl, von Hartig als Gegensatz zu Amylon gewählt). Der jetzt dafür gebräuchliche Name Proteïnkörner ist von G. v. Holle[41]) eingeführt worden. Die Proteïnkörner sind im Allgemeinen rundliche, eiförmige oder ellipsoidische Gebilde, 3 bis 12 Mikromillimeter im Durchmesser, meist farblos, doch kommen auch gefärbte vor: so rosarothe bei *Laurus indica, nobilis*, braunrothe bei *Arachis Theobroma*, grüne bei *Knautia, Pistacia* u. s. w. Alle Proteïnkörner sind von einem Häutchen, dem sogenannten Hüllhäutchen umschlossen, das sich überall da ausbildet, wo sich einzelne Massen von Proteïnsubstanzen gegen ihre Umgebung isoliren. Als Einschlüsse

*) Mittel aus sechs Analysen.

enthalten die Proteïnkörner kugel- oder biscuitförmige Gebilde, von Pfeffer[42]) Globoïde genannt, sie fehlen in keinem Samen. Selten bestehen die Einschlüsse ausser Globoïden auch noch aus Krystallen von oxalsaurem Kalk. Nach Pfeffer enthalten die Globoïde auch Kalk, Magnesia und Phosphorsäure.

Bei der Mehrzahl der Pflanzen sind die Globoïde die einzigen Einschlüsse in den Proteïnkörnern. Bei anderen dagegen finden sich ausser den nie fehlenden Globoïden in die Substanz der Proteïnkörner eingebettet krystallisirte Eiweissstoffe, die man auch als Krystalloïde bezeichnet hat und die in der amorphen Masse der Proteïnkörper (Hüllmasse), welche auch wesentlich aus Proteïnstoffen besteht, eingebettet sind. Diese Hüllmasse kann manchmal sehr spärlich sein, manchmal ganz verschwinden, und dann besteht das Proteïnkorn nur aus dem mit einem Hüllhäutchen umgebenen Krystalloïd, so z. B. die zuerst von Cohn[43]) in der Rindenschicht der Kartoffeln beobachteten Krystalloïde.

Die Proteïnkörner der Paranuss (*Bertholletia excelsa*) sind von Hartig[44]), Maschke[45]), Sachse[46]) und zuletzt von Weyl untersucht worden. Die zerkleinerten und mit Provence-Oel ausgewaschenen, sodann mit Aether entfetteten und über Schwefelsäure getrockneten Samen enthalten 9,27 bis 9,46 Proc. Stickstoff. Sie sind jedoch noch durch Zellreste verunreinigt. Um sie davon zu befreien, werden sie in sehr dichter Leinewand mit Alkohol ausgeknetet und die ersten Portionen der Flüssigkeit, die beim leichten Druck hindurchgehen, zur Gewinnung der Körner benutzt. Sie enthalten dann 11,93 bis 12,55 Proc. Stickstoff und 14,2 Proc. Asche, woraus dann Sachse die Zusammensetzung der Proteïnkörner wie folgt annähernd berechnet: 66 bis 69 Proc. Eiweisssubstanzen, 14 Proc. Asche und 17 bis 20 Proc. Rest, aus Kohlehydraten und organischen Säuren zum Theil an Metalle gebunden, bestehend. Die Krystalloïde der Pflanzenkörner erscheinen in Tetraëdern, Rhomboëdern oder würfelförmigen Formen. Sie sind in Wasser unlöslich und scheinen die differenten Angaben verschiedener Autoren hierüber durch die Schwierigkeit, die Krystalle frei von den umgebenden Zellsäften zu untersuchen und meistens nur mikrochemische Beobachtungen bedingt zu sein. Nach Weyl[47]) lösen sich die Krystalle der Paranüsse leicht in 10 proc. Kochsalzlösung; sie lösen sich gleichfalls in Lösung von kohlensaurem Natron (1 Proc.), Salzsäure (0,8 Proc.), Kalilauge (0,1 Proc.). In Alkohol und Aether sind dagegen die Krystalloïde unlöslich. Reines Glycerin verändert die Krystalloïde nicht, sie quellen nur ein wenig darin auf. Manche jedoch, wie die der Ricinusssamen oder der Kartoffeln, werden von Glycerin gelöst. Zur Darstellung grösserer Mengen der Pflanzenkrystalle eignet. sich noch am besten die Paranuss. Die wie oben angegeben erhaltenen Proteïnkörner werden mit 10 bis 12 Theilen Wasser übergossen und 40 bis 50 Minuten im Wasserbade erwärmt. Hierbei lösen sich die Proteïnkörner sammt den Krystalloïden. Die Lösung wird nun auf dem Wärmfiltrirtrichter von dem Rückstand abfiltrirt und von Neuem, ohne in der Lösung zu rühren, erhitzt. Nach einigen Stunden schon beginnt die Ausscheidung der Krystalle als weisse zusammenhängende Masse, die unter dem Mikroskope nach Maschke[48]) als durch ebene Flächen begrenzte Gestalten, nach Sachse[49]) als Scheibchen, die höchstens noch hier und da verquollene Flächen an ihrer Peripherie zeigen, erscheinen. Es ist nicht rathsam das Abdampfen zu weit zu treiben, da überdies später keine krystallinische Abscheidung mehr erfolgt. Man giesst die Mutterlauge ab und wäscht mit kaltem Wasser ab. Ein schnelleres und was die Ausbeute anbetrifft, besseres Resultat wird erzielt, wenn man in die klare filtrirte Lösung der Proteïnkörner Kohlensäure einleitet. Die Lösung trübt sich sofort und es scheidet sich allmälig ein sehr beträchtlicher Niederschlag ab, der chemisch mit dem durch Abdampfen erhaltenen identisch ist. 20 Grm. Proteïnkörner liefern so 5 Grm. trockner Krystalloïde (Sachse). Im Mittel aus fünf gut stimmenden Analysen ermittelte Sachse folgende Zusammensetzung der Krystalle: C 51,00 Proc., H 7,25 Proc, N 18,06 Proc., O 21,51 Proc., S 1,36 Proc. und 0,82 Phosphorsäure. Die Krystalle enthielten nur 0,76 Asche. Weyl[50]), der die Proteïnkrystalle in der Paranuss als krystallinisches Pflanzenvitellin ansieht, das in allen Reactionen mit dem Vitellin aus Eigelb übereinstimmt, bereitete es auf folgende Weise: Die von der ihr anliegenden braunen Haut befreite und in feine Scheibchen zerschnittene Frucht wird zunächst mit Aether, sodann mit Wasser ausgeschüttelt. Die am Boden des Gefässes abgeschiedenen Krystalle sodann im Mörser mit wenig abgekühlter 10 proc. Kochsalzlösung zerrieben, bei niederer Temperatur filtrirt und mit Wasser und Kohlensäure gefällt. Der abgeschiedene amorphe Eiweisskörper (Pflanzenvitellin) wurde durch wiederholtes Auflösen in 10proc. Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser gereinigt und schliesslich zur Entfernung des Kochsalzes mit viel abgekühltem Wasser ausgewaschen. In drei verschiedenen Präparaten mit einem Aschegehalt von 2,66 bis 5,36 Proc. fand Weyl im Mittel folgende

Zahlen: C 52,43 Proc., H 7,12 Proc., N 18,1 Proc., S 0,55 Proc. und 21,8 Proc. O aschefrei berechnet. Die Zahlen stimmen daher mit den Analysen Sachse's nur im N-Gehalt überein. Nach Baumhauer enthält das Vitellin aus Eigelb: C 52,7 Proc., H 7,1 Proc., N 15,5 Proc., S 0,4 Proc., O 24,3 Proc. Dumas und Cahours fanden im Vitellin aus Eigelb 15,0 Proc. N. Valenciennes und Frémy in dem Dotterplättchen der Fisch- und Schildkröteneier 15,0 bis 15,6 Proc. N. Das Pflanzenvitellin von Weyl enthält demnach fast 3 Proc. Stickstoff mehr als wie die thierischen Vitelline und eine Identität beider ist daher sehr unwahrscheinlich (s. Vitellin). Hoppe-Seyler[51]) und Weyl finden ferner, dass in den Knospen, jungen Trieben und Samen von Pflanzen Eiweisskörper vorkommen, welche mit den thierischen Globulinsubstanzen in allen Reactionen übereinstimmen. Diese pflanzlichen Globuline sind jedoch zu wenig untersucht, um etwas über ihre Identität mit den thierischen Globulinen einerseits und andererseits über ihre Beziehung zu den von Ritthausen definirten pflanzlichen Eiweissstoffen sagen zu können.

VII. *Verwandlungen der Proteïnsubstanzen.*

Sämmtliche Eiweissstoffe gehen sowohl durch Behandlung mit stark verdünnten Säuren oder Alkalien als auch mit den ungeformten thierischen Fermenten, wie Pepsin, Pankreatin u. s. w., in Körper über, die man mit dem zuerst von Lehmann[1]) gewählten Namen als Peptone bezeichnet. Auch in dem Pflanzenkörper sind neuerdings solche peptonbildenden Fermente nachgewiesen worden; so in den Wicken-, Hanf- und Leinsamen, sowie in dem sauren Saft aus dem Inneren des Schlauches verschiedener Nepentesarten (von Gorup-Besanez[2]). Die Einwirkung der verdünnten Säuren oder der löslichen ungeformten Fermente auf Eiweissstoffe erinnert daher lebhaft an das gleiche Verhalten dieser Reagentien gegen Kohlehydrate, die durch sie ebenfalls in die drei löslichen Modificationen übergeführt werden. Die Bildung der Peptone aus Eiweissstoffen scheint zunächst eine einfache Wasseraufnahme ohne Austritt von Kohlensäure oder Ammoniak zu sein; so namentlich bei der Einwirkung des Magensaftes auf Eiweiss, wodurch dann auch die procentische Zusammensetzung der Magenpeptone ziemlich die gleiche ist, wie die des unveränderten Eiweisses. Ist die Concentration des Alkalis oder der Säure stärker, oder die Dauer der Einwirkung auf die Eiweisssubstanz länger, so wird das Eiweiss ebenfalls in nicht krystallisirende, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche, beim Eindampfen syrupartig hinterbleibende Substanzen umgewandelt, die die Peptonreactionen zeigen. Gleichzeitig treten jedoch neben Kohlensäure und Ammoniak auch krystalloïde Producte auf: Glycocoll, Leucin, Tyrosin, Asparagin-, Glutaminsäure u. a. m. Aehnlich wie die Wirkung concentrirter Säuren oder Alkalien auf die Proteïnsubstanzen ist die des pankreatischen ungeformten Fermentes, wodurch aus Eiweiss neben Pankreaspeptonen Leucin und Tyrosin entstehen. Auch die Zersetzung des Eiweisses durch die organisirten Fermente (Fäulniss) liefert im ersten Stadium die gleichen Producte. Alle die bis jetzt aufgezählten Reagentien zersetzen das Eiweissmolekül durch Hydratation, wodurch bei fortgesetzter Einwirkung die Menge der syrupigen peptonartigen Materien stetig ab- und die der krystallinischen Producte zunimmt. Durch mehrtägiges Erhitzen der Eiweisskörper mit Barythydrat in verschlossenen Gefässen auf 150° bis 200° hat Schützenberger nur krystallinische, keine syrupigen Körper aus dem Eiweiss erhalten. Man kann also durch einfache Hydratation das Eiweissmolekül gänzlich in krystallinische und zwar relativ einfach zusammengesetzte Producte spalten. Schützenberger[3]) fand, dass bei dieser völligen Spaltung der Eiweisskörper neben Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak nur noch Amidosäuren entstehen, und zwar von der allgemeinen Formel:

1) $C_nH_{2n+1}NO_2$, einbasische Amidofettsäuren;
2) $C_nH_{2n-1}NO_2$, Amidosäuren der Acrylsäurereihe;
3) $C_nH_{2n-1}NO_4$, Amidosäuren der Asparaginsäurereihe;
4) das Tyrosin, eine aromatische Amidosäure.

Die relative Menge dieser krystalloïden Producte ist aus den verschiedenen Eiweissstoffen verschieden. So liefern 100 Thle. von Eiereiweiss 2,03 bis 2,4, von Caseïn 4,12, von Hemiproteïn 2,2, von Fibrin aus Pferdeblut 3,2 bis 3,5, von Pflanzenfibrin 2,00 Grm. Tyrosin.

Ferner machte Schützenberger die Beobachtung, dass bei der Hydratation der Proteïnsubstanzen durch Barythydrat das Gewichtsverhältniss des als Am-

---

Verwandlungen der Proteïnsubstanzen: [1]) Lehrb. d. phys. Chem. 2. Aufl. *1*, S. 318. — [2]) Dt. chem. Ges. *7*, S. 1478; *8*, S. 1510; *9*, S. 673. — [3]) Bull. soc. chim. *23*, p. 161, 193, 216, 242, 385, 433; *24*, p. 2, 145. — [4]) Dt. chem. Ges. 1876, *9*, S. 1200.

moniak freigewordenen Stickstoffs zu dem Gewichte der abgespaltenen Kohlensäure + Oxalsäure sehr nahe demjenigen kommt, wie es bei der Zersetzung des Harnstoffs und Oxamids zu Kohlensäure und Ammoniak entstehen müsste. Er betrachtet daher das Eiweissmolekül als ein complexes Ureïd, das etwa $^1/_5$ seines Stickstoffs in Form von Harnstoff und Oxamid enthält, indem die Wasserstoffe des Harnstoffs und Oxamids durch die Amidosäurenreste in wechselnden Mengen vertreten werden. Da das Verhältniss von entstandener Oxalsäure zu Kohlensäure ein sehr wechselndes ist, so nimmt er ferner an, dass in den einzelnen Proteïnsubstanzen die Oxamidgruppe zum Theil die Harnstoffgruppe vertritt. Ob diese einfache Vorstellung über die Structur des Eiweissmoleküls sich bestätigen wird, bleibt natürlich unentschieden. Sie widerspricht der allerdings auch nicht genügend begründeten Vermuthung, dass in allen Proteïnkörpern Kohlehydrate in Verbindung mit stickstoff- und schwefelhaltenden Körpern enthalten seien. Schützenberger machte selber die Beobachtung, dass bei der Hydratation der Eiweisskörper durch Barythydrat ein dextrinartiger, Fehling'sche Lösung reducirender Körper gebildet werde; auch hätte ein Theil der Oxalsäure bei dieser Hydratation nicht aus Oxamid, sondern aus den in Eiweiss enthaltenen Zuckergruppen entstehen können. Wie oben erwähnt geben gewisse Eiweisskörper, wie z. B. das Paralbumin und das Mucin bei der Hydratation mit Schwefelsäure, Zucker. Ledderhose[4]) erhielt beim Eindampfen von Chitin mit starker Salzsäure eine alkalische, Kupferlösungen reducirende rechtsdrehende Base: das Glycosamin, dessen salzsaures Salz die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6NH_2,ClH$ hat. Da nach Städeler[5]) Chitin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht einen amorphen Zucker

---

— [5]) Ann. Ch. Pharm. *111*, S. 24. — [6]) J. pr. Chem. *80*, S. 397. 1866. — [7]) J. pr. Chem. *15*, S. 390. 1877. — [8]) Compt. rend. *70*, p. 866; *73*, p. 1323. — [9]) Compt. rend. *73*, p. 1219. — [10]) J. pr. Chem. *72*, S. 251. 1857. — [11]) Kolbe's J. pr. Chem. [2] *2*, S. 289. — [12]) Königl. Sächs. Akad. d. Wissenschaften. 1871. — [13]) Bull. soc. chim. *23*, p. 161. — [14]) Jahresber. f. gesammte Med. 1859/60. — [15]) Bull. soc. chim. 1862, p. 79. — [16]) Maly's Jahresber. 1872, S. 19. — [17]) Pflüger's Arch. *9*, S. 563; Maly's Jahresber. S. 21; 1875, 1874, S. 27. — [18]) Zeitschr. rat. Med. [3] *14*. — [19]) Maly's Jahresber. 1874, S. 31. — [20]) Pflüger's Arch. *9*, S. 438. — [21]) Ueber die Zersetzung d. Gelatine u. d. Eiweisses. Bern 1876, S. 10. — [22]) J. pr. Chem. *20*, S. 346; *31*, S. 295. — [23]) Compt. rend. *14*, p. 962. — [24]) Ann. Ch. Pharm. *47*, S. 320. — [25]) Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 129. — [26]) Gerhard's organ. Chem. *4*, S. 497. — [27]) Ann. Ch. Pharm. *47*, S. 320. — [28]) Ann. ch. phys. [3] *6*, p. 440. — [29]) J. pr. Chem. *74*, S. 406. — [30]) Maly's Jahresber. 1871, S. 13. — [31]) Bull. soc. chim. *23*, p. 161. — [32]) Ann. ch. phys. *13*, p. 114. — [33]) Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 127. — [34]) Die Eiweisskörper. Bonn 1872, S. 213. — [35]) J. pr. Chem. *99*, 1866; Die Eiweisskörper S. 215. — [36]) Anzeiger d. Wien. Acad. 1872, S. 114. — [37]) Ann. Ch. Pharm. *179*, S. 248. — [38]) Dt. chem. Ges. *9*, S. 1440. 1876. — [39]) J. pr. Chem. *5*, S. 338. — [40]) Bull. soc. chim. *25*, p. 151. — [41]) Dt. chem. Ges. *1*, S. 296. — [42]) Dt. chem. Ges. *10*, S. 199. — [43]) Dt. chem. Ges. *10*, S. 780. — [44]) J. pr. Chem. *16*, S. 129; *17*, S. 315; *18*, S. 121; *20*, S. 16; *31*, S. 199, 295. — [45]) Ann. Ch. Pharm. *57*, S. 132. — [46]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 129. — [47]) Ann. Ch. Pharm. *31*, S. 131. — [48]) Ann. Ch. Pharm. *58*, S. 127. — [49]) Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 30. — [50]) Dt. chem. Ges. *8*, S. 206. — [51]) Dt. chem. Ges. *9*, S. 1411. — [52]) Bull. soc. chim. *23*, p. 43, 161, 193, 216, 242, 385; *24*, p. 2, 145. — [53]) Compt. rend. 1877, 15. Janvier. — [54]) Compt. rend. *82*, p. 262. — [55]) J. pr. Chem. *16*, S. 397; *20*, S. 352. — [56]) Pharm. Centralbl. 1848, S. 342. — [57]) J. pr. Chem. (N. F.) *3*, S. 180. 1871. — [58]) Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. *9*, S. 800. — [59]) Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 39. — [60]) Ann. Ch. Pharm. *72*, S. 24. — [61]) Ann. Ch. Pharm. *59*, S. 23. — [62]) J. pr. Chem. *80*, S. 344. — [63]) Ann. Ch. Pharm. *159*, S. 309. — [64]) Ann. Ch. Pharm. *70*, S. 310. — [65]) J. pr. Chem. *20*, S. 340. — [66]) Ann. Ch. Pharm. *90*, S. 171. 1854 u. 1857. — [67]) Ann. Ch. Pharm. *159*, S. 304. — [68]) Chem. Centralbl. 1875, S. 395. — [69]) Bull. soc. chim *9*, p. 1001. 1868. — [70]) Phil. Mag. *33*, p. 74; Edinburgh, Philosoph. Transact. *20*, 2ième partie. — [71]) Des Microcymas etc. par J. Béchamp. Montpellier et Paris 1875. — [72]) Virchow's Arch. *60*, S. 453. — [73]) Ueber die Zersetzung d. Gelatine u. d. Eiweisses b. d. Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876, S. 35. — [74]) Beiträge z. Biologie der Pflanzen *1*, *2*. 1875. — [75]) Ann. Ch. Pharm. *63*, S. 264. — [76]) Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 30. — [77]) Ueber die Zersetzung d. Gelatine u. d. Eiweisses b. d. Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. — [78]) J. pr. Chem. *15*. 1877. — [79]) Dt. chem. Ges. *10*, S. 685. 1877. — [80]) Arch. des sciences de la bibliotheque universelle. Genève 1876. — [81]) Dt. chem. Ges. *10*, S. 1029. — [82]) Ann. Ch. Pharm. *162*, S. 235. — [83]) Ann. ch. phys. [4] *1*, p. 208. — [84]) Ann. ch. phys. [4] *5*, p. 270. — [85]) Arch. des sciences de la bibliotheque universelle. Genève 1876.

liefert, und nach seinen Analysen die Zusammensetzung $C_6H_{15}NO_6$ hat, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Chitin ein aminartiges Derivat eines Kohlehydrats ist. Jedenfalls wird die fortgesetzte Untersuchung der Eiweisskörper und namentlich die qualitative und quantitative Erforschung ihrer Spaltungsproducte eine mannigfache Ergänzung der Schützenberger'schen Hypothese bringen. So viel ist sicher, dass die Verschiedenheit der zahlreichen Eiweissstoffe in erster Linie durch die sie aufbauenden einfacheren Verbindungen bedingt ist. Es enthalten zweifellos einige von ihnen in ihrem Molekül die Zuckergruppe, einige, wie das Legumin und Conglutin, Phosphor und zwar in oxydirtem Zustande. Mucin und Elastin enthalten keinen Schwefel, Leim kein Tyrosin. Ferner wird die Verschiedenheit durch die relative Menge der einzelnen sie aufbauenden Verbindungen bedingt. Erlenmeyer und Schaeffer[6]) erhielten bei der Hydratation der Proteïnsubstanzen mit Schwefelsäurehydrat, mit dem $1\frac{1}{2}$-fachen Gewichte Wasser verdünnt, für 100 Thle. aus elastischem Gewebe 36 bis 45 Leucin und 0,25 Tyrosin; aus Blutfibrin 14 Leucin und 0,8 Tyrosin; aus Synthonin 18 Leucin und 1,0 Tyrosin; aus Eiereiweiss 10 Leucin und 1,0 Tyrosin; aus Hornsubstanz 10 Leucin und 3,6 Tyrosin.

Schliesslich kann die Verschiedenheit der Eiweissstoffe noch durch die Isomerie der Componenten selber bedingt werden. So entstehen nach meinen Beobachtungen bei der pankreatischen Fäulniss der Eiweisssubstanzen zwei isomere Leucine, die sich durch Löslichkeit, Krystallform und Geschmack von einander unterscheiden[7]).

Die Producte, welche aus den Eiweisssubstanzen durch directe Oxydation oder Reduction entstehen, sind verhältnissmässig einfach und können als Zersetzungsproducte der zuerst durch Hydratation entstandenen aufgefasst werden. Ebenso die durch die trockne Destillation entstehenden Substanzen. Nur bei der Kalischmelze und bei der Fäulniss entstehen in geringer Menge Verbindungen, wie das Indol und das Skatol, deren Zusammenhang mit den durch Hydratation entstehenden Verbindungen noch nicht aufgeklärt ist. Im thierischen Organismus werden die Eiweisskörper zunächst in dem Verdauungsrohr zum Theil nur gelöst, zum Theil in Peptone, zum Theil in die krystallinischen Hydratationsproducte umgewandelt. Sie werden einerseits zu organischen Gewebsbestandtheilen, andererseits im Blute und den Geweben in eine Reihe von zum grössten Theil unbekannten Zwischenproducten umgewandelt und schliesslich je nach der Thierspecies als Harnstoff, Kreatin, Sarkin, Xanthin, Guanin, Harnsäure und Hippursäure ausgeschieden. Es sind dies die Formen, in welchen der Stickstoff der Eiweisssubstanzen den Organismus verlässt. Der Kohlenstoff wird zum grössten Theil in Form von Kohlensäure durch die Respirationsorgane entfernt. Die Umwandlung des Eiweissstickstoffs in die genannten Producte ist eine fast vollständige, so dass z. B. bis zu einer gewissen Maximalgrenze die Menge des von einem hinreichend ernährten Hunde täglich in Form von Harnstoff ausgeschiedenen Stickstoffs direct der in Form von Eiweiss zugeführten Stickstoffmenge entspricht. Die Bildung dieser im Organismus entstehenden stickstoffreichen Substanzen ist bis jetzt ausserhalb desselben aus den Eiweissstoffen nicht gelungen oder wenigstens nicht sicher erwiesen. Béchamp[8]) und nach ihm Ritter[9]) geben an, durch Oxydation verschiedener Eiweissstoffe mit übermangansaurem Kali Harnstoff erhalten zu haben, den sie jedoch nicht analysirten und welcher Angabe von Städeler[10]), Löw[11]) und Tappeiner[12]) widersprochen wird. Schützenberger[13]) giebt an, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Eiweiss Sarkin erhalten zu haben, es fehlen aber auch hierüber genauere Angaben. Allem Anschein nach entstehen im thierischen Organismus diese Substanzen aus den Eiweissstoffen nicht durch eine einzige Reaction, sondern vielmehr durch successive Umänderung mittelst verschiedener zum Theil entgegengesetzter Einwirkungen. Dies ist um so wahrscheinlicher, als im thierischen Organismus nicht allein Oxydationsprocesse, sondern auch Reductionen und Synthesen durch Wasseraustritt vorkommen.

1. Verwandlungen der Proteïnsubstanzen durch lösliche Fermente.

Peptone.

Alle Peptone haben das gemeinschaftlich, dass sie in Wasser und verdünntem Weingeist löslich sind und beim Verdampfen ihrer Lösungen als amorphe hygroskopische Masse hinterbleiben, die beim Trocknen hornartig wird und stets aschehaltig ist. In absolutem Alkohol oder Aether sind sie unlöslich. Die Lösungen der Peptone lenken das polarisirte Licht nach links ab und geben in Natron oder Kali gelöst mit sehr verdünnter Kupfersulphatlösung rein rosenrothe Färbung (die sogenannte Biuretreaction), die bei Gegenwart von unverändertem Eiweiss oder überschüssigem Kupfer violett oder blau wird. Es ist nicht entschieden, ob das

aus einem bestimmten Eiweissstoff z. B. aus Fibrin entstehende Pepton ein einziger Körper oder ein Gemisch mehrerer ist. Die Angaben verschiedener Autoren darüber sind nicht übereinstimmend. So nimmt z. B. Meissner[14]) an, dass die Eiweissstoffe durch den Magensaft in mehrere Substanzen, wie das Parapepton, das Metapepton, das Dyspepton und das Pepton umgewandelt werden. Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Peptons ändern sich je nach der Dauer der Einwirkung des Reagens (verdünnte Säure, Ferment). Allem Anschein nach sind die Peptone aus verschiedenen Eiweissstoffen nicht identisch. Corvisart[15]) findet, dass wenn auch alle Peptone das polarisirte Licht nach links ablenken, so doch der Ablenkungswinkel für Peptone verschiedenen Ursprungs verschieden ist. Die Angabe von Funke, als ob die Peptone leichter diffusibel seien als gewöhnliches Eiweiss, haben v. Wittich[16]) und Maly[17]) nicht bestätigen können. Im Gegentheil ist die Nichtdiffusibilität der Peptone für vegetabilische Membranen von Maly benutzt worden, um sie möglichst aschefrei darzustellen. Um die aus Eiweiss durch Magensaft entstehenden Peptone darzustellen, verfährt man daher am zweckmässigsten auf folgende Weise: 20 bis 30 Grm. trocknes Fibrin werden nach dem Quellen in verdünnter HCl (0,1 bis 0,3 Proc.) mit Pepsin etwa 2 bis 3 Tage lang digerirt, bis durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit nur wenig Fibrin gefällt wird. Man neutralisirt mit Soda, kocht auf und filtrirt. Das Filtrat wird eingeengt und auf einen oder mehrere mit Pergamentpapier überspannte Dialysatoren gebracht. Die Aussenflüssigkeit wird drei- bis viermal im Tage gewechselt, bis kein Chlor mehr darin nachweisbar ist. Man kommt in 2 bis 3 Tagen damit zu Stande. Die durch Diffusion verlorene Menge Pepton ist gering. Hatte sich im Inneren des Dialysators Trübung erzeugt, wie das namentlich in der wärmeren hierfür nicht günstigen Jahreszeit geschieht, so wird filtrirt. Die klare stark eingeengte Peptonlösung wird nun mit starkem Alkohol versetzt, so lange bis ein Theil des Peptons sich in zusammenklebenden Flocken abgeschieden hat. Aus dem Filtrat resp. der davon abgegossenen Flüssigkeit kann durch wiederholten Zusatz von Alkohol noch mehr Pepton gefällt werden, sowie auch durch Eindampfen der alkoholischen Lösung. Die so bereiteten Peptone enthalten nur 0,4 bis 1,0 Proc. Asche. Die Aenderung, welche die Eiweisssubstanz beim Uebergang in Pepsin-Pepton in der Zusammensetzung erfährt, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	1) Eiweiss	Eiweisspepton	2) Eiweiss	Eiweisspepton	3) Fibrin	Fibrinpepton
C	54,8	54,1	51,37	50,87	52,51	51,40
H . . .	7,1	7,0	7,13	7,03	6,98	6,95
N . . .	15,1	14,7	16,56	16,30	17,34	17,13
O + S .	23,0	24,2	—	—	—	—

1) Nach Mulder. 2) Nach Thiry[18]). 3) Nach Maly.

Den Schwefelgehalt der Peptone bestimmte Lehmann durchschnittlich zu 1,6 Proc., was mit dem des Fibrins oder Albumins übereinstimmt.

Von Metallsalzen werden die Magenpeptone nur durch Sublimat und basisches Bleiacetat gefällt, ebenso durch Tannin. Essigsaure Peptonlösung giebt mit gelbem Blutlaugensalz eine schwache Trübung. Wie aus der procentischen Zusammensetzung ersichtlich, erleidet das Eiweiss beim Uebergang in Magenpepton constant eine geringe Erniedrigung im Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf einer Aufnahme von Wasser in das Molekül beruht. Maly nimmt auf Grund seiner Untersuchungen an, dass das Magenpepton nicht ein Gemenge von Spaltungsproducten der eiweissartigen Muttersubstanz, sondern im Wesentlichen einheitlicher Natur ist. Interessant ist die Beobachtung von Maly (l. c.) und Plosz[19]), dass Thiere mit Kohlehydraten, Fett, unorganischen Salzen und Magenpeptonen ernährt, also unter Ausschluss von Eiweisssubstanzen gedeihen und wachsen können. Das Magenpepton ist demnach ein im Organismus zu Eiweiss reconstruirbares organisationsfähiges Verdauungsproduct. Ob dies auch für die Peptone anderer Proteïnsubstanzen Gültigkeit hat, ist nicht untersucht worden, wie überhaupt bis jetzt nur die Peptone des Eiereiweisses und des Fibrins Gegenstand einer genaueren Untersuchung waren. Mucin und Elastin werden von den thierischen Verdauungssäften nicht angegriffen. Von Glutin ist bekannt, dass der Stickstoff desselben vom thierischen Organismus in Form von Harnstoff ausgeschieden wird. Glutin kann aber nicht als Eiweissersatz dienen, und Hunde, ausschliesslich mit Leim gefüttert, gehen nach einiger Zeit constant zu Grunde. Die Zersetzung, welche die Proteïnstoffe durch den pankreatischen Saft erleiden, ist eine tiefer gehende, jedenfalls auf weiter fortschreitender Hydratation beruhende. Bei der Einwirkung von Pankreas auf thierische und pflanzliche Eiweissstoffe entstehen auch die krystalloïden Producte, wie Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Asparagin- und Glutaminsäure. Die hier entstehenden Peptone haben auch wesentlich andere Zu-

sammensetzung als die Muttersubstanz. Namentlich ist der Kohlenstoffgehalt bedeutend erniedrigt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Aus Blutfibrin	Aus Pflanzencaseïn	Aus Leim	Aus Osseïn
	1	2	3	4
C	42,72	43,39	41,10	40,16
H	7,13	7,04	6,81	7,32
N	15,92	15,85	15,27	15,46
S	1,03	1,03	—	—

1 und 2 Nach Analysen von Kistiakowski[20]). 3 und 4 von Nencki analysirt[21]).

2. Zersetzung der Proteïnsubstanzen durch Kochen mit Wasser, durch Säuren und Alkalien.

Bei länger fortgesetztem Kochen von Eiweissstoffen mit Wasser an der Luft geht eine ansehnliche Menge davon in Lösung über, indem sie sich in einen in Wasser löslichen, in Alkohol dagegen unlösliche Körper verwandeln. Zur Darstellung dieser Producte wird die nach längerem Kochen erhaltene Lösung eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und nach dem Auflösen in Wasser mit basisch-essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung eingedampft. Man erhält so eine leimartige Masse, die auf Wasserzusatz erst zähe und klebrig wird, sich zuletzt löst und nach dem Trocknen zu einer spröden leicht pulverisirbaren Masse wird. Die Lösung wird durch Mineralsäuren, durch Chlorgas, Bleioxyd-, Eisenoxyd-, Silberoxyd- und Zinkoxydsalze, sowie durch Sublimatlösung, ferner durch Gerbsäure gefällt, aber nicht durch Blutlaugensalz.

Mulder und v. Baumhauer[22]) nehmen an, dass Eiereiweiss und Fibrin hierbei Sauerstoff aufnehmen und in ein höheres Oxyd, das Proteïntrioxyd, übergehen. Nach Analysen Baumhauer's enthält der nach längerem Kochen von Fibrin mit Wasser erhaltene Körper C 50,7, H 6,6, N 15,1 Proc. Die Angaben verschiedener Chemiker bezüglich der Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf Fibrin stimmen nicht überein. Bouchardat[23]) und v. Baumhauer[24]) geben übereinstimmend an, dass feuchtes Fibrin in Wasser, welches 0,0005 Salzsäure enthält, eingetaucht darin sogleich schwillt und sich in eine Masse sehr voluminöser Flocken verwandelt. Durch fortgesetzte Maceration löst sich der grösste Theil des Fibrins auf, aber es bleibt immer eine gewisse Menge einer Substanz übrig, die auch durch einen Ueberschuss des Lösungsmittels nicht angegriffen wird. Den aufgelösten Theil nennt Bouchardat Albuminose (Proteïnbioxyd von Mulder[27]), den ungelöst zurückgebliebenen bezeichnet er als Epidermose, indem er sie als identisch mit der Substanz betrachtet, welche die Grundlage der Epidermis und der Hornsubstanzen bildet. Die Albuminose enthält nach Liebig[25]) allen Schwefel des Fibrins. v. Baumhauer fand in der aus der salzsauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällten Albuminose: C 52,9, H 6,9, N 15,9 Proc. Nach Verdeil[26]) enthält sie 1,6 Proc. Schwefel. Weizenkleber, Albumin des Blutes wie des Eiweisses und Caseïns geben nach Bouchardat mit verdünnter Salzsäure ebenfalls Albuminose. Lässt man sorgfältig ausgewaschenes Fibrin lange Zeit mit Wasser kochen, so entweicht mit den Wasserdämpfen Ammoniak; es geht dann ein Theil des Fibrins in Lösung. Der ungelöste Theil hatte die Zusammensetzung C 53,49, H 7,09, N 15,88, O + S 23,54 Proc. Der gelöste Theil, nach Verdunsten des Wassers mit Alkohol ausgezogen und bei 140° getrocknet, hatte im Mittel die Zusammensetzung: C 49,91, H 6,87, N 14,96, O + S 30,26 Proc. (Dumas u. Cahours[28]). Die letzte Substanz wird aus der wässerigen Lösung durch Tannin und Salpetersäure gefällt und scheint nach Dumas und Cahours kein einheitliches Product zu sein. Wird nach Mayer[29]) uncoagulirtes filtrirtes Eiweiss mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salzsäure und 5 Vol. Wasser übergossen einige Stunden auf 80° erhitzt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, während ein Theil in Lösung geht. Der Niederschlag löst sich in warmem Wasser auf, wird aber durch Zusatz von Salzsäure wieder in gelatinösen Flocken gefällt. Beim Erkalten erstarrt die wässerige Lösung zu einer zitterigen Gallerte. Der mit Alkohol ausgewaschene Körper enthielt: 51,8 bis 52 Proc. C, 7,3 bis 7,6 Proc. H, 12,9 Proc. N und 1,4 Proc. S. In der von diesem Körper abfiltrirten Lösung findet sich nach Mayer ausser Ammoniak noch eine stickstoffhaltige schwefelfreie Säure, deren Magnesiasalz bei der Analyse 41,2 Proc. C, 6,1 Proc. H, 11,3 Proc. N und 11,8 Proc. Magnesia ergab. Wird nach Lubavin[30]) Albumin aus Ascitesflüssigkeit mit Wasser im Papin'schen Topfe 24 Stunden auf 120° bis 150° erhitzt, so löst es sich darin auf zu einer braunen nach Bouillon

riechenden Flüssigkeit, die Leucin und Tyrosin enthält. Als Caseïn mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt wurde, zeigte sich beim Oeffnen ein starker Druck und Geruch nach Amylamin. Der Röhreninhalt bestand neben braungelber Flüssigkeit aus weissen krystallinischen Krusten und dunklem Harz. Die Krusten waren unreines Tyrosin, die Flüssigkeit enthielt Tyrosin und Leucin. Lässt man 1 Thl. coagulirtes feuchtes Eiweiss entsprechend 1 Kg trocknen Eiweisses, das mit 6 bis 8 Liter Wasser und hierauf mit 200 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt worden, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden sieden, so zertheilen sich die coagulirten Eiweissstücke zu einem weissen homogenen Brei, und etwa die Hälfte des Eiweisses geht in Lösung. Die ungelöste schwefelhaltige, von Schützenberger[31]) als Hemiproteïn bezeichnete Substanz enthält 52,6 bis 54,8 Proc. C, 7,0 bis 7,3 Proc. H und 14,2 bis 15,0 Proc. N. In der schwefelsauren Lösung findet sich dann eine albuminoïde amorphe Substanz, das Hemialbumin, von schwach saurer Reaction, annähernd 50 Proc. C, 7 Proc. H und 15,4 Proc. N enthaltend. Dem Gewichte nach bildet sie die Hauptmenge der aus der schwefelsauren Lösung isolirten Substanzen. Ausserdem findet sich in geringer Menge darin: 1) eine durch basisches essigsaures Blei oder salpetersaures Quecksilber fällbare Säure, deren Zusammensetzung von Schützenberger annähernd durch die Formel $C_{24}H_{40}N_6O_{15}$ ausgedrückt wird. 2) eine stickstofffreie Substanz, die die Fehling'sche Lösung kräftig reducirt und Glucose zu sein scheint. 3) ein dem Sarkin ähnlicher Körper.

Wird das Hemiproteïn längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht es nur langsam in Lösung über. Das hier entstehende Hauptproduct ist eine amorphe Substanz von schwach süssem Geschmack, farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Sie enthält 46,0 bis 47,7 Proc. C, 6,7 bis 6,4 Proc. H und 14,0 bis 14,5 Proc. N. Sie wird von Schützenberger Hemiproteïdin genannt. Gleichzeitig mit dem Hemiproteïdin entstehen aus dem Hemiproteïn auch Tyrosin, Leucin und deren Homologe. Man ersieht aus dem Obigen, dass durch Einwirkung von sehr verdünnten Säuren aus dem Eiweiss zunächst Substanzen entstehen, welche den Magenpeptonen in ihrer Zusammensetzung und Verhalten sehr ähnlich sind. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, oder Erhitzen auf höhere Temperaturen entstehen immer mehr Producte mit geringerem Kohlenstoffgehalt, und je nach der Dauer und Stärke des Reagens treten auch die krystalloïden Producte auf; ähnlich wie bei der Einwirkung des pankreatischen Saftes, welche bezüglich ihrer Intensität der Einwirkung concentrirterer Säuren und Alkalien auf Eiweiss gleicht. Braconnot[32]) hat zuerst 1820 durch Kochen von Glutin mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden, das Glycocoll und kurz darauf aus Muskelfleisch das Leucin dargestellt. Sodann erhielt Liebig[33]) bei der Wiederholung der Versuche Braconnot's noch das Tyrosin. Seither ist die Einwirkung concentrirterer Säuren auf die Proteïnsubstanzen vielfach untersucht worden. Die Zersetzung der pflanzlichen Eiweisskörper durch kochende Schwefelsäure hat namentlich Ritthausen[34]) studirt. Ein Theil des trocknen Proteïnkörpers wurde fein gepulvert in das noch heisse Gemisch von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser oder $2\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Wasser eingetragen und im Wasserbade erhitzt, bis die Substanz gelöst und die Lösung beim Kochen nicht mehr schäumend ist; diese alsdann 7 bis 8 Stunden, indem das Kochgefäss mit dem Rückflusskühler verbunden wird, gekocht. Es entstehen dabei Tyrosin und Leucin aus den Proteïnstoffen der Samen Glutamin- und Asparaginsäure nebst einer bedeutenden Menge stickstoffreicher nicht krystallisirbarer Körper.

Die Glutaminsäure $= C_5H_9NO_4$. Sie ist die normale Amidopyroweinsäure $= C_3H_5(NH_2)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ und wurde zuerst von Ritthausen[35]) unter den Zersetzungsproducten des Klebers aufgefunden. Sie krystallisirt aus der Zersetzungsflüssigkeit nach Abscheidung des Tyrosins und Leucins, wenn diese noch ein wenig concentrirt und einige Tage kalt gestellt wird, als feines Krystallmehl oder auch in festen am Boden des Gefässes festsitzenden Krusten aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei sie am besten nur durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser zu lösen ist, kann sie leicht rein erhalten werden. Von etwa noch beigemengtem Tyrosin wird sie durch Ueberführen in Baryt- oder Kalksalz (mittelst Kochen mit den kohlensauren Salzen von Baryt und Kalk) und Auskrystallisiren des Tyrosins aus der concentrirten Lösung getrennt. Kleber oder die einzelnen Kleberproteïnstoffe, Maïsfibrin und Conglutin, liefern sie in reichlicher Menge. Aus Legumin entsteht sie nur in geringer Menge, sie krystallisirt nicht in der Zersetzungsflüssigkeit davon und muss daher mit der Asparaginsäure zusammen, in Baryt- oder Bleisalz verwandelt, gefällt und von dieser Säure durch Behandeln mit Weingeist und fractionirte Krystallisation getrennt wer-

den. Hlasiwetz und Habermann[35]) fanden dann später, dass die Glutaminsäure aus thierischem Eiweiss (Caseïn und Albumin) ebenso leicht und zwar besonders aus Caseïn in sehr reichlicher Menge entsteht, wenn man die Zersetzung mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure vornimmt und die Behandlung lange genug unterhält. Die Glutaminsäure tritt dann in Form einer Verbindung mit Salzsäure auf, aus welcher sie leicht durch Umsetzung mit Silberoxyd gewonnen werden kann. Auch durch Behandlung der thierischen und pflanzlichen Eiweisskörper mit Barythydrat wurde sie von Schützenberger erhalten. Die Glutaminsäure ist zweibasisch und krystallisirt in völlig farblosen diamantglänzenden rhombischen Krystallen, aus Legumin in rhombischen Tetraëdern. Sie löst sich in 100 Thln. Wasser von 16° in 302 Thln. 32proc. und in 1500 Thln. 80proc. Weingeist. In sehr unreinem Zustande ist sie in diesen Flüssigkeiten weit löslicher. In Alhohol und Aether ist sie unlöslich. Die Säure krystallisirt wasserfrei, schmilzt unter Zersetzung zwischen 135° bis 140°, schmeckt und reagirt stark sauer. Die Lösung der Säure in Salpetersäure dreht die Polarisationsebene und besitzt ein specifisches Drehungsvermögen nach rechts von + 34,7°. Von den Salzen ist besonders das Kupfersalz $= C_5H_7CuNO_4 + 2^1/_2 H_2O$ charakteristisch, welches beim Kochen der Säurelösung mit überschüssigem Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupfer entsteht. Es krystallisirt aus der tief blauen Lösung sehr langsam in schönen lazurblauen glänzenden Prismen mit pyramidalen Endflächen. Aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt, enthält das Salz 3 Mol. H_2O und ist dann in kochendem Wasser unlöslich. Die übrigen Salze der Glutaminsäure wurden von Habermann[37]) dargestellt und analysirt. Sie sind meistens krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Das neutrale Ammoniaksalz $= C_5H_7NO_4(NH_4)_2$, andauernd bei 110° bis 115° getrocknet, geht in das saure Salz $= C_5H_8NO_4(NH_4)$ über. Auf 180° bis 190° erhitzt, verliert das letztere Salz 2 Mol. Wasser und liefert das Glutinid $= C_5H_8N_2O_2$, eine schön krystallisirende, in 11 Thln. Wasser bei 18° lösliche Substanz. Auch der Glutaminsäure-Aethyläther $= C_3H_5(NH_2)\begin{matrix}<\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CO_2H\end{matrix}$ mit weingeistiger Ammoniaklösung in verschlossenen Röhren bei 140° bis 150° erhitzt, liefert kein Glutamin, sondern unter Austritt von Alkohol und Wasser wieder das Glutimid. Glutaminsäure in verdünnter Salpetersäure gelöst, entwickelt beim Einleiten von salpetriger Säure reichliche Mengen Stickgas und geht in eine der Aepfelsäure homologe Säure, die Glutansäure $= C_5H_8O_5$ über. Die Glutansäure ist die normale Oxypyroweinsäure (Markownikoff[38]) und mit der Itamalsäure und der Citramalsäure isomer (s. S. 226 u. 227). Aus der wässerigen Lösung im Wasserbade möglichst concentrirt bildet sie eine syrupöse, erst nach langem Stehen über Schwefelsäure strahlig-krystallinisch erstarrende Masse. Ihre wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, das specifische Drehungsvermögen ist $= -9{,}15°$. Das Blei- und das Kalksalz sind im Wasser leicht löslich und krystallinisch. Durch Jodwasserstoff wird Glutansäure zu Desoxyglutansäure $= C_5H_8O_4$ reducirt (W. Ditmar[39]). Die Desoxyglutansäure Ditmar's ist mit der von Markownikoff aus dem Trimethylenbromür erhaltenen normalen Pyroweinsäure $= HO_2C-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$ identisch.

Bei der Zersetzung des Eiweisses durch Barythydrat erhielt Schützenberger[40]) eine in schönen glänzenden voluminösen Prismen krystallisirende Säure von der Zusammensetzung $C_5H_7NO_3$, die sich daher nur durch ein Minus von H_2O von der Glutaminsäure unterscheidet. Schützenberger nennt sie Glutiminsäure. Sie ist einbasisch, löslich in Wasser und heissem Alkohol und schmilzt gegen 180°. Ausser als Spaltungsproduct der Eiweisskörper wurde Glutaminsäure oder ein die Säure durch Kochen mit Salzsäure lieferndes Glutamin von Scheibler[41]) in der Rübenmelasse, von E. Schulze und Barbieri[42]) in den Kürbiskeimlingen, von Gorup-Besanez[43]) in den Wickenkeimlingen neben Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure gefunden.

Die Zersetzungsproducte des Eiweisses beim Kochen mit verdünnter Kalilauge sind namentlich von Mulder[44]) untersucht worden. Die von ihm jedoch dabei erhaltenen und als Oxyproteïn, Trioxyproteïn, Erythroprotid, Protid u. s. w. beschriebenen Substanzen scheinen jedoch nur ein Gemenge nicht genügend charakterisirter Körper zu sein. Auch haben Liebig[45]) und seine Schüler, namentlich Laskowski[46]) und Fleitmann[47]), die Angaben Mulder's nicht bestätigt gefunden und die Ansichten Mulder's über die Constitution der Eiweisskörper, sowie seine Proteïntheorie als irrig erwiesen. Mit dem Namen Proteïn, von πρωτεῖος, bezeichnete Mulder den Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Eiweisssubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Kalilösung auflöst und die Auflösung durch eine Säure sättigt. Mulder betrachtete dieses Proteïn als die

Grundlage aller Eiweissstoffe. Auf ähnliche Weise bereitete dann später Lieberkühn sein Albumin (s. oben), dem er die Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ beilegte.

Die Zersetzungsproducte der Eiweissstoffe durch Schmelzen mit Kalihydrat sind von Liebig[48]), Bopp[49]) und neuerdings von Kühne[50]), Engler und Janeke[51]) und mir*) untersucht worden.

Trägt man in schmelzendes Kalihydrat allmälig ein gleiches Gewicht Eiweissfibrin oder Caseïn ein, so findet zunächst unter Aufschäumen eine starke Entwickelung von Ammoniak statt, dem noch in geringer Menge sauerstofffreie organische Basen beigemischt sind; worauf bald auch Wasserstoff und flüchtige, nach Fäces riechende Substanzen auftreten. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die anfangs dunkelbraun gefärbte Masse heller. Unterbricht man die Operation, sobald die Schmelze gelb geworden, und nimmt man sie mit Wasser auf, neutralisirt in der Wärme mit Essigsäure, filtrirt und lässt erkalten, so krystallisirt Tyrosin aus, und beim Eindampfen der Lauge scheidet sich Leucin mit etwas Tyrosin vermengt ab. Die davon filtrirte Flüssigkeit bleibt davon beim Eindampfen als ein nicht krystallisirender Syrup (um so weniger, je länger das Schmelzen mit Kali fortgesetzt wurde) zurück. Er enthält noch die Ammoniaksalze der Essig-, Butter- und Valeriansäure, die durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure daraus isolirt werden können. Die Buttersäure findet sich nur bei starkem oder lang fortgesetztem Schmelzen. Als ich 50 Grm. trocknen Eiweisses mit der 10fachen Menge Kali im Oelbade erhitzte, begann die Masse, als die Temperatur des Bades auf 230^0 bis 250^0 stieg, unter starker Ammoniakentwickelung zu schmelzen. Bei fortgesetztem Erhitzen, wobei die Temperatur auf 280^0 bis 300^0 steigt, findet Wasserstoffentwickelung statt und es gehen flüchtige Producte, wie Skatol, Indol und fette Aminbasen mit den Wasserdämpfen in geringer Menge über. Im Falle die Kalischmelze über freiem Feuer und stark erhitzt wurde, findet sich unter den flüchtigen Producten auch Pyrrol. Nach etwa sechsstündigem Erhitzen, wenn kein Wasser mehr überdestillirt, lässt man erkalten, befeuchtet die Schmelze mit 20 bis 30 cbcm Wasser und erhitzt von Neuem. Nach 5- bis 6maliger Wiederholung dieser Operation gehen keine flüchtigen Materien mehr über. Aus den vereinten Destillaten kann nach Uebersättigung mit Salzsäure durch Zusatz von Pikrinsäure das Skatol und Indol in Form der Pikrinsäureverbindung abgeschieden werden. Die Kalischmelze wurde hierauf mit Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen gehen in das Destillat über: Schwefel, von Schwefelkalium herrührend, Phenol und flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Buttersäure (etwa 30 Proc. des angewandten Eiweisses). Das von Schwefel filtrirte und mit Kali neutralisirte Destillat giebt an Aether das Phenolkalium ab, während die flüchtigen Fettsäuren als Kalisalze in der wässerigen Lösung zurückbleiben. In dem Retortenrückstande finden sich neben Spuren durch Millon'sches Reagens nachweisbaren Eiweisses nur noch wenig fette Amidosäuren, hauptsächlich Leucin, kein Tyrosin. Man ersieht daraus, dass bei der Kalischmelze zunächst aus den Eiweissstoffen die gleichen Producte wie durch Kochen mit Säuren erhalten werden. Bei fortgesetztem Erhitzen findet unter Wasserstoffentwickelung die Oxydation der zuerst entstandenen Amidosäuren statt. Leucin z. B. mit Kali geschmolzen zerfällt nach der Gleichung: $C_6H_{13}NO_2 + 3KOH = C_5H_9O_2K + CO_3K_2 + NH_3 + 2H_2$. Das Tyrosin geht zunächst in Paraoxybensäure, sodann in Kohlensäure und Phenol über. Unaufgeklärt bleibt die Bildung der flüchtigen aromatischen Producte, wie das Skatol und Indol. Bemerkenswerth ist es, dass Proteïnsubstanzen, wie z. B. Glutin, die in ihrem Molekül kein Tyrosin enthalten, weder bei der Kalischmelze, noch bei der Fäulniss, in welchem letzteren Processe die gleichen Producte wie im ersten entstehen, kein Indol oder Skatol liefern.

Die Zersetzungsproducte der Eiweisssubstanzen beim Kochen mit Barythydrat wurden von Schützenberger[52]) untersucht. Wird Eiweiss mit einer Lösung von Barythydrat auch lange (über 120 Stunden) in offenen Gefässen gekocht, so ist die Spaltung des Albumins noch immer nicht vollständig. Man findet neben vorwiegend krystallinischen Producten auch unkrystallisirbare Stoffe, die, mit Barythydrat in verschlossenen Gefässen auf 150^0 erhitzt, noch weiter unter Entwickelung von Kohlensäure und Ammoniak und Bildung krystalloïder Producte sich zersetzen. Wird dagegen 1 Thl. Eiweissstoff mit 3 Thln. krystallisirten Barythydrats und 3 bis 4 Thln. Wasser 4 bis 6 Tage lang in einem hermetisch verschlossenen Gefässe auf 160^0 bis 200^0 erhitzt, so ist das Eiweissmolekül vollständig in krystallinische Spaltungsproducte übergeführt, und es treten keine syrupigen peptonartigen Materien mehr auf. Ausser Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure und Ammoniak, sowie Leucin und Tyrosin erhielt Schützenberger mehrere, zum Theil

*) Unveröffentlichte Untersuchungen.

durch andere Hydratationsagentien bis jetzt aus dem Eiweiss nicht erhaltene Spaltungsproducte. Es treten dabei auf: 1) die Amidosäuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($n = 7, 6, 5, 4, 3$), d. h. die Amidoenanthsäure $= C_7H_{15}NO_2$, das Leucin, die Amidovaleriansäure, das Butalanin und das Alanin. 2) Die Asparaginsäure, Glutaminsäure und die Glutiminsäure. Man erhält jedoch aus einem Kilogramm Eiweiss nur 1,5 bis 2,0 Grm. der letzten Substanz. 3) In ziemlich grosser Menge krystallinische Producte von süssem Geschmack, von Schützenberger als Leucеïn und A- und B-Gluco-Proteïn bezeichnet, die sich von den Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ durch einen Mindergehalt von Wasserstoff unterscheiden. Die letzteren Substanzen sollen nur Verbindungen von Leucin oder seiner Homologen mit wasserstoffärmeren Amidosäuren aus der Acrylsäurereihe sein. Die einzelnen Glieder jedoch aus dieser wasserstoffärmeren Amidosäurereihe sind nicht weiter untersucht worden. 4) Einen mit dem Namen Tyroleucin[53]) bezeichneten Körper von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{22}N_2O_4$. Derselbe bildet sphärische matt weisse Massen, löslich in Wasser (bei 16° löst Wasser davon 5,3 Proc.), nur wenig in Alkohol. Bei Abschluss der Luft erhitzt, schmilzt er unter Zersetzung gegen 245° bis 250°; es entweichen Wasser und das Carbonat einer flüchtigen Base, es bildet sich ein weisses Sublimat und es hinterbleibt eine gelbe Masse, die beim Erkalten erstarrt. Die flüchtige Base liefert ein krystallisirtes Platindoppelsalz $= (C_8H_{11}N, HCl)_2 + PtCl_4$, sie besitzt also die Zusammensetzung des Collidins. Das weisse Sublimat besteht aus Amidovaleriansäure $= C_5H_{11}NO_2$, und der gelbe Rückstand hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}N_2O_2$. Die Zersetzung des Tyroleucins wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt: $C_{14}H_{22}N_2O_4 = 2H_2O + C_{14}H_{18}N_2O_2$ und $C_{14}H_{22}N_2O_4 = CO_2 + C_8H_{11}N + C_5H_{11}NO_2$. Endlich 5) in geringer Menge eine stickstofffreie Substanz, dem Dextrin ähnlich, die nicht weiter definirt wurde.

Glutin und Chondrin geben nach Schützenberger und Bourgeois[54]) Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, ähnlich wie Eiweiss in Mengen die den bei Hydratation eines Gemenges von Harnstoff und Oxamid entsprechen. Das Amidosäurengemenge aus Glutin bestand aus Glycocoll — 20 bis 25 Proc., Alanin, Amidobuttersäure, Spuren Glutaminsäure und Glieder der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$ mit $n = 4, 5, 6$, mehr als 50 Proc. Chondrin liefert eine dreifach grössere Menge Essigsäure als Glutin, in dem Amidosäuregemenge fand sich fast kein Glycocoll, dagegen Säuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_4$, Alanin, Amidobuttersäure und Glieder der Acrylsäurereihe $C_4H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$. Nach Schützenberger u. Bourgeois ist Gelatine $= C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$, und Chondrin $= C_{99}H_{156}N_{24}O_{42}$.

3. Einwirkung der Salpetersäure auf Proteïnsubstanzen.

Mit mässig verdünnter Salpetersäure digerirt geben alle Eiweisskörper unter theilweiser Lösung einen in Wasser unlöslichen gelben Rückstand, welchen Mulder[55]) zuerst darstellte und analysirte und mit dem Namen Xanthoproteïnsäure bezeichnete. Dieser Körper ist orangegelb, nicht krystallinisch, von saurer Reaction, löslich in concentrirten Säuren und daraus durch Wasser fällbar, in Alkohol und Aether unlöslich. Alkalien, Kalk und Barytwasser lösen ihn mit rothbrauner Farbe auf. Die meisten Metalllösungen fällen aus diesen Lösungen amorphe Verbindungen der Xanthoproteïnsäure mit dem angewandten Metall aus. Van der Pant[56]) bereitete die Xanthoproteïnsäure durch Digestion des getrockneten und fein gepulverten Eiweisskörpers mit einer Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure und 2 Thln. Wasser. Nach 6 bis 7 Tagen wurde der gelbe Rückstand mit viel Wasser ausgewaschen und bei 130° bis 140° getrocknet. Nach Analysen van der Pant's enthält die Xanthoproteïnsäure in 100 Thln:

	Aus Eiweiss	Aus Fibrin	Aus Caseïn	Aus Proteïn
C	50,2	49,2	50,6	50,8
H	6,4	6,2	6,3	6,6
N	14,8	14,8	14,4	14,8
O	27,4	28,5	27,6	26,3
S	1,1	0,9	0,9	1,5
Asche	0,1	0,4	0,2	—

Allem Anschein nach ist die Xanthoproteïnsäure aus verschiedenen Eiweisskörpern nicht identisch und ist ohne Zweifel eine Nitroverbindung.

Wird fein zerriebenes Albumin in kleinen Portionen unter Umschütteln nach und nach in ein kaltes Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so löst es sich allmälig zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, ohne Entwickelung rother Dämpfe (Löw[57]). Nach zehn Stunden wurde die Flüssigkeit mit dem 15fachen Vol. Wasser verdünnt, und der ausgeschiedene flockige Körper, etwa $\frac{2}{3}$ von dem Gewichte des angewandten Al-

bumens betragend, filtrirt, gewaschen und getrocknet, ergab bei der Analyse mit der Formel: $C_{72}H_{102}S_2N_{24}O_{37}$ übereinstimmende Zahlen (gef. C 44,26 bis 44,01, H 5,57 bis 5,58, S 2,92 bis 3,03, N 17,20 bis 17,00 Proc.; ber. C 44,13, H 5,41, S 3,27, N 17,16 und 30,23 Proc. O). Unter der Annahme der Lieberkühn'schen Albuminformel $= C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ wäre demnach dieser Körper eine Hexanitroalbuminsulfonsäure $= C_{72}H_{105}(NO_2)_6(SO_3H)N_{18}SO_{22}$. Dieser Körper ist ein gelbes Pulver von schwach bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien mit rother Farbe und daraus unverändert fällbar. Durch Schwefelammonium wird er zu Hexamidoalbuminsulfonsäure $= C_{72}H_{105}(NH_2)_6(SO_3H)N_{18}SO_{22}$ reducirt (gef. C 48,12, H 6,87, N 19,02, S 3,92 Proc.; ber. C 48,48, H 6,62, N 18,85, S 3,6, O 22,45 Proc.). Auch eine Albuminsulfonsäure hat Löw durch Verreiben von 20 Grm. fein gepulverten Eiweisses mit 300 Grm. concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Die Analyse ergab: C 50,61, H 6,77, 3,5 S, was annähernd mit der Formel $C_{72}H_{111}(SO_3H)N_{18}SO_{22}$ übereinstimmt.

Nach Berzelius[58]) soll Leim mit Salpetersäure oxydirt ausser Oxalsäure noch Zuckersäure liefern.

4. Die Oxydationsproducte der Proteïnsubstanzen.

Durch Oxydationsmischungen werden die Eiweisskörper (Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure) leicht angegriffen. Die hier entstehenden Producte wurden vorzugsweise von Guckelberger[59]) untersucht. Wird 1 Thl. trockner Eiweisssubstanz mit $3\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure, 30 Thln. Wasser und 3 Thln. Braunstein in einer geräumigen Retorte erhitzt, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, und bei guter Kühlung gehen in die Vorlage Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Baldrian, Capron- und Benzoësäure über. Ferner Essig-, Propion-, Butter- und Benzoylaldehyd. Albumin, Fibrin und Caseïn liefern bei dieser Behandlung qualitativ die nämlichen Producte, quantitativ dagegen giebt Caseïn am wenigsten Aldehyd und Essigsäure, mehr schon Albumin und Fibrin, am meisten aber Leim. Caseïn giebt wieder das meiste Bittermandelöl, weniger geben Albumin und Fibrin. Das Fibrin unterscheidet sich von den übrigen durch die reichliche Ausbeute an Buttersäure und deren Aldehyd. Der Rückstand in der Retorte enthält neben bedeutenden Mengen von schwefelsaurem Ammoniak in geringen Mengen flüchtige organische Basen. Keller[60]) erhielt bei der Oxydation von Weizenkleber mit Braunstein und Schwefelsäure im Wesentlichen dieselben Resultate, mit der Ausnahme, dass er kein Butter-, sondern vorwiegend Valeraldehyd erhielt. Guckelberger (l. c.) untersuchte auch die Zersetzungsproducte der Eiweisskörper durch eine Mischung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. (Ein Gewichtstheil des Eiweisskörpers wurde mit 2 Thln. Kaliumbichromat, $3\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser destillirt). Das Destillat besitzt in diesem Falle einen betäubenden Geruch nach Blausäure, und es findet sich darin ausser Propionaldehyd (oder -Aceton) Valeronitril und wenig Bittermandelöl, noch Blausäure, wenig Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure und Spuren von Capronsäure, ferner ein schweres, nach Zimmtöl riechendes Oel. Schlieper[61]) erhielt bei der Oxydation des Leims vermittelst Chromsäure: Essig-, Valerian- und Benzoësäure, ferner Blausäure, Valeronitril, Valeracetonitril und ein nach Zimmt riechendes schweres Oel, welches aber nicht weiter untersucht wurde. Fröhde[62]) hat ausserdem bei der Oxydation von Eiweissstoffen oder Leim mit Chromsäure eine bis jetzt nicht weiter untersuchte Säure von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2$, die Collinsäure (s. d. Art.) erhalten. Nach Hlasiwetz u. Habermann[63]) ist die Collinsäure Fröhde's nur unreine Benzoësäure. Die durch Oxydation der Eiweissstoffe auftretenden Producte sind daher verhältnissmässig einfach zusammengesetzt, und wie Liebig[64]) zeigte, entstehen sie erst secundär aus den aus Eiweiss durch Hydratation zuerst gebildeten Substanzen. Glycocoll mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt unter Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure, Blausäure und Wasser; mit dem gleichen Reagens behandelt, zerfällt das Leucin in Kohlensäure, Valeronitril und Wasser; bei Anwendung von stärkerer Schwefelsäure geht Valeriansäure über, während der Rückstand schwefelsaures Ammoniak enthält.

Die Einwirkung von Chlor auf Eiweisskörper wurde zuerst von Mulder[65]) untersucht. Leitet man Chlorgas in die Lösung der Eiweisskörper, so entsteht ein weisser flockiger chlorhaltiger Niederschlag, der anfangs schwefelhaltig, bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorgas schwefelfrei wird. Die hierbei entstehenden chlorhaltigen Substanzen scheinen jedoch Gemenge mehrerer Producte zu sein. Aus den Mittheilungen Mulder's ist jedenfalls ersichtlich, dass bei dieser Reaction chlorhaltige Substitutionsproducte entstehen. Die Einwirkung einer Mischung von

Salpetersäure und Salzsäure auf die Eiweisskörper ist von Mühlhäuser[66]) studirt worden. Wenn man Albumin in eine Mischung von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. concentrirter Salzsäure bringt, so findet heftige Einwirkung statt, und man erhält eine gelbe, wachsartig zähe, leicht in Weingeist, nicht in Wasser lösliche Materie, etwa $^1/_3$ von dem Gewicht des angewandten Albumens betragend. Diese Substanz, allem Anschein nach eine Nitroverbindung, enthält noch Schwefel, aber kein Chlor. Chlornitroproducte erhielt Mühlhäuser, als er Eiweisskörper in rauchender Salpetersäure, nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser löste, die filtrirte Lösung noch heiss mit der Hälfte ihres Volumens concentrirter Salzsäure versetzte und bei allmälig gesteigerter Wärme destillirte. Mit den sauren Dämpfen geht hierbei ein sehr flüchtiger öliger Körper über, den Mühlhäuser als Chlorazol bezeichnet und dem er auf Grund nicht genau stimmender Analysen die Formel $C_2H_2Cl_3(NO_2)$ beilegt. Das Chlorazol wäre demnach eine dem Chlorpikrin homologe Verbindung. Das Chlorazol ist ein schweres Oel, specif. Gewicht 1,555, von äusserst heftigem Geruch und stark saurer Reaction, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol. Es lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren, aber nicht für sich. Bei dem Erhitzen des Oeles für sich zersetzt es sich schon bei 104^0 unter Entwickelung rother Dämpfe. Später destillirt ein dem ursprünglichen ähnliches Oel über, das bei 140^0 siedet und ein specifisches Gewicht von 1,628 hat. Auf höhere Temperaturen erhitzt, verpufft das Chlorazol mit Heftigkeit. Von den nicht flüchtigen Producten isolirte Mühlhäuser ausser Oxalsäure und Fumarsäure einen in Wasser nur wenig, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslichen flüssigen Körper, der ursprünglich wasserhell, an der Luft röthlich wird, sauer reagirt und einen angenehmen bittermandelartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt. Sein specif. Gewicht ist 1,360. Die Elementaranalysen dieses Productes ergaben nach Mühlhäuser 40,0 bis 43,6 Proc. C, 3,3 bis 5,3 Proc. H, 34,4 bis 29,2 Proc. Cl und 4,2 Proc. N. Wurde diese Substanz abermaliger Destillation mit rauchender Salpetersäure unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen von Neuem Chlorazol über und in der Retorte finden sich krystallinische Producte, die ihren Eigenschaften und Analysen Mühlhäuser's zufolge mit grosser Wahrscheinlichkeit Bichlorparaoxybenzoësäure und Bichlornitrophenol sind. Der Schwefel der Eiweisskörper wird bei dieser Oxydation mit Königswasser zu Schwefelsäure oxydirt, auch ist wohl der ganze Stickstoff als solcher ausgeschieden worden, da alle von Mühlhäuser erhaltenen Körper Nitroproducte sind.

Die Einwirkung von Brom auf Proteïnstoffe wurde von Hlasiwetz u. Habermann[67]) studirt. Die sorgfältige Untersuchung der dabei auftretenden Spaltungsproducte gab ausser Ammoniak und humöser Substanz:

	Eier-albumin	Pflanzen-albumin	Caseïn	Legumin
Bromoform	29,9	39,1	37,0	44,9
Bromessigsäure	22,0	16,9	21,1	26,2
Oxalsäure	12,0	18,5	11,2	12,5
Asparaginsäure*) . . .	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucin (rohes)	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanil	1,5	1,4	0,3	1,4

Man ersieht, dass bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Eiweisskörper Substanzen erhalten werden, die man als Substitutions- oder Oxydationsproducte der durch Hydratation der Eiweisskörper, wie Leucin, Tyrosin u. s. w. entstandenen aufzufassen hat. Unterbricht man die Einwirkung noch bevor die Absorption von Chlor oder Brom aufgehört hat, so erhält man intermediäre Producte, wie die Chlorderivate Mulder's, oder die nicht flüchtige ölige Substanz Mühlhäuser's. Der gleiche Fall ist auch bei nicht vollkommener Bromirung der Proteïnsubstanzen. Ein solches intermediäres Product ist die von Knopp[68]) erhaltene Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure, deren Zinksalz die Zusammensetzung $C_{15}H_{27}Br_2N_3Zn_2O_{10}$ hat. Die Säure, mit Ammoniak oder Barytwasser bis zum Kochen erhitzt, zerfällt in die Derivate des Leucins und Tyrosins.

Die Einwirkung von Ozon auf Eiweisskörper untersuchte Gorup-Besanez**). Wohl charakterisirte Körper wurden nicht erhalten. Aus Caseïn, das etwas schwieriger zerstört wird, wurden ebenfalls keine krystalloïden Producte erhalten. Fibrin und Knochenleim werden von ozonisirter Luft nicht angegriffen. Wird in eine filtrirte klare Lösung von Hühnereiweiss stark ozonisirte Luft geleitet, so gerinnt das Eiweiss anfänglich, später löst es sich wieder auf. Die nach beendigter Einwirkung klar filtrirte schwach sauer reagirende Flüssigkeit bleibt

*) Und eine als Malaminsäure angenommene Säure. — **) Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 96.

beim Kochen vollständig klar und wird weder durch Mineralsäuren noch durch Metallsalze, basisch essigsaures Blei ausgenommen, gefällt. Auf dem Wasserbade verdunstet hinterlässt sie einen geringen peptonartigen Rückstand, der zum Theil in Alkohol löslich, zum Theil unlöslich ist.

5. Verhalten gegen Reductionsmittel.

Die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Eiweiss wurde von Berthelot[69]) untersucht. 1 Thl. trocknes Eiweiss wurde mit 80 Thln. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 275° erhitzt. Es entstehen dabei Ammoniak, Schwefelwasserstoff, viel Wasserstoff, etwas Kohle und ein Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe, die der Destillation unterworfen bei 70° zu sieden beginnen; die letzten Antheile jedoch gehen erst bei sehr hohen Temperaturen über.

6. Zersetzung durch trockene Destillation.

Beim trockenen Erhitzen schmelzen die Eiweisskörper unter Zersetzung. Man beobachtet zuerst Austritt von Wasser, sodann entstehen unter Aufblähung bräunliche Substanzen, es entweichen Gase und es destillirt eine ölige eigenthümlich riechende Flüssigkeit, als Dippel'sches Oel oder Thieröl bezeichnet. Anderson[70]) untersuchte dieses Oel, welches als Nebenproduct bei der Fabrikation der Thierkohle erhalten wird, und fand, dass bei der Rectification desselben zunächst Wasser mit Schwefelwasserstoff, hierauf Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak und andere flüchtige Basen übergehen. Sodann erhielt er ein Oel, das zum geringeren Theil in Salzsäure löslich war und aus substituirten Ammoniaken, wie Methylamin, Aethylamin, Trimethylamin, Propylamin, Butylamin, Anilin und deren Homologen bestand. Ferner Basen der Picolinreihe: Picolin, Lutidin, Pyridin, Collidin, Substanzen, die von Baeyer zum grössten Theil auch synthetisch durch Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Aldehyde oder gebromten Derivate der Fettsäurereihe erhalten wurden. Der in Salzsäure unlösliche Antheil enthielt Benzol, Phenol und andere sauerstoff- oder stickstoffhaltige unkrystallisirbare Körper.

7. Zersetzung der Proteïnstoffe durch Fäulniss.

Aehnlich wie die Kohlehydrate durch den Lebensprocess einzelliger Organismen je nach der Natur derselben in Alkohol und Kohlensäure, Milchsäure, Mannit, Buttersäure u. s. w. umgewandelt werden, werden auch die Proteïnsubstanzen durch den Lebensprocess solcher einzelliger Organismen (sogenannter geformter Fermente) zersetzt. Diese Art der Zersetzung wird mit dem Namen Fäulniss bezeichnet. Um die Fäulniss einzuleiten, werden am zweckmässigsten Proteïnsubstanzen mit dem 10- bis 20fachen Gewichte Wasser übergossen und mit einem Stück von 5 bis 10 Grm. Gewicht eines thierischen Gewebes, z. B. Muskel, Drüsenstück, am besten mit Pankreas versetzt und bei etwa 40° mehrere Tage digerirt. Nach den Untersuchungen von Béchamp[71]), Tiegel[72]) und Nencki[73]) sind die Keime der Fäulnissfermente in den lebendigen Geweben des Thierkörpers enthalten, und der hauptsächlichste Sitz derselben scheint die pankreatische Drüse zu sein. Auch bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser an der Luft gehen die Proteïnsubstanzen in Fäulniss über, indem die Keime der Fäulnissorganismen überall in der Atmosphäre vorhanden sind. Die specifischen Fäulnissfermente werden von F. Cohn[74]) in Coccobacterien, Microbacterien und Desmobacterien (*Bacillus subtilis*) eingetheilt. Doch ist die Kenntniss der Entwickelungsformen dieser einzelligen Organismen sehr unvollkommen und die Classification eine unsichere, was hauptsächlich ihrer ausserordentlichen Kleinheit und deshalb erschwerten Untersuchung zuzuschreiben ist.

Die bei der Fäulniss aus den Proteïnsubstanzen gebildeten Producte sind namentlich von Iljenko[75]), Bopp[76]), Nencki[77]) und Jeanneret[78]) untersucht worden. Nach Nencki ändern sich die Zersetzungsproducte je nach der Dauer der Fäulniss. Digerirt man Proteïnsubstanzen mit etwa dem 10- bis 20fachen Gewichte Wasser bei etwa 40° (welche Temperatur die günstigste für die rasche Entwickelung der Fäulniss ist), so treten im Beginn derselben zunächst Producte auf, die man aus den Proteïnsubstanzen durch Hydratation, also Kochen mit concentrirteren Säuren und Alkalien erhält. Die Proteïnsubstanz geht in Lösung und es entstehen neben Peptonen krystalloïde Producte: wie Leucin und Tyrosin aus Eiweiss — Glycocoll aus Leim. Es ist aber ein charakteristisches Merkmal der Fäulniss, dass nie auf einmal die ganze Menge der Proteïnsubstanz gelöst resp. zersetzt wird, sondern noch viel davon unverändert ist, während die Zersetzung der zuerst durch Hydratation entstandenen Producte weiter fortschreitet. Man beobachtet daher sehr bald das Auftreten von Ammoniak, Kohlensäure und flüchtigen Fettsäuren — Capron-, Valerian-, Butter- und Essigsäure. Die Valeriansäure entsteht nachgewiesenermaassen bei der Fäulniss aus dem Leucin. Fast zu

gleicher Zeit mit der Bildung flüchtiger Fettsäuren findet Gasentwickelung statt. Die entweichenden Gase bestehen aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Grubengas. Die Flüssigkeit nimmt einen stinkenden Geruch an, welcher durch die Bildung des Indols aus Eiweiss verursacht wird. Bei fortschreitender Fäulniss schwindet das Tyrosin und statt dessen tritt Phenol auf (Baumann[79]).

In dem Maasse als die Eiweisssubstanz zersetzt wird, vermehrt sich die Menge des fettsauren und des kohlensauren Ammoniaks. Das letztere verflüchtigt sich allmälig, während die flüchtige Fettsäure, an Ammoniak gebunden, in der faulenden Flüssigkeit bleibt. So ergaben z. B. nach 14tägiger Fäulniss bei 40° 100 Grm. trockner Eiweisssubstanz folgende Spaltungsproducte: 8,94 Proc. NH_3, 3,06 Proc. CO_2, 44,06 Proc. Buttersäure, 3,24 Proc. Leucin, 0,57 Proc. isomeres Leucin, 13,00 peptonartiger Rückstand. Ausser Indol tritt bei der Fäulniss des Eiweisses noch eine andere flüchtige widerwärtig riechende Substanz auf, die zuerst Secretan[80]) nach achtmonatlicher Fäulniss unter Wasser erhielt. Sie ist später von Brieger aus den menschlichen Excrementen isolirt worden und mit dem Namen Skatol bezeichnet. Sie krystallisirt in glänzenden zackigen Blättchen, die bei 93,5° schmelzen und jedenfalls eine aromatische, dem Indol homologe Substanz ist. Leim giebt bei der Fäulniss kein Tyrosin und kein Indol, dagegen in reichlicher Menge Glycocoll. Die flüchtige Fettsäure ist hier hauptsächlich Essigsäure. Beispielsweise ergaben 100 Thle. Gelatine nach viertägiger Fäulniss folgende Zersetzungsproducte in Procenten: 9,48 Ammoniak, 24,2 flüchtige Fettsäuren, 12,2 Glycocoll, 19,4 Peptone, 6,45 CO_2. Von den sämmtlichen thierischen Proteïnsubstanzen widersteht das Elastin der Fäulniss am längsten, doch wurden 100 Grm. Elastin nach zweiwöchentlicher Fäulniss mit 5 Grm. Ochsenpankreas bei 40° vollständig gelöst. Elastin liefert bei der Fäulniss weder Indol noch Phenol und verhält sich daher der Gelatine gleich. Nach Jeanneret's Untersuchungen gehen die Proteïnsubstanzen auch bei vollkommenem Luftabschluss in Fäulniss über, doch verläuft dann der Process viel langsamer. Die Fäulniss bewirkenden Organismen sind daher Anaërobien. Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass bei der Fäulniss der Eiweisskörper die gleichen Producte entstehen, wie bei ihrer Zersetzung durch Schmelzen mit Kali bei etwa 250°, und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass der chemische Modus des Zerfalls in beiden Processen der gleiche ist. Die vielfachen unter verschiedenen Bedingungen angestellten Fäulnissversuche haben keine anderen als die obigen Spaltungsproducte geliefert. Die verschiedenen älteren Angaben, dass Eiweiss unter gewissen Umständen zu Fett metamorphosirt wird, beruhen grösstentheils auf falschen Beobachtungen. So zeigte W. v. Schneider[82]), dass die Wachsproduction der Bienen, die nur mit Zucker und Pollen (Bienenbrot) ernährt wurden, jedenfalls nicht aus dem Eiweiss des Pollens geschieht, denn die darin enthaltene geringe Eiweissmenge reicht lange nicht hin, um aus derselben die Menge des gebildeten Wachses abzuleiten. Die Annahme von Berlepsch, dass die Bienen aus Eiweiss Wachs produciren, ist daher falsch. Die Angabe von Blondeau[83]), dass frischer Roqueforter Käse, dort eingekellert, Eiweiss verliert und in gleichem Maasse an Fett zunimmt, dass also das Caseïn des Käses zu Fett wird, beruht entschieden auf einer falschen Analyse. Blondeau giebt an, dass der frische Roqueforter Käse 85,4 Proc. Caseïn und nur 1,85 Proc. Fett enthalte. Nach Verbleib von zwei Monat im dortigen Keller enthielt der Käse 43,28 Proc. Caseïn und 32,3 Proc. Fett. Allein schon Brassier[84]) zeigte kurz darauf, dass der frische Käse über 20 Proc. Fett enthält. Aehnliche Zahlen erhielt Nadina Sieber*) bei der Fettbestimmung frischen noch nicht eingekellerten Roqueforter Käses. Blondeau ist jedenfalls zu der Hypothese, dass Caseïn des Käses zu Fett umgewandelt worden, dadurch verleitet worden, dass er den Fettgehalt des frischen Käses zu niedrig bestimmte. Nach den Analysen von Nadina Sieber enthielt alter Roqueforter Käse: 40 Proc. Fett, 1,36 Proc. Buttersäure, 1,48 Ammoniak und 8,53 Proc. Caseïn (als solches bestimmt). Daneben Tyrosin, Leucin und peptonartige Materien. Die mikroskopische Untersuchung dieses Käses zeigte in überwiegender Menge die charakteristischen Formen des Schimmelpilzes, mit welchem allem Anschein nach der frische Käse gleich bei der Zubereitung versetzt wird. Daneben die oben genannten Fäulnissfermente (Micrococcen und Microbacterien). Man ersieht daraus, dass beim Altwerden des Käses das Caseïn durch langsam fortschreitende Fäulniss allmälig zersetzt wird, die daraus aber entstehenden Producte aber keine anderen sind, als die oben beschriebenen. Durch die Umwandlung des Caseïns in flüchtige Producte: wie Ammoniak, Kohlensäure und flüchtige Fettsäuren, sowie Vertrocknung wird der procentische Gehalt des Käses an Fett ein wenig erhöht. Sicher ist jedoch diese Erhöhung nicht so zu deuten,

*) Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.

als ob das Caseïn zu gewöhnlichem Fett umgewandelt werde. Aehnlich verhält es sich mit der Angabe, dass bei längerem Liegen von thierischen Theilen in der Erde oder in fliessendem Wasser das Eiweiss derselben sich in Fett verwandelt — die sogenannte Leichenfettbildung. Nach Secretan's Untersuchungen [85]) verwandelt sich vollkommen entfettetes Eiweiss unter keinen Umständen in Fett und liefert nur die oben bei der Fäulniss der Proteïnsubstanzen beschriebenen Producte. Nach meinen Beobachtungen widersteht das Fett von den thierischen Geweben am längsten der Fäulniss. Während der Muskel ganz in lösliche Producte umgewandelt wird, bleibt das Fett, namentlich in kalkreichem Boden oder Wasser, wo das Fett zum Theil in Kalkseifen verwandelt wird, als eine voluminöse consistente Masse um die Knochen herum, einer lockeren Gypshülle vergleichbar. Bei oberflächlicher Betrachtung solcher Leichentheile, namentlich Kinderleichen mit fettreichem Unterhautzellgewebe, hat es allerdings den Anschein, als ob um die Knochen herum statt Muskel Fett aufgelagert wäre. Es ist möglich und auch wahrscheinlich, dass im lebendigen Thierkörper unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen Eiweisssubstanzen zur Fettbildung verwendet werden. Entscheidende Beweise jedoch liegen hierfür nicht vor. *M. N.*

Ekaaluminium nennt Mendelejeff [5]) das Gallium.

Ekboladen [1]) nennt man in Griechenland die in den Bergwerken von Laurium aufgefundenen Bleierden.

Ekebergit ist Wernerit von Hesselkulla in Schweden.

Ekgonin oder Ecgonin s. Bd. II, S. 753.

Eklogit [2]), Smaragditfels, Omphacit, eine Gebirgsart, wesentlich aus Granat und Smaragdit bestehend.

Ekmanit von der Eisensteingrube Brunsjoe im Kirchspiel Grythyttan, Gouv. Orebro in Schweden, das in Thonschiefer eingelagerte Magneteisenerz durchdringend, Adern und Gänge bildend, dicht bis blätterig und strahlig bis faserig, grau bis grün, durch Verwitterung schwarz. Wird durch Glühen magnetisch, schmilzt vor dem Löthrohre zu schwarzer Schlacke, ist in Salzsäure löslich, flockige Kieselsäure abscheidend. Nach Igelström's [3]) Analysen ein wasserhaltiges Eisenoxydulsilicat mit wechselndem Gehalt an MnO, MgO und Al_2O_3. *Kt.*

Elaën, C_9H_{18}, syn. Nonylen (s. d. Art.).

Elaëococca. Die Samen [4]) von *E. vernicia* geben beim Auspressen 35 Proc., durch Ausziehen mit Aether 41 Proc. eines flüssigen Oels, welches in dünner Schicht an der Luft in wenigen Stunden trocknet. Das Oel enthält zwei Glyceride, das gewöhnliche Oleïn, und ein eigenthümliches Glycerid, das Elaëomargarin. Das Oel verändert sich leicht am Licht, wie durch Einwirkung von Wärme und Luft. Es verwandelt sich im Licht in ein erst bei 32° schmelzendes Fett, indem sich das Elaëomargarin in Elaëostearin, das Glycerid der Elaëostearinsäure, umsetzt.

Wird das Oel andauernd bei Abschluss der Luft auf 180° erhitzt, so hat sich Elaëolin gebildet, und das Oel wird am Licht nicht mehr fest.

Wird das Oel bei Zutritt von Luft auf 200° erhitzt, so verwandelt es sich in eine feste gallertartige Masse.

Die durch Verseifen des Elaëomargarins erhaltene Elaëomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$ (Cloëz nannte diese Säure zuerst Margarolsäure und gab ihr die Formel $C_{17}H_{30}O_3$) bildet rhombische Tafeln, die bei 48° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und flüssigen Kohlenwasserstoffen lösen; sie bindet direct Wasserstoff und Brom. Die Lösung der Säure bleibt bei Abschluss von Licht und Luft unverändert; am Licht geht die Elaëomargarinsäure in die isomere Elaëostearinsäure $C_{17}H_{30}O_2$ (früher Stearolsäure genannt) über, welche im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirt. Beide Säuren liefern, längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° erhitzt, eine isomere aber flüssige Elaëolsäure $C_{17}H_{30}O_2$, welche in einigen Eigenschaften sich von anderen flüssigen Fettsäuren unterscheidet; ihr Bleisalz ist in Aether löslich. *Fg.*

Elaëolith s. Nephelin.

Elaëolsäure, Elaëomargarinsäure und **Elaëostearinsäure** s. unter Elaëococca.

---

[1]) Landerer, Arch. Pharm. [3] *3*, S. 472. — [2]) Gerichten, Ann. Ch. Pharm. *171*, S. 183. — [3]) Oefv. Acad. Stockh. 1865; Berg. u. Hüttenm. Ztg. *26*, S. 21. — [4]) Cloëz, Compt. rend. *81*, p. 469; *82*, p. 501; Chem. Centralbl. 1875, S. 690; 1876, S. 324; Dt. chem. Ges. 1876, S. 446, 1934. — [5]) Dt. chem. Ges. 1876, S. 61.

Elaëometer, Oelmesser sind Aräometer zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von fetten Oelen, namentlich um daraus auf die Reinheit der Oele zu schliessen. Da die Dichtigkeit der einzelnen Oele nicht constant und auch nicht bestimmt ist, wie weit es sich beim Mischen mit anderen Oelen ändert, so giebt das specifische Gewicht durchaus keinen sicheren Anhaltspunkt für die Reinheit. *Fg.*

Elaëopten. Der flüssig bleibende Theil eines ätherischen Oels (s. Oele, äther.).

Elaëosacchara, Oelzucker nennt man durch Zerreiben von ätherischem Oel mit Zuckerpulver erhaltene Gemenge; man nimmt auf 2 Grm. Zuckerpulver 1 Tropfen Oel. Diese Oelzucker können auch durch Abreiben von Citronen- oder Pomeranzenschalen am Zucker, sowie durch Zerreiben der aromatischen Substanz selbst, z. B. Vanille mit dem Zucker erhalten werden. *Fg.*

Elaërin. Nach Chevreul*) enthält das Wollfett der Schafe ein flüssiges Fett, das Elaërin, und ein bei 60° schmelzendes Fett, das Stearerin. Beide Fette lassen sich schwierig verseifen; Chevreul nimmt an, dass sich dabei besondere Fettsäuren, die Elaërinsäure und die Stearerinsäure, bilden; diese Säuren sind nicht weiter untersucht. *Fg.*

Elaïdin. Das Glycerid [1]) der Elaïdinsäure, isomer mit Trioleïn $= (C_{18}H_{33}O)_3 . C_3H_5O_3$. Poutet [2]) beobachtete zuerst das Erstarren des Oleïns der nicht trocknenden Oele bei Einwirkung einer kalt bereiteten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure; Boudet [3]) zeigte, dass die salpetrige Säure diese Wirkung hervorbringe (s. unter Elaïdinsäure). Zur Darstellung von Elaïdin wird in Mandelöl oder Olivenöl, welches durch Abkühlung oder Behandeln mit Alkohol möglichst von festen Fetten gereinigt ist, ein wenig salpetrige Säure geleitet, oder das Oel wird mit etwas rauchender Salpetersäure versetzt; nach einigen Stunden ist die Masse erstarrt, sie wird dann zwischen Papier abgepresst und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Poutet [2]) prüft Olivenöl auf eine Beimischung von Rüböl u. dgl., indem er eine kalt bereitete Lösung von 4 Thln. Quecksilber in 5 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht mit 100 Thln. des Oels mischt; reines Olivenöl erstarrt nach seiner Angabe in 73 Minuten zu einer bräunlich-grünen Masse; das Oel von süssen Mandeln in 160 Minuten zu einer schmutzig weissen Masse; Rüböl erhärtet erst nach 40 Stunden und wird braungelb.

Das Elaïdin bildet ein weisses krystallinisches Fett, das sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether oder Benzin löst; es schmilzt bei 32° nach Meyer, bei 38° nach Duffy, und erstarrt bei 28°. Es wird durch trockne Destillation zersetzt, unter Bildung von Acroleïn, Elaïdinsäure und Kohlenwasserstoff. Beim Verseifen mit Alkalien und Salpetersäure bildet es Glycerin und Elaïdinsäure.

Die aus Oleïn haltenden Fetten mit Salpetersäure dargestellten pharmaceutischen Präparate *Unguentum oxygenatum* und *U. citrinum* enthalten Elaïdin. *Fg.*

Elaïdinsäure. Isomer mit Oelsäure; Formel $C_{18}H_{33}O . OH$. Von Boudet [1]) entdeckt, dann von Meyer [2]) untersucht; Gottlieb [3]) zeigte, dass sie isomer sei mit Oelsäure. Elaïdinsäure wird durch Verseifung von Elaïdin dargestellt, oder direct durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oelsäure; die aus 1 Thl. Stärkmehl und 8 Thln. Salpetersäure erhaltene salpetrige Säure genügt, um 100 Thle. Oelsäure umzuwandeln [4]). Bei Anwendung von unreiner Oelsäure bildet sich neben Elaïdinsäure eine sehr geringe Menge eines rothen ölartigen Körpers, der aber bei Anwendung reiner Oelsäure nicht entsteht. Die Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure durch eine kleine Menge salpetriger Säure ist noch nicht erklärt.

Die Elaïdinsäure krystallisirt aus Lösungen in perlmutterglänzenden, der Benzoesäure ähnlichen Blättchen; sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol,

---

*) Compt. rend. *14*, p. 783; Berzelius' Jahresber. *21*, S. 543; *23*, S. 611.

Elaïdin: [1]) Meyer, Ann. Ch. Pharm. *35*, S. 178. — [2]) Instruction pour recon. la falsification de l'huile d'olive. Marseille. — [3]) Ann. ch. phys. [2] *50*, p. 391; Ann. Ch. Pharm. *4*, S. 1.

Elaïdinsäure: [1]) Ann. ch. phys. [2] *50*, p. 391. — [2]) Ann. Ch. Pharm. *35*, S. 178. — [3]) Ebend. *57*, S. 52; Laurent (Ann. ch. phys. [2] *65*, p. 140, 294) hatte die Formel $C_{35}H_{68}O_4$ angenommen. — [4]) Vergl. Jacquelain, Ueber fabrikmässige Darstellung von Elaïdinsäure behufs der Darstellung von Kerzen (Dingl. pol. J. *154*, S. 318). — [5]) Burg, J. pr. Chem. *93*, S. 227. — [6]) Goldschmidt, Wien. Acad. Ber. *72*, S. 366. — [7]) Rowney, Chem. Gaz. 1855, p. 361; J. pr. Chem. *67*, S. 159.

etwas weniger leicht in Aether löslich; sie schmilzt bei 44° bis 45°, und destillirt beim Erhitzen zum Theil unzersetzt. Mit überschüssiger salpetriger Säure behandelt, bildet Elaïdinsäure einen zähflüssigen ungefärbten Körper, der mit Oelsäure gemischt diese in Elaïdinsäure überführt. Längere Zeit an der Luft auf 65° erhitzt, absorbirt Elaïdinsäure Sauerstoff, und verwandelt sich in eine nach dem Erkalten dickflüssige Masse.

Mit Brom zusammengebracht bildet sich Dibromelaïdinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welche krystallinisch ist, bei 270° schmilzt, in Alkohol und Aether löslich ist, und durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure umgewandelt wird [5]).

Bei Einwirkung von Jodwasserstoff [6]) geht Elaïdinsäure durch Aufnahme von Wasserstoff in Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ über.

Mit Kalihydrat geschmolzen, bildet Elaïdinsäure essigsaures und palmitinsaures Salz unter Entwickelung von Wasserstoff.

Die Elaïdinsäure verbindet sich mit Basen und zersetzt die kohlensauren Salze; die elaïdinsauren Salze verhalten sich ähnlich den Salzen der anderen fetten Säuren; die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiren aus der alkoholischen Lösung; die concentrirte wässerige Lösung bildet einen Seifenleim; die Salze der übrigen Basen sind wenn getrocknet unlöslich in Wasser; frisch gefällt lösen sie sich ein wenig in Wasser und in Alkohol.

Ammoniaksalz krystallisirt in Schuppen, ist in Aether wenig löslich.

Das Barytsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2 . Ba$ ist ein weisser Niederschlag, der sich wenn noch feucht in Wasser, Alkohol oder Aether ein wenig löst, getrocknet aber darin ganz unlöslich ist.

Bleisalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2 . Pb$ bildet einen weissen voluminösen Niederschlag.

Das Kalisalz krystallisirt in kleinen Blättchen.

Das Natronsalz $C_{18}H_{33}O_2 . Na$ krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden Blättchen; es löst sich in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Aether. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein saures Salz in kleinen säulenförmigen Krystallen ab.

Das Silbersalz $C_{18}H_{33}O_2 . Ag$ ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Ammoniak löst.

Die Aethylverbindung $C_{18}H_{33}O_2 . C_2H_5$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten, bildet eine farblose in der Kälte geruchlose Flüssigkeit von 0,868 specif. Gewicht bei 18°; sie löst sich wenig in gewöhnlichem, leicht in absolutem Alkohol und in Aether; der Aether lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen [1]).

Der Methyläther $C_{18}H_{33}O_2 . CH_3$, wie der Aethyläther dargestellt, ist ein ölige Flüssigkeit von 0,872 specif. Gewicht.

Das Amid der Elaïdinsäure [7]) $C_{18}H_{33}O . NH_2$ bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung von Elaïdin; es krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen, welche bei 94° schmelzen. *Fg.*

Elaïdsäure syn. Ricinolsäure.

Elaïn syn. Oleïn; **Elaïnsäure** syn. Oleïnsäure; **Elaïnphosphorsäure** und **Elaïnschwefelsäure** syn. Oleïnphosphorsäure und Oleïnschwefelsäure (s. d. A.).

Elaïodinsäure syn. Ricinolsäure.

Elaïometer nennt Berjot*) einen Verdrängungsapparat zur Extraction von Oelsamen mit Schwefelkohlenstoff zur Bestimmung der Oelmenge.

Elaldehyd s. unter Aldehyd (Bd. I, S. 219).

Elaon syn. Oleon.

Elasmose syn. Blättertellur.

Elasticität nennt man die Eigenschaft, die allen Körpern mehr oder weniger zukommt, ihre frühere Gestalt oder ihr früheres Volumen wieder anzunehmen, sobald äussere Kräfte, welche Gestalt oder Volumen geändert haben, zu wirken aufhören. Vollkommen elastisch heisst ein Körper, der genau dieselbe Gestalt oder dasselbe Volumen wieder erreicht, wie zuvor. Bei theilweiser Elasticität bleibt Gestalt oder Volumen theilweise geändert, man spricht dann von Dehnbarkeit, z. B. beim Drahtziehen, von Geschmeidigkeit beim Hämmern und Walzen u. s. w. Viele Körper, besonders Metalle, kann man als vollkommen elastisch betrachten,

*) Repert. chim. appl. *2*, p. 160; Jahresber. d. Chem. 1860, S. 678.

so lange die Gestaltänderung eine bestimmte Grenze, die sogenannte Elasticitätsgrenze, nicht überschreitet; jenseits dieser Grenze aber sind sie dehnbar oder geschmeidig, ändern bei fortgesetzter Einwirkung äusserer Kräfte immer mehr Gestalt und Volumen und werden zuletzt zerrissen, zermalmt oder abgedreht, je nachdem Zug oder Druck oder drehende Kräfte auf sie einwirken.

Die Gase sind vollkommen elastisch: so oft Druck und Temperatur wieder gleich ist, ist auch das Volumen wieder dasselbe (s. den Art. Mariotte'sches Gesetz und auch Barometer).

Die Flüssigkeiten lassen sich nur wenig zusammendrücken, so wenig, dass man sie lange für unzusammendrückbar gehalten hat. Füllt man ein Gefäss aus Glas von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt, welches in eine enge Röhre ausmündet, mit der Flüssigkeit, sperrt diese in der Röhre durch einen Quecksilberfaden ab, bringt das Gefäss in einen mit Wasser gefüllten Raum, in welchem durch Einpumpen von weiterem Wasser der Druck gesteigert werden kann, so erleidet das Gefäss gleichen Druck von innen und aussen, also keine wesentliche Formänderung, während die Flüssigkeit im Gefässe zusammengedrückt wird. Aus dem bekannten Volumen des Gefässes, aus der Weite der Röhre und der Verschiebung des Quecksilberfadens schliesst man auf die Volumänderung bei gegebenem Druck. Die Zusammendrückbarkeit, d. h. der Bruchtheil, um welchen bei Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre das Volumen kleiner wird, ist in der folgenden Tabelle für eine Anzahl Flüssigkeiten zusammengestellt, nach den Beobachtungen von Regnault und der Berechnung von Grassi.

Flüssigkeit	Temperatur	Zusammendrückbarkeit	Flüssigkeit	Temperatur	Zusammendrückbarkeit
Quecksilber	0,0°	0,00000295	Chloroform	12,0°	0,0000648
Wasser . .	0,0	0,0000503	„ .	12,5	0,0000763
„	1,5	0,0000515	Chlorcalciumlösung:		
„	4,1	0,0000499	23,049 Proc. Salz .	17,5	0,0000306
„	10,8	0,0000480	40,99 „ „ .	15,8	0,0000206
„	13,4	0,0000477	40,99 „ „ .	41,25	0,0000229
„	18,0	0,0000463	Chlornatriumlösung:		
„	—	0,0000460	24,004 Proc. Salz .	18,1	0,0000257
„	25,0	0,0000456	24,004 „ „ .	39,6	0,0000263
„	34,5	0,0000453	15,323 „ „ .	18,5	0,0000321
„	43,0	0,0000442	Jodkaliumlösung:		
„	53,0	0,0000441	58,67 Proc. Salz .	15,5	0,0000260
Aether . .	0,0	0,000111	Salpeters. Natron:		
„	0,0	0,000131	27,254 Proc. Salz .	18,1	0,0000295
„	14,0	0,000140	Kohlens. Natron:		
„	13,8	0,000153	17,185 Proc. Salz .	16,6	0,0000297
Alkohol, absoluter . .	7,3	0,0000828	Meerwasser	17,5	0,0000437
„	7,3	0,0000853	$SO_3 + 2\,HO$	13,6	0,0000242
„	13,1	0,0000904	$SO_3 + 3\,HO$	14,6	0,0000250
„	13,1	0,0000991	$SO_3 + 4\,HO$	16,5	0,0000271
Holzgeist .	13,5	0,0000913	$SO_3 + 5\,HO$	14,7	0,0000279
Chloroform .	8,5	0,0000625	$SO_3 + 6\,HO$	14,2	0,0000283
			$SO_3 + 10\,HO$	14,6	0,0000315

Bei starren Körpern handelt es sich nicht bloss um die Aenderung des Volumens, sondern auch der Gestalt; sie können zudem nicht bloss gepresst, sondern auch gedehnt und verdreht werden. So lange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, gilt für alle Formänderungen der Satz, dass sie proportional den einwirkenden Kräften sind. Kennt man also für einen bestimmten Stoff die Elasticitätsgrenze und die einer bestimmten Kraft entsprechende Wirkung, so kann man innerhalb der Elasticitätsgrenze das in jedem einzelnen Falle vorkommende zum Voraus berechnen. Die einer bestimmten Kraft entsprechende Wirkung wird durch den Elasticitätsmodul angegeben, d. h. aus einem bestimmten Versuche (z. B.

dass ein Eisendraht von 2 Quadratmillimeter Querschnitt durch eine Belastung mit 5 Kilogramm um $^1/_{8000}$ seiner Länge verlängert wird) schliesst man auf die anzuhängende Last, welche einen Draht von 1 qmm Querschnitt um seine eigene Länge verlängern, d. h. seine Länge verdoppeln würde (im obigen Fall 20000 Kg). Diese Last, Elasticitätsmodul genannt, wird natürlich nahezu immer, vielleicht Kautschuk ausgeschlossen, jenseits der Elasticitätsgrenze liegen, die Zahl ist eben nur ein Hülfsmittel der Berechnung. Die folgende Tafel enthält für eine Anzahl Substanzen den Elasticitätsmodul, den grössten Zug und den grössten Druck, wenn die Elasticitätsgrenze nicht überschritten werden soll, alles in Kilogrammen für 1 qmm Querschnitt, und endlich die Verlängerung oder Verkürzung der Längeneinheit durch den grössten Zug oder Druck.

Stoff	Elasticitäts-modul	Grösster Zug	Ver-längerung	Grösster Druck	Ver-kürzung
Stabeisen	20000	13	0,00065	6,5	0,00033
Eisendraht . . .	21000	32	0,0015	—	—
Gussstahl	30000	65	0,0022	—	—
Stahl	21000	25	0,0012	—	—
Gusseisen	11000	7	0,00064	15	0,0014
Kupferdraht . . .	12400	12	0,0010	—	—
Messingdraht . . .	10000	13	0,0013	21	0,0021
Platin	16000	26	0,0016	—	—
Glas	6900	1,2	0,00017	—	—
Holz nach Fasern	1100	2	0,0020	0,4	0,0004
Holz nach Markstrahlen	130	—	—	—	—
Holz nach Jahresringen	83	—	—	—	—
Lederriemen . . .	7	0,5	0,07	—	—

Für Granit, Sandstein, Ziegel und Mörtel beträgt der grösste Druck auf ein Quadratmillimeter beziehungsweise 0,6 . 0,3 . 0,06 . 0,04 Kilogramm. Für die Verdrehung fehlt es an zuverlässigen Erfahrungszahlen.

Nimmt man zu den obigen Tafeln das Gesetz, dass bei zunehmendem Querschnitt Zug oder Druck in gleichem Maass geändert werden darf, ohne dass die Verlängerung oder Verkürzung wächst, so kann man in allen Fällen die erlaubte Belastung und die Aenderung der Länge bestimmen. *Z.*

Elastisches Gewebe[1]). Dieses Gewebe, ein integrirender Bestandtheil gewisser Bindegewebsformen, enthält als morphologische Grundlage die elastischen Fasern; dieselben treten beim Menschen und den höheren Wirbelthieren in den hellen Zwischenwirbelbändern, in Bändern des Kehlkopfs, der Luftröhren und Bronchien, in Muskelscheiden, bei Thieren im Nackenbande, den Krallenbändern der Katze, sowie in der Schwimmblase einiger Fische in vorwiegender Menge auf. Die chemische Grundlage dieses Gewebes, wie man sie durch Auskochen desselben mit Alkohol, Aether, Wasser, concentrirter Essigsäure und verdünnter Kalilauge, ferner durch successive Behandlung mit Wasser, Salzsäure und dann abermals mit Wasser erhielt, das sogenannte Elastin, ist eine spröde amorphe gelbliche Masse, in Wasser aufquellend, aber sich darin nicht lösend, ebenso in verdünntem Ammoniakliquor und in Essigsäure. In Wasser völlig unlöslich, giebt sie damit gekocht keinen Leim. In concentrirter Kalilauge löst sie sich mit brauner Farbe, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt und abgedampft, gelatinirt nicht, und wird durch Säuren mit Ausnahme der Gerbsäure nicht gefällt. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt das Elastin ohne Rückstand. Die elementare Zusammensetzung des Elastins schliesst sich an jene der Eiweisskörper an, doch enthält es keinen Schwefel. Im Mittel aus vier Analysen fand W. Müller: Kohlenstoff 55,45 Proc., Wasserstoff, 7,41 Proc., Stickstoff 16,19 Proc. und Sauerstoff 20,89 Proc. Ganz ähnliche Zahlen erhielt Tilanus.

Elastisches Gewebe: [1]) Mulder, Vers. einer allgem. phys. Chem. *2*, S. 592. — Schlossberger, Vers. einer allgem. u. vergl. Thierchem. S. 126. — W. Müller, Zeitschr. f. rat. Med [3] *10*. — A. Hilger, Dt. chem. Ges. *6*, S. 166.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert das elastische Gewebe sehr viel Leucin, wenig Tyrosin, Ammoniak und einen weiteren, durch Bleiessig fällbaren nicht krystallisirbaren Körper. In den Eiern der Ringelnatter fand Hilger einen dem Elastin sehr nahe verwandten Körper, welcher sich davon hauptsächlich nur durch auffallende Resistenz gegen concentrirte Kalilauge unterschied. *G.-B.*

Elastisches Gummi syn. Kautschuk.

Elaterid, Elaterinsäure s. unter Ecballium.

Elaterin s. Elaterium.

Elaterit, derb, eingesprengt, nierenförmig, stalaktitisch, als Ueberzug, unkrystallinisch, schwärzlich-braun, röthlich- bis gelblich-braun, wachsglänzend, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, weich bis kleberig, geschmeidig und elastisch wie Kautschuk, mit specif. Gew. = 0,8 bis 1,23. Bituminös riechend, leicht entzündlich mit Flamme verbrennbar. Löslich in Aether und Alkohol. Der von der Odingrube in Derbyshire scheint nach Johnston[1]) wesentlich CH_2 zu sein, wie Naphtha und Bergtheer, während ältere Versuche desselben und des von Montrelais nach Henry[2]) viel Sauerstoff neben Kohlen- und Wasserstoff ergaben. *Kt.*

Elaterium. Aus dem Safte der Früchte des Eselskürbis (von *Ecballium Elaterium* A. Rich. oder *Momordica El.* L.) dargestellt. Die Früchte werden zerschnitten oder zerstossen, der Saft ausgepresst, und dann an der Luft (*El. album*) oder im Wasserbad (*El. nigrum*) verdampft; oder man lässt den Saft an der Luft stehen, und sammelt das sich allmälig abscheidende Satzmehl[1]). Das Elaterium enthält Elaterin, und nach Walz einige nicht näher untersuchte Bestandtheile (s. Ecballium), hauptsächlich noch Wasser und Aschenbestandtheile, letztere nach Braconnot hauptsächlich Kalisalze, zum Theil an eine organische Säure gebunden, vielleicht Aepfelsäure; die besseren Sorten enthalten weder Stärke noch Holzfaser; sehr reines Elaterium enthält 27 bis gegen 34 Proc. Elaterin[1]). Elaterium ist ein drastisches Purgirmittel, welches zugleich brechenerregend wirkt; der wirksame Bestandtheil ist ein krystallisirbarer Bitterstoff, das Elaterin, welches von Paris[2]) unrein, von Morries[3]) rein dargestellt, von Marquart[4]) und dann von Zwenger[5]) untersucht ist. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{28}O_5$; das Atomgewicht ist nicht ermittelt.

Elaterin wird aus dem in Wasser unlöslichen Theil von Elaterium durch Ausziehen mit starkem Alkohol, besser durch Ausziehen mit Chloroform und Abdampfen dargestellt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wird es rein erhalten. Es bildet farblose seideglänzende Krystalle, mikroskopische rhombische Prismen oder sechsseitige Tafeln; es ist geruchlos und schmeckt sehr bitter, ist unlöslich in Wasser, löslich in 5 Thln. kaltem oder 2 Thln. siedendem Alkohol, und in 118 Thln. Aether; es löst sich leicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, und auch in flüchtigen wie in fetten Oelen; es schmilzt bei 200°, die Masse ist nach dem Erstarren gelb und amorph; stärker erhitzt verflüchtigt es sich in stechend riechenden Dämpfen, an der Luft erhitzt brennt es mit leuchtender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; Salpetersäure löst es ohne Zersetzung.

Elaterin reagirt neutral, Verbindungen mit Säuren sind nicht dargestellt. Es scheint den wirksamen Bestandtheil des Elateriums zu bilden; $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ Grm. bewirkt schon heftiges Erbrechen und Purgiren (Duncan). *Fg.*

Elathin nennt Zeise[1]) einen durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Aceton erhaltenen ölartigen Körper, aus dem zwischen 120° und 200° erhaltenen Destillat abgeschieden.

Elatin syn. Elaterin s. Elaterium.

Elayl syn. Aethylen (s. Bd. I, S. 131).

Elecampin nennt Henry das aus *Inula campestris* erhaltene Satzmehl, identisch mit Inulin.

Elaterit: [1]) J. pr. Chem. *14*, S. 442. — [2]) J. chim. méd. 1825.

Elaterium: [1]) Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia. p. 260. — [2]) Phil. Mag. 1820, Mai; Rep. Pharm. *13*, S. 270. — [3]) Ebend. *39*, S. 134. — [4]) Ann. Ch. Pharm. *12*, S. 255. — [5]) Ebend. *43*, S. 359.

Elathin: [1]) Ann. Ch. Pharm. *47*, S. 43.

Electuarium heisst in der Pharmacie ein Gemenge von Pulver mit Honig oder Zuckersyrup von der Consistenz eines mehr oder weniger dicken Breies.

Eleëncephol s. Cerebrinsäure und Cerebrol (Bd. II, S. 487).

Elektricität*). Wenn man zwei längliche Scheiben aus Glas und aus Siegellack an Seidenfäden in kleiner Entfernung von einander horizontal beweglich aufhängt und sie mit ihren Oberflächen einige Zeit gegen einander reibt, so nimmt man eine Anziehung zwischen denselben wahr. Reibt man ein zweites Paar ebenso befestigter Siegellack- und Glasscheiben aneinander, so stossen dieselben die gleichnamigen Scheiben des ersten Paares ab und ziehen die ungleichnamigen an. Die Ursache dieser Erscheinungen nennt man Elektricität und nimmt zur Erklärung sowohl der anziehenden als auch der abstossenden Wirkung zwei verschiedene Arten, die Glaselektricität oder positive ($+E$) und die Harzelektricität oder negative Elektricität ($-E$) an, von denen je eine in beiden sich reibenden Körpern entwickelt wird. Aus den obigen Versuchen folgt dann, dass zwei entgegengesetzt elektrische Körper sich anziehen, zwei gleichartig elektrische Körper sich abstossen. Genaue quantitative Messungen haben für die Grösse beider Wirkungen das Gesetz ergeben: die anziehende, resp. abstossende Kraft zwischen zwei elektrischen Körpern von sehr kleinen Dimensionen (sog. materiellen Punkten) ist direct proportional dem Producte ihrer Elektricitäten, umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung.

Zur Prüfung der Art und Grösse der Elektricität in einem Körper dienen die Elektroskope und Elektrometer. Bei den gebräuchlicheren dieser Apparate sind zwei leicht bewegliche Körper, z. B. Strohhälmchen, Goldschaumblättchen etc. in einem Glasgefässe an einem Metallstabe aufgehängt, welcher ausserhalb des Gefässes in einem metallenen Knopfe endigt; bei den zur genaueren Messung bestimmten schwebt ein Goldblättchen oder eine mittelst eines dünnen Glasfadens an dem Metallstabe befestigte metallene Nadel zwischen resp. über zwei Scheiben, die entgegengesetzte Elektricitäten besitzen. Die Prüfung geschieht auf zweierlei Weisen, die zweien Grundeigenschaften der Elektricität entsprechen. Entweder bringt man den zu prüfenden, z. B. + elektrischen Körper zur Berührung mit dem Metallknopfe des Elektrometers, etwa eines solchen mit einem Goldblättchen, dann wird dieses von der — elektrischen Scheibe im Apparate angezogen, indem der Metallknopf durch Mittheilung + Elektricität erhält, die sich über den ganzen Metallstab und das Goldblättchen verbreitet. Oder man nähert den Körper dem Metallknopf bis auf eine sehr geringe Entfernung. Dann werden in letzterem durch den Vorgang der Influenz beide Elektricitäten entwickelt, demnach die $-E$ des Knopfes von der $+E$ des Körpers angezogen, die $+E$ des Knopfes abgestossen und zum Goldblättchen fortgeleitet, welches von der — elektrischen Scheibe im Apparate angezogen wird.

Wird eine elektrische Scheibe aus Metall mit einem unelektrischen metallischen Körper von beträchtlich grösseren Dimensionen in einem Punkte berührt, so lässt sich auf ihr nach der Trennung keine Elektricität mehr nachweisen; die Elektricität einer Glasscheibe hingegen zeigt sich nach der Berührung in einem Punkte nur wenig verändert und verschwindet erst nach der Berührung in möglichst vielen verschiedenen Punkten. Im ersteren Falle strömt also fast die gesammte Elektricität der ganzen Scheibe zum Berührungspunkte und verbreitet sich von da über den grösseren Körper, im letzteren dagegen wird diesem nur die Elektricität des Berührungspunktes mitgetheilt und die abgeleitete nicht durch die der benachbarten Theile der Glasscheibe neu ergänzt. Man theilt daher in Bezug auf Elektricität die Körper in zwei Klassen, in Leiter oder Conductoren, in denen sich die Elektricität leicht von einer Stelle zur anderen bewegen kann, wie: die Metalle, die frischen organischen Körper, Leinfaden, die starken Säuren und Basen, viele Salze, und in Nichtleiter oder Isolatoren, bei denen dies nicht der Fall ist, wie: die Harze, die Glasarten, Oele, die Seide, die gedörrten vegetabilischen Stoffe, die gasförmigen Körper. Zwischen beiden bestehen jedoch keine scharfen Grenzen, und es giebt auch eine Reihe sogenannter Halbleiter, wohin viele wenig feuchte organische Stoffe, Seifen, manche Oxyde, Steinarten und Flüssigkeiten gehören.

Legt man eine + elektrische Metallscheibe auf eine ebenso stark — elektrische von gleicher Grösse, so theilen sie einander die Elektricitäten mit und werden beide unelektrisch, indem die + Elektricität einer jeden Stelle der Scheiben mit der gleichen Menge — Elektricität sich ausgleicht. Diese Entladung zweier mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladener Körper findet auch dann

Elektricität: *) Die Literatur über diesen Gegenstand ist in P. Riess' Reibungselektricität und G. Wiedemann's Galvanismus nachzusehen.

statt, wenn dieselben durch einen unelektrischen Körper verbunden werden, der die Elektricitäten durch sich hindurch zu leiten vermag. Jeder Körper setzt dem Durchgange der Elektricitäten einen Widerstand entgegen, der proportional seiner Länge, umgekehrt proportional seinem Querschnitte und um so grösser ist, je mehr der Körper von einem vollkommenen Leiter abweicht, eine je geringere specif. Leitungsfähigkeit er also besitzt. Durch die bei der Ueberwindung dieses Widerstandes geleistete Arbeit werden die Körper, durch welche hindurch die Entladung stattfindet, erwärmt und bei geringer Festigkeit aus einander gerissen. So wird z. B. ein dünner Platindraht zum Weissglühen gebracht, ein Kartenblatt durchschlagen, der menschliche Körper erleidet eine schmerzhafte Erschütterung etc. Werden die Elektricitäten durch die atmosphärische Luft oder andere Gase, die fast vollständige Isolatoren sind, entladen, so werden Theile der Zuleiter abgerissen, die bis zur lebhaftesten Weissgluht erhitzt werden und den elektrischen Funken bilden, durch dessen Hitze zusammengesetzte Gase zersetzt werden, und der ausserdem noch mannigfaltige mechanische, optische und chemische Wirkungen zeigt.

Aus allen Eigenschaften der Elektricität geht hervor, dass in einem unelektrischen Körper überall beide Elektricitäten in gleichen Mengen vorhanden sind, und dass die Erregung von Elektricität in ihm oder die Elektrisirung des Körpers in der Scheidung derselben etwa durch Mittheilung der einen Elektricität an einen anderen Körper oder durch Influenz besteht. Im elektrischen Zustande befindet sich also ein Körper, wenn in ihm überall oder an einzelnen Stellen eine Elektricität über die andere vorherrscht. Die Elektricitäten selbst sind unwägbare und unsperrbare Agentien, über deren Wesen noch keine allgemein gültige Theorie vorhanden ist.

Das gewöhnlichste und wohl älteste Mittel der Elektricitätserregung ist das der Reibung. Alle Körper lassen sich in eine solche Reihe ordnen, dass von zwei Gliedern derselben durch Reibung auf einander der vorstehende Körper — elektrisch, der nachstehende + elektrisch wird. Nach den Bestimmungen von Faraday und von Riess lautet diese Reihe: — Schiessbaumwolle, Collodium, elektriches Papier, Guttapercha, Schwefel, Siegellack, Kautschuk, die Metalle, Lack, Holz, die Hand, Seide, Leinwand, Baumwolle, Flintglas, Bergkrystall, Federkiel, Elfenbein, Flanell, Katzenfell +. Doch hängt die Stellung der Körper in derselben beträchtlich von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab, so dass sogar in zwei verschiedenartigen Stücken der gleichen Substanz durch Reibung Elektricität entwickelt werden kann. Zur schnellen und kräftigen Elektricitätserregung durch Reibung dienen die Elektrisirmaschinen, die von Otto v. Guericke erfunden und später vielfach abgeändert sind. Die beste Wirkung erzielen die neueren Influenzmaschinen, besonders die von Holtz und von Töpler. Kleinere Mengen Elektricität erhält man leicht mittelst des Elektrophors; durch den Condensator, Duplicator, die Franklin'sche Scheibe, die Leydener Flasche und Batterie gelingt es, einem elektrisirten Körper grössere Elektricitätsmengen durch Mittheilung zu entziehen. Alle diese Apparate beruhen auf dem Principe der Influenz.

Manche Körper, besonders einige Krystalle und organische Stoffe, werden durch Druck elektrisch, andere durch Spalten nach bestimmten Richtungen und durch Zerbrechen. Eine Reihe von Krystallen, wie Turmalin, Topas, Borazit, Zinksilicat, Titanit, Quarz etc. haben die Eigenschaft, beim Erwärmen an einzelnen Stellen +, an anderen —, beim Abkühlen umgekehrt elektrisch zu werden. Doch vertauschen sich die Polaritäten, wie Hankel für Titanit und Borazit gezeigt hat, bei sehr starken Erwärmungen mehrere Male gegen einander. Diese sogenannte Pyroelektricität scheint enge mit der Form der Krystalle zusammenzuhängen, da sie nur bei asymmetrisch und hemiedrisch ausgebildeten Krystallen vorkommt.

Viel mannigfaltiger und wichtiger in ihren Anwendungen z. B. auf Chemie, als die Erscheinungen der bisher nur kurz behandelten sogenannten statischen Elektricität, deren Wirkungen sich nur durch einzelne mehr oder weniger kurz andauernde Entladungen äussern können, ist die auf den gleichen theoretischen Grundsätzen basirende zweite grosse Klasse von elektrischen Erscheinungen, die der dynamischen Elektricität oder des Galvanismus. Durch eine Beobachtung von Galvani in Bologna im Jahre 1790 zu umfangreichen Untersuchungen über eine neue Elektricitätserregung veranlasst, stellte Volta durch seine später mannigfach abgeänderten Fundamentalversuche fest, dass durch Berührung zweier verschiedenartiger Metalle immer das eine +, das andere — elektrisch werde.

Schraubt man z. B. auf ein sehr empfindliches Goldblattelektroskop einen aus einer Zink- und einer Kupferplatte mit blank geputzten Oberflächen bestehenden Condensator, hebt dann die obere Platte an einem isolirten Glasstiele ab, oder verbindet, wenn

die Platten bis auf zwei Punkte lackirt sind, letztere für einen Augenblick mittelst eines Zink- oder eines Kupferdrahtes mit einander und hebt die obere Platte ab, so divergiren die Goldblätter mit $+E$, wenn die Zinkplatte, mit $-E$, wenn die Kupferplatte unmittelbar auf das Elektroskop geschraubt war. Um einen grösseren Ausschlag in demselben Sinne zu erhalten, drückt man zwei wohl auf einander geschliffene, nicht lackirte, an Glasstielen befestigte Platten von Zink und Kupfer an einander, hebt sie ohne Reibung von einander ab und bringt die Zinkplatte an die lackirte Zinkplatte des Condensators, und die Kupferplatte an die lackirte Kupferplatte desselben. Seine Goldblättchen divergiren stärker als vorher, wenn man nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens die obere von den beiden Condensatorplatten abhebt. Wenn man dagegen zwei Platten oder Stäbe von Zink und Kupfer an den einen Enden durch Schrauben oder Löthung an einander befestigt und mit den anderen Enden die entsprechenden Condensatorplatten berührt und die obere von diesen abhebt, so geben die Goldblättchen einen sehr viel schwächeren Ausschlag als in allen vorigen Fällen. Von den bei der Berührung der beiden Metalle auftretenden Elektricitäten bindet sich nämlich der grösste Theil an den Contactstellen derselben und lässt sich erst bei ihrer Trennung von einander elektroskopisch nachweisen, und nur ein kleiner Rest von Elektricität (der bei dem letzten Versuche allein wahrgenommen wird) verbreitet sich nach den Gesetzen der Elektrostatik frei über die Oberfläche der Metalle.

Alle Metalle lassen sich in eine Reihe, die Volta'sche oder elektromotorische Spannungsreihe ordnen, in welcher jedes Metall, mit irgend einem der folgenden berührt, +elektrisch wird. Unter den vielen von verschiedenen Beobachtern aufgestellten Spannungsreihen führen wir z. B. die folgende von Volta an: + Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, C, MnO_2. Durch Vergleichung der verschiedenen Divergenzen an einem Strohhalmelektrometer fand Volta ferner, dass für drei beliebige Metalle A, B, C die elektromotorische Erregung von A und B und von B und C zusammen gerade gleich der von A und C, dass also die elektromotorische Erregung zwischen irgend zwei Metallen gleich der Summe der elektromotorischen Erregungen in einer Reihe von Metallen ist, deren Endglieder sie bilden. Dieses Spannungsgesetz ist durch zahlreiche Versuche bestätigt worden. Genauere quantitative Bestimmungen der elektromotorischen Erregungen sind von Kohlrausch, Gerland und Hankel ausgeführt. Die folgende Tabelle enthält die von ihnen gefundenen Werthe, indem die Grösse der elektromotorischen Erregung zwischen (+ elektrischem) Zink und (— elektrischem) Kupfer gleich 100 gesetzt ist. Der Werth für je zwei andere Metalle ist also gleich der Differenz der neben ihnen stehenden Zahlen.

Metall	Kohlrausch	Gerland	Hankel			
		Blank	Gefeilt	Geputzt	Nach 1 bis 2 Tagen	Nach über 2 Monaten
Aluminium, Al .	—	—	209	225—200	—	140
Zink, Zn	200	200	192	200	—	—
Cadmium, Cd . .	—	—	175	181	164	139
Blei, Pb	—	—	151	156	—	—
Zinn, Sn	—	—	145	149	—	—
Antimon, Sb . .	—	—	131	131	—	113
Wismuth, Bi . .	—	—	118	130	116	106
Neusilber	—	—	—	125	—	105
Messing	—	—	—	122	110	—
Quecksilber, Hg .	—	—	—	119	60	—
Eisen, Fe	—	—	—	116	—	92
Stahl	—	—	—	116—108	—	93
Gusseisen	—	—	—	116—108	—	96
Kupfer, Cu . . .	100	100	—	100	—	—
Gold, Au	85	85,0—87,3	—	90	—	—
Palladium, Pd . .	—	—	—	85	—	—
Silber, Ag	91	91,3	—	82	—	82
Koks	—	—	—	78	—	—
Platin, Pt	77	—	—	77	—	—

Auch bei der Berührung eines Metalles und einer Flüssigkeit findet eine elektromotorische Erregung statt, die sich jedoch noch mit viel geringerer

Genauigkeit als die zwischen zwei Metallen bestimmen lässt. Da nämlich bei der Trennung der beiden Körper nach ihrer Berührung das Metall von der Flüssigkeit benetzt bleibt, so konnte bei den meisten Versuchen nur die frei über die Oberfläche vertheilte Elektricitätsmenge elektroskopisch nachgewiesen werden. Ferner brachte oft die ableitende Berührung des Metalles oder der Flüssigkeit mit dem stets etwas feuchten Finger fremde elektromotorische Erregungen hinzu, deren Einfluss sich schwer berechnen lässt. — Zahlreiche Untersuchungen von Becquerel, Pfaff, Péclet, Buff u. A. haben gezeigt, dass die elektromotorische Erregung zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit nicht wie die zwischen zwei Metallen allgemeinen Gesetzen unterworfen ist. Im ganzen ist die positive Erregung der Flüssigkeiten durch die Metalle vorherrschend (in Berührung mit Braunstein hingegen hat Péclet alle Flüssigkeiten bis auf Schwefelkaliumlösung — elektrisch gefunden), und es besteht für jede Flüssigkeit eine eigene Anordnung der Metalle. Die genauesten Messungen hat auch hier Hankel ausgeführt, dessen Resultate im Folgenden zusammengestellt sind. Aus ihnen ist ersichtlich, wie sehr wiederum die Oberflächenbeschaffenheit der Metalle und die Dauer der elektromotorischen Erregung die Grösse derselben beeinflussen, welche bei den meisten früheren Bestimmungen verhältnissmässig nur geringe Berücksichtigung erfahren haben.

Spannung des Wassers (Zn | Cu) = 1.

	Beim ersten Eintauchen	Nach längerer Zeit (10 bis 30 Min.)	An der Luft aufbewahrt
Kupfer	+ 0,09 (— 0,06)	— 0,08	< 0,09 allm. bis — 0,08
Platin	+ 0,14 (— 0,10)	— 0,16	unverändert
Silber	+ 0,08	— 0,07	?
Gold	+ 0,10 (+ 0,07)	— 0,16	— 0,19
Palladium	+ 0,03 bis 0,07 (— 0,01)	— 0,23	— 0,09
Neusilber	+ 0,08	— 0,21	— 0,11 (allm. bis — 0,24)
Messing	+ 0,08	— 0,28	— 1,16 (allm. bis — 0,26 sinkend)
Eisen	+ 0,09	+ 0,27	— 0,10 (allm. bis + 0,15)
Stahl	+ 0,06 bis 0,09	+ 0,02 bis + 0,08	—
Wismuth	— 0,03 (— 0,14)	— 0,20	— 0,18 allm. bis — 0,21
Antimon	+ 0,03	— 0,06	— 0,01 bis — 0,04
Zinn (polirt)	+ 0,04 (— 0,02)	— 0,15	— 0,09 bis — 0,22
„ (gefeilt)	— 0,30	— 0,10	—
Blei	— 0,06	— 0,08	— 0,15 bis — 0,19
Cadmium	— 0,16 (— 0,22)	— 0,27	— 0,20
Zink (polirt)	— 0,16 (— 0,28)	— 0,26 bis — 0,20 (— 0,10)	— 0,32 bis — 0,23
Amalg. Zink	— 0,06	— 0,23 bis — 0,18	—
Aluminium	(— 0,25)	(— 0,74)	(— 0,65 bis — 0,74)
Gaskohle[1]	— 0,24	— 0,16	— 0,20 allm. — 0,05
Quecksilber[2]	— 0,06	— 0,30	—

[1]) Aehnlich Graphit. — [2]) Durch Einfliessen eines dünnen Strahles in Wasser erhalten. Die Zahlen der Tabelle beziehen sich auf das Verhalten der polirten, die eingeklammerten Zahlen auf das der frisch gefeilten Metalle, wo dasselbe von dem der polirten Metalle abweicht.

Die Summe der Erregungen zwischen Zink und Wasser und zwischen Wasser und Kupfer ist also keineswegs gleich der Erregung zwischen Zink und Kupfer. Dasselbe gilt für die anderen Flüssigkeiten. Wegen dieses entgegengesetzten Verhaltens theilt man die Elektricitätsleiter in zwei Klassen: in die Leiter erster Klasse, welche dem Gesetze der Spannungsreihe folgen, und zu denen ausser den Metallen einige stark negative Superoxyde, z. B. Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd und einzelne Schwefelverbindungen, z. B. Bleiglanz, Schwefelkies etc. gehören; und in die

Leiter zweiter Klasse, welche der Spannungsreihe nicht angehören, zu welchen die Flüssigkeiten, Wasser, verdünnte Säuren, Salzlösungen, auch geschmolzene Salze zu zählen sind.

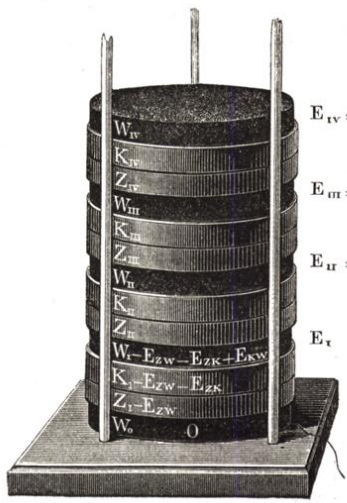
Die Elektricitätsmengen, welche in jedem von zwei sich berührenden Körpern, A und B, erregt werden, sind in allen Fällen gleich gross und von verschiedenem Vorzeichen: $+ E$ und $- E$. Ihre Differenz dient als Maass für die zwischen A und B wirkende Scheidungskraft: E_{AB} oder $A \mid B$ oder die elektromotorische Kraft des Leiterpaares AB, und diese Grösse wird als positiv oder negativ bezeichnet, je nachdem der zuerst genannte Leiter (A) durch ihre Berührung $+$ oder $-$ elektrisch wird, so dass $E_{AB} = - E_{BA} = - B \mid A$ ist. Nach den Gesetzen der Elektrostatik vertheilen sich die Elektricitäten auf den Oberflächen der Leiter. Die auf der Einheit der Oberflächen an bestimmten Punkten angehäuften Elektricitätsmengen nennt man die Dichtigkeit der Elektricitäten daselbst oder die freie Spannung der Oberflächen. Legt man zwei gleich gestaltete Platten A und B auf einander, so müssen die freien Spannungen V_A und V_B an zwei gleich gelegenen Punkten a und b derselben einander gleich und entgegengesetzt, also $V_B = - V_A$, die Spannungsdifferenz also $= 2 V_A$ sein. Wird den Platten hierbei von aussen eine bestimmte Elektricitätsmenge zugeführt, so ändert sich durch dieselbe die Spannung in a und b um die gleiche Grösse V, so dass die Differenz der Spannungen $E_{AB} = (V_A + V) - (V_B + V) = 2 V_A$, also in allen Fällen constant bleibt. Ist $V = - V_A$, und also a unelektrisch, was auch durch Ableitung zur Erde erzielt werden kann, so wird die Spannung in b gleich $V_B - V_A = - 2 V_A$; sie erhält also den doppelten Werth wie vorher.

Legt man ferner auf B eine Platte von einer dritten Substanz C, deren Berührung mit den Substanzen A und B die elektromotorischen Kräfte $A \mid C = E_{AC}$ und $B \mid C = E_{BC}$ erregt, so ist, wenn die Platte A zur Erde abgeleitet wird, nach dem Vorhergehenden die freie Spannung der Oberfläche von C: $= - E_{BC} - E_{AB}$; und wenn man auf C eine zweite Platte A legt, so besitzt deren Oberfläche die freie Spannung:

$$V = - E_{CA} - E_{BC} - E_{AB} = E_{AC} - E_{AB} - E_{BC}.$$

Gehören A, B, C alle drei der Spannungsreihe an, so ist: $E_{AB} + E_{BC} = E_{AC}$, also $V = 0$. Dasselbe findet nicht mehr statt, wenn eine oder mehrere der betrachteten Substanzen Elektricitätsleiter zweiter Klasse sind. Man erhält also in der beschriebenen Weise, z. B. bei Anwendung zweier Metalle und eines Elektricitätsleiters zweiter Klasse an der freien Oberfläche der obersten Platte eine nachweisbare Elektricitätsmenge, die sich vervielfachen lässt, wenn man auf die erste abgeleitete Platte A nicht nur eine, sondern eine grössere Anzahl Gruppen der auf einander gelegten Platten B, C, A über einander schichtet. So construirte Volta zuerst die nach ihm benannte Volta'sche Säule, welche heute gewöhnlich in folgender Weise aufgebaut wird. Man legt zwischen drei verticale Glasstäbe, welche auf einem Brett aufgestellt sind, eine mit Wasser befeuchtete Tuchscheibe W_0, auf diese eine Zinkplatte Z_I, darauf eine Kupferplatte K_I, dann wieder eine Tuchscheibe W_I, eine Zinkplatte Z_{II}, eine Kupferplatte K_{II} u. s. f. — Auch hier lässt sich auf die oben erwähnte Art nachweisen, dass die freien Spannungen an correspondirenden Punkten der Endplatten einer isolirten Säule gleich und entgegengesetzt sind, dass bei Ableitung der einen Endplatte, indem man sie etwa durch einen feuchten Faden mit dem Erdboden verbindet, die Spannung der anderen auf das Doppelte steigt, also die Spannungsdifferenz stets constant bleibt, und letztere der Zahl der einzelnen Gruppen Wasser, Zink, Kupfer proportional ist. Da hier jedesmal die

Fig. 37.



negative Erregung des Zinks Z_n durch das Wasser W_{n-1}, und des Kupfers K_n durch das Zink Z_n grösser ist als die positive Erregung des Wassers W_n durch das Kupfer K_n, so sind die Ladungen E_{I}, E_{II} ... E_n stets negativ.

Die in den Enden einer isolirten Volta'schen Säule aufgehäuften Elektricitätsmengen haben alle Eigenschaften der durch Reibung oder andere mechanische Mittel hervorgerufenen statischen Elektricität. Sie lassen sich daher auch durch zwischengeschaltete Leiter, etwa durch Verbindung mittelst eines Kupferdrahtes mit einander vereinigen. Hierdurch sinkt die Spannung der Elektricitäten an allen Stellen der Säule auf Null. Durch die elektromotorische Kraft ihrer Elemente wird jedoch die ursprüngliche Spannungsdifferenz sofort wieder hergestellt, ihre Enden sodann durch den Kupferdraht von neuem entladen, worauf der Vorgang unmittelbar sich wiederholt. Durch den Kupferdraht fliesst daher in jedem Augenblick ein Strom von zwei entgegengesetzten Elektricitätsmengen, der ein galvanischer Strom genannt wird. Zur Erzeugung eines galvanischen Stromes sind nach dem Vorhergehenden mindestens zwei Metalle und eine Flüssigkeit, ein galvanisches Element oder eine galvanische Kette nothwendig. In einem galvanischen Elemente z. B. aus Zink, Wasser, Kupfer, in welchem der positive Strom von dem Zink durch das Wasser zum Kupfer und von diesem durch den Leitungsdraht zum Zink zurückfliesst, bezeichnet man das Zink als das elektropositive, das Kupfer als das elektronegative Metall, das mit dem Leitungsdrahte verbundene Ende des Kupfers als den positiven Pol, des Zinks als den negativen Pol, und entsprechend bei anderen Combinationen oder bei Aufbau einer Reihe von Elementen, wie in der Volta'schen Säule, zu einer galvanischen Batterie oder galvanischen Säule.

Werden die beiden Pole einer galvanischen Kette oder Säule durch einen Leitungsdraht verbunden, so sind die durch die elektromotorische Kraft stets constant erhaltenen freien Spannungen an den Enden desselben gleich und entgegengesetzt, und nehmen deshalb von da nach dem Mittelpunkte hin ab, wo sie zu Null werden. Diese Abnahme geschieht gleichförmig, wenn der Leitungsdraht an allen Stellen den gleichen Querschnitt besitzt. Werden hingegen die beiden Pole durch einen Draht von variablem Querschnitt oder durch verschiedenartige Drähte verbunden, so nimmt die freie Spannung an denjenigen Stellen der Leitung am schnellsten ab, die dem Durchgange der Elektricitäten den grössten Widerstand entgegensetzen. Die Differenz der freien Spannungen an je zwei um die Längeneinheit entfernten Punkten eines einzelnen Leiters von der Länge l, dem Querschnitt q und der specifischen Leitungsfähigkeit k, oder das Gefälle an dieser Stelle ist daher überall dem Widerstande des Leiters: $w = \frac{l}{qk}$ direct proportional.

Je grösser die Spannungsdifferenz an den Polen der Kette oder Säule ist, desto schneller erfolgt die Abnahme der Spannung in den sie verbindenden Leitern. Das Gefälle ist daher in verschiedenen Schliessungskreisen proportional der Summe aller elektromotorischen Kräfte.

Durchläuft der galvanische Strom einen einzigen ungetheilten Weg, so fliessen durch jeden Querschnitt seiner Leitung in gleichen Zeiten gleiche Elektricitätsmengen, und die in der Zeiteinheit durchgeführten Elektricitäten geben die Stärke oder die Intensität des Stromes J an. Aus den vorigen Betrachtungen ergiebt sich für dieselbe das Gesetz, dass sie proportional der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional allen in der Schliessung vorhandenen Widerständen ist. Dasselbe ist von seinem Entdecker Ohm und später von Fechner u. A. durch zahlreiche Versuche geprüft und bestätigt worden. Bezeichnet man also die in der galvanischen Kette oder Säule enthaltenen Widerstände als den wesentlichen Widerstand, W, die in den in ihren Weg eingeschalteten Leitern vorhandenen als den unwesentlichen Widerstand, w des Stromes, so ergiebt das Ohm'sche Gesetz die Stromstärke desselben: $J = \frac{E}{W + w}$. Es folgt aus diesem Gesetze, dass, wenn man durch einen gegebenen Schliessungskreis vom Widerstande w mittelst einer bestimmten Anzahl Elemente von der elektromotorischen Kraft E, dem Widerstande W einen galvanischen Strom leitet, dieser die grösste Intensität besitzt bei derjenigen Anordnung der Elemente, bei welcher die Summe aller wesentlichen Widerstände gerade dem unwesentlichen w gleich ist.

Wird der Stromkreis einer galvanischen Säule nicht durch eine einfache Leitung gebildet, sondern tritt an einer Stelle eine Stromverzweigung ein, d. h. werden zwei Punkte der Schliessung gleichzeitig durch zwei oder mehrere von einander isolirte Leiter verbunden, so findet der Ausgleich der Spannungsdifferenzen in ihnen nach Maassgabe ihrer Widerstände statt. Bei einem ganz beliebig

verzweigten Schliessungskreise, in dessen verschiedenen Theilen verschiedene elektromotorische Kräfte wirken (in dem sich z. B. an mehreren Orten galvanische Säulen befinden), lässt sich die Stromstärke an jeder Stelle durch folgende beiden von Kirchhoff hergeleiteten Gesetze bestimmen: 1) Treffen in einem Punkte o verschiedene Elektricitätsleiter, $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ zusammen, in denen Ströme von verschiedenen Intensitäten $J_\alpha, J_\beta, J_\gamma \ldots$ nach o hinfliessen, so ist:

$$J_\alpha + J_\beta + J_\gamma + \cdots = 0.$$

2) Wirken in einem geschlossenen Kreise von Leitern $a, b, c \ldots$ an den Berührungsstellen je zweier die elektromotorischen Kräfte $E_{ab}, E_{bc} \ldots$, und bezeichnen w_a, w_b, $w_c \ldots$ resp. J_a, J_b, $J_c \ldots$ die Widerstände resp. die Intensitäten der durch sie fliessenden Ströme, so ist:

$$w_a J_a + w_b J_b + w_c J_c + \cdots = E_{ab} + E_{bc} + \cdots$$

Diese Gesetze finden vielfache Anwendung bei der Bestimmung der Widerstände in beliebigen Elektricitätsleitern und der elektromotorischen Kräfte der Elemente, welche durch Vergleichung mit bekannten Widerständen z. B. eines Rheochords oder Rheostates und mit bekannten elektromotorischen Kräften in einem z. B. durch eine Wheatstone'sche Brücke verzweigten Schliessungskreise vorgenommen werden.

Wie eine einmalige Entladung, so bewirkt auch ein dauernder Strom entgegengesetzter Elektricitäten in den Leitern, in denen sie sich ausgleichen, eine Erwärmung derselben. Die hierbei erzeugte Wärmemenge, W ist proportional dem Quadrate der Stromstärke und dem Widerstande, R jedes Leiters ($W = J^2 R$). Dieses Joule'sche Gesetz gilt für jeden einzelnen zum Schliessungskreis gehörigen Körper, sowohl für die Leiter erster Klasse, die Metalle, als auch für die zweiter Klasse, die Flüssigkeiten. Jedoch wird bei den letzteren oft ein Theil der nach demselben sich berechnenden Erwärmung zur Ueberführung in den gasförmigen Zustand verbraucht; andererseits werden in ihnen durch später zu erwähnende chemische Processe weitere, secundäre Wärmemengen entwickelt. Besondere Wärmeerscheinungen treten an den Berührungsstellen zweier heterogener Metalldrähte auf, vornehmlich bei solchen aus Wismuth und Antimon. Diese werden an der Berührungsstelle bei einiger Dicke stärker als in den übrigen Theilen erwärmt, wenn der positive Strom vom Wismuth durch die Berührungsstelle zum Antimon fliesst, bei entgegengesetzter Stromesrichtung erkältet, und zwar in beiden Fällen direct proportional der Intensität des Stromes.

Wird ein Leiter auf einer so kurzen Strecke unterbrochen, dass der Ausgleich der Elektricitäten durch die dazwischen liegende Luft stattfinden kann, so tritt auch hier, je nach der Spannungsdifferenz und Schnelligkeit der Zuleitung der Elektricitäten, eine momentane oder intermittirende oder eine continuirliche Lichterscheinung auf. Dieselbe äussert sich bei plötzlichem Oeffnen oder Schliessen des Stromes in einem einmaligen elektrischen Funken, doch ist besonders für den Schliessungsfunken eine grosse Stromstärke erforderlich. Stehen sich dauernd zwei feine Spitzen aus Metall oder vorzüglich aus Kohle nahe gegenüber, und werden ihre Enden durch eine galvanische Säule mit entgegengesetzten Elektricitäten von grosser Dichtigkeit geladen, so wird durch einen dauernden Lichtbogen zwischen ihnen die Schliessung des Stromkreises hergestellt. Die Spitzen verlieren dabei allmälig an Masse, indem sie theilweise durch die starke Erhitzung, wenn sie z. B. aus Kohle bestehen, verbrannt, theilweise aus einander gestäubt und in kleinen Theilchen, besonders in der positiven Stromesrichtung, mit fortgerissen werden; in der elektrischen Lampe muss daher ihre Entfernung durch ein Uhrwerk regulirt werden. Die Bildung des Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen wird erleichtert und seine Länge vergrössert, wenn man dieselben mit flüchtigen Substanzen, wie salpetersaures Strontian, salpetersaures Kupferoxyd, Kalihydrat, Zinkchlorid, Borsäure tränkt. Der Lichtbogen besteht aus einem blendend hellen Kern und einer ihn umschliessenden weniger leuchtenden Hülle, sein Spectrum erstreckt sich weit über das Violett hinaus, während seine Grenze am Roth dieselbe ist wie die des Sonnenspectrums.

Ein in den Schliessungskreis eingeschalteter menschlicher Körper erleidet durch den galvanischen Strom ebenfalls eine Erschütterung.

Ausserdem übt der galvanische Strom sogenannte elektrodynamische und magnetische Wirkungen aus, Bewegungserscheinungen, deren einfachste folgende sind: Befindet sich neben einem horizontal ausgespannten, von einem Strom durchflossenen Leitungsdraht A ein ihm parallel beweglicher, ebenfalls von einem Strome durchflossener Draht B, so wird B von A angezogen, wenn die Ströme in beiden die gleiche, abgestossen, wenn sie die entgegengesetzte Richtung besitzen. Befindet sich neben A eine horizontal bewegliche Magnetnadel, so wird der Nordpol derselben in derjenigen zu A senkrechten Richtung abgelenkt, die von dem in A

Liegenden, mit dem Strome Schwimmenden und nach der Magnetnadel Sehenden bezeichnet wird mit ausgestreckter Linken. Die Grösse der ablenkenden Kraft ist proportional der Stromstärke und der Länge des in gleicher Entfernung wirkenden Drahtes. Die Ablenkung einer Magnetnadel von der ihr durch den Erdmagnetismus oder die Aufhängung ertheilten Richtung durch einen in mehrfachen Windungen um sie herumgelegten Draht z. B. aus Kupfer giebt daher ein gutes Maass für die Intensität des den Draht durchfliessenden Stromes. Zur Ausführung dieser Messung dienen die Galvanometer, für sehr grosse Intensitäten die Sinusbussole und die Tangentenbussole, für sehr schwache das Wiedemann'sche Spiegelgalvanometer.

Zu den dynamischen und Wärmewirkungen, welche der galvanische Strom auf seinem Wege ausübt, ist eine bestimmte Arbeitsleistung erforderlich, die, da bei der Elektricitätserregung durch Berührung keine äussere Arbeit geleistet wird, durch Processe innerhalb der einzelnen Theile des Schliessungskreises geliefert werden muss. Dieselbe wird in der That in den chemischen Veränderungen wiedergefunden, welche alle Leiter zweiter Klasse in dem Stromkreise erleiden, und in der That muss man als Ursache des Stromes jene Veränderungen allein ansehen, obgleich der Metallcontact allein Elektricität erregen kann (vgl. die Theorie Wiedemann's Galv. Bd. I, §. 34). Eine grosse Zahl chemischer Verbindungen wird so zersetzt, dass ihr einer, „elektropositiver" Bestandtheil der Richtung des positiven Stromes, ihr anderer, „elektronegativer" Bestandtheil der des negativen Stromes folgt. Die Menge der dadurch an den Zuleitern abgeschiedenen Stoffe ist der Stromstärke proportional und dient daher auch zur Messung derselben in den Voltametern*). Im Element Zink, angesäuertes Wasser, Kupfer z. B. wird von der Flüssigkeit am Kupfer Wasserstoff, am Zink das mit Wasserstoff verbundene Säureradical durch Elektrolyse abgeschieden. Da das letztere nicht für sich bestehen kann, so wird es secundär (d. h. nicht direct oder primär durch Einwirkung des Stromes) in die freie Säure, die in der Lösung bleibt, und in Sauerstoff zersetzt, durch welchen das Zink oxydirt wird. Aus dem Princip der Erhaltung der Energie ergiebt sich und ist durch zahlreiche Versuche von Favre bestätigt worden, dass die Summe aller durch den Strom bewirkten Erwärmungen und des Wärmeäquivalentes der ganzen von ihm geleisteten Arbeit gleich ist der durch alle primären chemischen Wirkungen des Stromes erzeugten Wärmemenge. Hierdurch wird es leicht möglich, die primären chemischen Wirkungen des Stromes von den secundären zu trennen. Weiter folgt daraus, dass alle durch den Strom nicht zersetzbaren Leiter entweder Elektricitätsleiter erster Klasse oder vollständige Nichtleiter sein müssen, da man sonst ohne äquivalente chemische Vorgänge Wärme oder mechanische Arbeit durch den Strom erzeugen könnte.

Infolge der zahlreichen Anwendungen des galvanischen Stromes ist eine grosse Anzahl verschiedener Elemente und Säulen zur Erzeugung desselben construirt worden, von denen viele sich nur durch geringe Abänderungen von einander unterscheiden. Die Brauchbarkeit einer jeden galvanischen Säule, welche für verschiedene Zwecke ganz verschieden gross sein kann, hängt zunächst von ihrer elektromotorischen Kraft und ihrem inneren Widerstande ab, die zusammen bei einem bestimmten Schliessungskreise die Intensität des Stromes bedingen, ferner von der Constanz der Wirkung in kleineren Gebrauchszeiten und endlich von der möglichen Gesammtdauer ihrer Wirksamkeit, resp. den Abnutzungskosten. Wird der eine Pol einer Säule mit einem Condensator verbunden, so nimmt dieser eine gewisse Elektricitätsmenge im allgemeinen in einem um so längeren Zeitraum auf, je grösser der Widerstand des flüssigen Elektricitätsleiters ist. Daher bleiben in Säulen von besonders grossem inneren Widerstande die an den Polen aufgehäuften Elektricitätsmengen lange Zeit fast unverändert erhalten. Hierher gehören vornehmlich die sogenannten trocknen Säulen, welche man lange nur aus metallischen Leitern zusammengesetzt glaubte, die aber, wie es durch die Theorie erfordert wird und auch experimentell nachgewiesen ist, stets, so lange sie wirksam sind, wenigstens Spuren von Flüssigkeiten enthalten. Diese Säulen sind zuerst von Behrens, später aus grösserer Elementenzahl von Zamboni construirt worden. Die jetzt gebrauchten werden meistens aus mehreren Tausend etwa thalergrossen Scheiben von unächtem Goldpapier und unächtem Silberpapier, die mit ihren Papierseiten zusammengeleimt sind, in einer gefirnissten Glasröhre auf einander geschichtet und durch zwei auf die Enden derselben aufgekitteten Metallfassungen fest zusammengepresst. Dieselben haben in-

*) Des vorliegenden Zweckes wegen wird die Elektrochemie weiter unten besonders behandelt.

folge ihrer langen, sich auf Jahrzehnte belaufenden, unveränderten Wirksamkeit eine Anwendung zur Construction höchst empfindlicher Elektroskope gefunden, besonders in der Fechner-Bohnenberger'schen Form, bei welcher die Endplatten der trocknen Säule in zwei vergoldete, in einiger Entfernung von einander befestigte Metallplatten enden, zwischen denen ein Goldblatt schwebend aufgehängt ist.

Die erste galvanische Batterie, deren einzelne Elemente von zwei Metallen und einer Flüssigkeit gebildet werden, wird durch die Volta'sche Säule repräsentirt. Da jedoch der Aufbau einer solchen aus vielen Plattenpaaren umständlich ist und sehr bald die Spannungsdifferenz ihrer Pole durch Ablaufen der Flüssigkeit aus den Tuchscheiben beträchtlich vermindert wird, so hat man eine grosse Reihe anderer derartiger Batterien construirt, deren Abänderungen theils auf die grössere Bequemlichkeit des Gebrauchs, theils auf die Vermehrung ihrer Wirkung durch Verkleinerung des Widerstandes gerichtet sind. Als Prototyp der neueren Säulen ist die Volta'sche Tassensäule (*corona di tazze*) zu betrachten, bei welcher in eine Anzahl mit reinem oder saurem Wasser, Kochsalzlösung u. s. w. gefüllter Gläser je eine Zink- und eine Kupferplatte getaucht und die ungleichnamigen Platten der benachbarten Gläser oben mit einander verlöthet sind. Werden alle Metallplatten an einem hölzernen Rahmen befestigt und dieser mittelst starker Bänder an einer Walze aufgehängt, so kann man sie schnell und gleichzeitig in die Flüssigkeit hinablassen und wieder aus derselben herausheben. Der Widerstand der Säulen lässt sich noch sehr beträchtlich durch Annäherung der beiden in jede Flüssigkeit tauchenden Metallplatten verringern, am meisten, indem dieselben, durch zwischengelegte Tuchstreifen oder Holzstäbchen getrennt, um einen Holzcylinder in einer Spirale zusammen aufgewickelt werden. Diese Apparate sind, wo auch der unwesentliche Widerstand klein ist, also vornehmlich zum Glühen von etwas dickeren Drähten gut anwendbar, weshalb sie Calorimotoren oder Deflagratoren genannt werden. Um die Auflösung des überall als elektropositives Metall dienenden Zinks in den verdünnten Säuren zu vermeiden, wird dasselbe zweckmässig amalgamirt, wodurch sich gleichzeitig die elektromotorische Kraft der Elemente steigert.

Alle diese galvanischen Batterien, deren Wirkung zum Theil anfänglich eine recht kräftige ist, erfahren bald eine sehr erhebliche Aenderung, indem sich durch den galvanischen Strom der positiv elektrische Wasserstoff der flüssigen Leiter auf jedem elektronegativen Metall abscheidet und die der ursprünglichen elektromotorischen Kraft entgegenwirkende Kraft der Polarisation erzeugt, die die Intensität des Stromes wesentlich vermindert. Durch verschiedene Mittel, z. B. durch Anwendung oxydirender Flüssigkeiten, hat man sich den polarisirenden Wasserstoff zu vernichten bemüht. Besonders kräftige und einige Zeit constante Ströme liefern in dieser Art die Batterien, in denen Chromsäure als Erreger wirkt, vor allen die neue Bunsen'sche Chromsäurekette, deren Lösung für 40 Zellen aus 6.182 Kg gepulvertem doppeltchromsauren Kali, 6,282 Liter Schwefelsäurehydrat und 60,47 Liter Wasser zusammengesetzt ist, so dass bei der Reduction der Chromsäure und der Bildung von Chromalaun noch Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist. Die metallischen Erreger in diesen Elementen bestehen aus amalgamirtem Zink und Gaskohle als elektronegativem Leiter, die sich ähnlich wie in der Volta'schen Tassensäule in die Flüssigkeit senken und aus ihr herausheben lassen.

Auch bei den letztgenannten Batterien ist die Polarisation immer nur unvollständig vermieden, sie gehören, wie die früheren, zu den veränderlichen Säulen. Für längere Zeiten beinahe unveränderliche Batterien, die man daher mit dem Namen der constanten Säulen belegt hat, hat man durch Anwendung zweier verschiedener Flüssigkeiten erhalten, welche durch eine poröse Wand mit einander communiciren, und durch welche die sonst etwa erfolgende Abscheidung von polarisirenden Gasen an den in sie gesenkten Metallplatten verhindert wird. Die erste constante Säule ist von Daniell angegeben, die jetzt gewöhnlich in folgender Weise construirt wird: In ein mit concentrirter Kupfervitriollösung gefülltes Glas wird ein Cylinder von dünnem Kupferblech K (Fig. 38) gestellt. In denselben stellt man einen Cylinder von locker gebranntem Thon T und da hinein einen starken amalgamirten Zinkcylinder Z. Der Thonbecher wird mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$ — $^1/_5$) oder auch durch eine Zinkvitriollösung angefüllt. Ein an den Zinkcylinder jedes Elementes angelötheter, mit einem Schlitz m versehener Blechstreif kann durch Anziehen einer Schraube s mit dem an dem Kupfercylinder des nächsten Elementes befindlichen Blechstreif p fest verbunden werden. An der Grenzfläche der Lösungen jedes Elementes der Daniell'schen Kette wird einerseits Wasserstoff, andererseits SO_4 entwickelt, die sich zu Schwefelsäurehydrat vereinen, während an der Kupferplatte aus Kupfervitriol

Cu abgeschieden, von der Zinkplatte Zn durch SO_4 aus der Schwefelsäure zu Zinkvitriol gelöst wird. — Zur Vermeidung der Thonzellen, die bei längerem Ge-

Fig. 38.

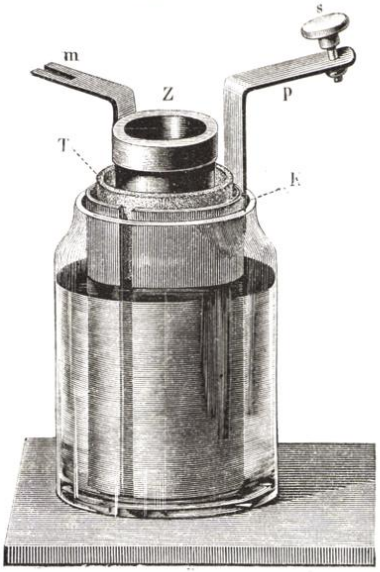
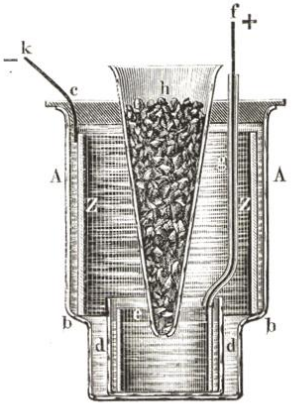


Fig. 39.



brauch oft mit einer dichten, eine metallische Verbindung zwischen dem Zink- und dem Kupfercylinder herstellenden Metallvegetation von Kupfer durchwachsen werden, sind in der von Meidinger angegebenen und von Houdin verbesserten Abänderung der Daniell'schen Kette, bei welcher die Wirkung ebenfalls sehr constant, der Widerstand aber bedeutend grösser ist, die beiden Flüssigkeiten durch ihr specif. Gewicht getrennt worden. Hier ist in den Boden des äusseren bei *b* sich verengenden Glases *A* ein kleineres, das Kupferblech *c* (Fig. 39) in Kupfervitriollösung enthaltendes *d* angekittet, in welches mit dem Hals nach unten ein mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllter Glaskolben *h* gesenkt wird. In dem äusseren Glase befindet sich etwas oberhalb des kleineren Glases, auf einer verengten Stelle des grösseren ruhend ein Zinkring *Z* in einer Lösung von Bittersalz, in welche die Kupfervitriollösung nur sehr langsam hinein diffundirt. Die chemischen Wirkungen des Stromes in der Meidinger'schen Kette sind denen der Daniell'schen ganz analog. — In der Grove'schen Kette besteht das elektronegative Metall aus einem in starker Salpetersäure befindlichen cylindrischen oder S-förmigen Platinblech, das in einen auf dem Thoncylinder aufliegenden Deckel von Porzellan oder Serpentin eingekittet und oben mit einem Kupferblech verlöthet ist. Der Thoncylinder steht in einem mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$ bis $^1/_5$) gefüllten Glase und ist in demselben von dem amalgamirten Zinkcylinder umgeben. Der am Platin freiwerdende Wasserstoff oxydirt sich zu Wasser, wozu hier zehnmal so viel Sauerstoff als bei einem gleichen Volumen concentrirter Kupfervitriollösung der Daniell'schen Kette vorhanden ist, und reducirt dadurch die Salpetersäure zu Untersalpetersäure oder Stickoxyd. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist etwa 1,8, der Widerstand 0,5 von derjenigen der Daniell'schen. — Fast ebenso wirksam und gegenwärtig zu wissenschaftlichen Untersuchungen besonders häufig angewandt ist die Bunsen'sche Kette, bei welcher das Platin durch einen viereckigen Stab von Koks (Gas-) Kohle ersetzt ist. Zuweilen umgiebt man auch den nun den Zinkcylinder enthaltenden Thoncylinder mit einem Cylinder von derartiger Kohle. Derselbe wird zum Entweichen des salpetrigsauren und Stickoxydgases mit schräg nach unten gehenden Löchern durchbohrt und am oberen Rande mit Wachs getränkt und zur Fortführung der Leitung oben mit einem einen Blechstreifen tragenden Kupferring umgeben.

Eine sehr constante Wirkung besitzen die sogenannten Grove'schen Gaselemente. In denselben tauchen in verdünnte Schwefelsäure zwei resp. mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllte Glasröhren, in welche oben zwei Platindrähte

eingeschmolzen sind, die platinirte Platinbleche tragen, welche bis in die Säure hineinragen. Die mit den Gasen beladenen Platinbleche wirken wie zwei verschiedene Metalle; das mit Wasserstoff beladene ist positiv. Verbindet man die oberen Platindrähte, so wird durch den entstehenden Strom Sauerstoff an dem mit Wasserstoff beladenen Blech und umgekehrt abgeschieden, wobei die Gase sich zu Wasser vereinen.

Wie Sauerstoff und Wasserstoff verhalten sich andere Gase, die man entsprechend ihrem Verhalten, wie die Metalle in eine Spannungsreihe ordnen kann: — Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, ätherische Oele, ölbildendes Gas, Aether, Alkohol, Schwefelgas, Phosphorgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff +.

Ohne Anwendung flüssiger Elektricitätsleiter erhält man einen galvanischen Strom, wenn man zwei heterogene Metalle an zwei verschiedenen Stellen mit einander in metallische Berührung bringt und die eine von diesen Contactstellen erwärmt, die andere erkältet. Diese von Seebeck im Jahre 1823 entdeckten Ströme werden mit dem Namen der thermoelektrischen Ströme oder Thermoströme bezeichnet, und die sie erregende Kraft als thermoelektromotorische Kraft. Schraubt man z. B. die beiden Enden eines Wismuthstabes an die eines Bügels von Kupferblech und taucht die eine Berührungsstelle in heisses Wasser, die andere in Eis, so fliesst der positive Strom durch die erstere vom Wismuth zum Kupfer, durch die letztere vom Kupfer zum Wismuth. Man sagt dann, es ist Kupfer thermoelektrisch positiv gegen Wismuth. Schaltet man zwischen zwei Metallen an einer Stelle ein drittes Metall ein und erwärmt beide Contactstellen ebenso stark, wie vorher die der ersten beiden Metalle, so ist die thermoelektromotorische Kraft dieselbe, wie vorher. Dasselbe gilt bei Einfügung mehrerer Metalle. Man kann also ohne Aenderung der Wirkung die Contactstelle der Metalle mit einander verlöthen.

Nach Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft verschiedener Metalle bei gleichen Temperaturdifferenzen ihrer Löthstellen kann man sie in eine thermoelektrische Reihe ordnen, welche mit den negativsten Körpern beginnt. Sie ist z. B. nach Hankel: — Natrium, Kalium, Wismuth, Neusilber, Nickel, Kobalt, Palladium, Quecksilber, Platin, Gold, Messing, Kupfer, Zinn, Aluminium, Blei, Kupferdraht, Zink, Silber, Cadmium, Eisen, Antimon +. Geringe Aenderungen der Härte ändern die Stellung der Metalle in diesen Reihen. Die Legirungen stehen nicht immer zwischen den Metallen, aus welchen sie zusammengesetzt sind; z. B. sind Messing und Neusilber negativer als ihre Bestandtheile. — Diejenigen Metalle, welche die stärksten Thermoströme geben, liefern, wenn durch ihre Löthstelle ein Strom geleitet wird, der dem durch Erwärmen derselben hervorgerufenen gleich gerichtet ist, die stärkste Erkältung ihrer Löthstelle. Die durch Erwärmung oder Erkältung der Löthstelle zweier Metalle bewirkte Erzeugung eines Thermostromes bildet daher die Umkehrung zu dem Phänomen der Erwärmung und Erkältung der Löthstelle. Die letztere kann also auch zur Erzeugung eines Thermostromes angewandt und durch die Intensität desselben gemessen werden, wie es im Peltier'schen Kreuz geschieht. — Auch durch die Berührung zweier verschieden warmer, gleichartiger oder verschiedenartiger Metalle wird ein Thermostrom erregt, der bald von dem erhitzten zum kalten Metalle, bald umgekehrt fliesst. Diese hängen nicht von der Structur der Metalle, sehr wesentlich aber von den an denselben haftenden Oberflächenschichten ab, die sich bei ihrem Erhitzen ändern.

Für geringe Erwärmungen einer Löthstelle zweier Metalle bei gewöhnlicher Temperatur ist die Intensität des Thermostromes bei gleichem Widerstande der Temperaturdifferenz der entgegengesetzten Löthstellen einfach proportional. Für manche Metallcombinationen, z. B. Eisen-Palladium, gilt dieses Gesetz innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen, dagegen kann in Folge der Structuränderungen bei anderen Metallcombinationen sogar eine Umkehrung der Stromesrichtung bei höherer Temperatur eintreten, z. B. bei Eisen-Kupfer.

Ein Paar an einer Stelle zusammengelötheter Metallstäbchen oder ein Thermoelement wird in verschiedenen Formen und Dimensionen hergestellt und häufig zur Bestimmung der Temperatur von Körpern an Stellen angewandt, wo, wie an ihrer Oberfläche, ein Thermometer nicht gut anwendbar ist. Besonders eignen sich die Thermoströme auch zur Messung strahlender Wärme, doch müssen hier zur Vermehrung ihrer Intensität mehrere Elemente zu einer sogenannten Thermosäule vereinigt werden. Z. B. sind bei den von Nobili construirten verschiedene Reihen abwechselnder Wismuth- und Antimonstäbchen von etwa 3 cm Länge, 1 bis 2 mm Dicke so an den Enden verlöthet, dass ein Thermo-

strom bei Erwärmung der einen Seite durch alle Löthstellen derselben in der gleichen Richtung geht.

Auch zwischen Metallen und flüssigen oder geschmolzenen Leitern sowie zwischen Metallen und Gasen finden thermoelektrische Erregungen statt, die jedoch wegen der beim Erwärmen gleichzeitig auftretenden Aenderung der chemischen Beziehungen zwischen denselben schwer zu messen sind. Es sind daher für sie noch keine allgemeineren Gesetze gefunden worden.

Auch aus der Ferne kann in einem beliebigen Körper ein galvanischer Strom erregt werden. Man bezeichnet diese im Jahre 1831 von Faraday entdeckte Erregung mit dem Namen Induction.

I. Voltainduction. Befindet sich in der Nähe eines von einem Strom durchflossenen Leitungsdrahtes *A* ein zweiter elektrischer Leitungsdraht *B*, dessen beide Enden mit denen eines Galvanometers verbunden sind, so zeigt, wenn die Säule plötzlich geöffnet wird, das Galvanometer einen durch *B* fliessenden, dem durch *A* gleich gerichteten, wenn die Säule wieder schnell geschlossen wird, einen durch *B* fliessenden, dem durch *A* entgegengesetzt gerichteten momentanen Strom an. Dasselbe findet statt, wenn man nur die Stromstärke der Säule verkleinert oder vergrössert, z. B. indem man in ihren Stromkreis einen Leiter von bestimmtem Widerstande einschaltet oder aus demselben wegnimmt, und je grösser diese Aenderung der Intensität des Stromes in *A* in der gleichen Zeit ist, desto grösser wird die Intensität des dadurch in *B* inducirten Stromes. Wird ferner der Draht *B* schnell von dem Drahte *A* entfernt oder demselben genähert, so wird in ihm ebenfalls ein im ersten Falle dem durch *A* fliessenden gleich, im zweiten Falle entgegengesetzt gerichteter Strom inducirt, der mit der Aenderung der Entfernung beider Drähte zugleich verschwindet.

Wird der Leitungsdraht *B* selbst schon von einem Strom durchflossen, und werden in ihm von einem oder gleichzeitig von mehreren Elektricitätsleitern Ströme inducirt, so addiren oder subtrahiren sich die Intensitäten derselben, je nach ihrer Richtung, zu einander und zu der bereits vorhandenen Intensität. Dabei ist es gleichgültig, ob die Ströme der einzelnen inducirenden Leiter, sowie des Drahtes *B* von verschiedenen oder von der gleichen Elektricitätsquelle herrühren. Schaltet man daher z. B. in den Stromkreis einer galvanischen Kette eine aus einer Anzahl Windungen gebildete Drahtspirale oder Drahtrolle ein, so werden in jeder Windung derselben von allen übrigen Windungen bei jedem Schliessen und Oeffnen des Hauptstromes momentane Nebenströme oder Extraströme inducirt, die beim Schliessen die entgegengesetzte, beim Oeffnen die gleiche Richtung wie der Hauptstrom besitzen. Die Intensität eines eine Drahtspirale durchfliessenden schnell geschlossenen Stromes wird daher in den ersten Augenblicken durch den Schliessungsextrastrom ein wenig vermindert und erreicht ihren endlichen Maximalwerth erst nach dem völligen Verschwinden desselben, das gerade wegen des fortdauernden Ansteigens des inducirenden Stromes nicht momentan eintritt. Dagegen wird im Augenblick des Oeffnens der Hauptstrom durch den Oeffnungsextrastrom verstärkt, welcher bei schnellem Oeffnen mit dem inducirenden Strome zugleich verschwinden muss. — Wird der zum Stromkreis der Kette gehörigen Drahtspirale oder Drahtrolle *A* eine zweite ähnliche Drahtspirale oder Drahtrolle *B*, deren Enden etwa mittelst eines Galvanometers mit einander verbunden sind, genähert oder von derselben entfernt, oder wird der Strom in *A* schnell geschlossen oder geöffnet, so werden in jeder Windung von *B* durch jede Windung von *A* den inducirenden entgegengesetzt oder gleich gerichtete Ströme erregt, deren Intensitäten sich sämmtlich zu einander addiren. *A* bezeichnet man hierbei als die primäre oder inducirende Spirale oder die Hauptrolle, *B* als die inducirte oder Inductionsspirale oder auch als die Nebenrolle. Auch der Inductionsstrom erregt in der Inductionsspirale Extraströme, welche sowohl sein Anwachsen als auch sein Abnehmen verzögern. Ferner werden von dem Inductionsstrom rückwärts in der inducirenden Spirale *A* Ströme inducirt, welche erst die eine, dann die andere Richtung haben. Durch diese wird das Ansteigen des inducirenden Stromes in den ersten Augenblicken beschleunigt, sodann verzögert, dagegen das Verschwinden desselben nur beschleunigt, da bei schnellem Oeffnen der rückwärts in *A* inducirte Strom bald keine geschlossene Bahn in *A* mehr vorfindet. Alle diese in *A* und *B* erregten Extraströme lassen zwar die Gesammtintensität des in jedem Falle von *A* in *B* inducirten Stromes ungeändert, doch wirken sie zusammen dahin, dass der durch Oeffnen erhaltene Inductionsstrom bedeutend schneller verläuft als der beim Schliessen des inducirenden Stromes.

II. Magnetoinduction. Wie sich nach Ampère's Theorie des Magnetismus eine Drahtrolle in ihren Fernewirkungen überhaupt durch einen Magneten

ersetzen lässt*), so kann auch ein Magnet in einem benachbarten geschlossenen Leiterkreise einen Strom erregen. Wenn also in der Nähe eines geschlossenen Leitungsdrahtes oder einer Inductionsspirale B der Magnetismus eines Magnetes plötzlich vernichtet resp. wieder hervorgerufen, oder nur geschwächt resp. verstärkt wird, wenn ferner B von dem Magneten A schnell entfernt resp. ihm wieder genähert wird, so inducirt derselbe in B jedesmal einen Strom, dessen Richtung nach den Gesetzen der Voltainduction sich aus der Richtung der um den Magnet circulirenden Molekularströme bestimmen lässt. Z. B. kann daher in einem geschlossenen Leiter durch Bewegung auch durch den Erdmagnetismus ein Strom inducirt werden. Ist A ein Elektromagnet, der durch das Schliessen und Oeffnen des Stromes in einer ihn umgebenden Drahtspirale magnetisirt und entmagnetisirt wird, so werden gleichzeitig in der Masse von A Inductionsströme entstehen, welche ebenso wie die Extraströme der Drahtspirale das Ansteigen und das Verschwinden des Magnetismus verzögern. Durch dieselben wird daher auch die Zeitdauer der in beiden Fällen in B erregten Inductionsströme verlängert.

Die elektromotorische Kraft des auf irgend eine Weise in der Drahtspirale B erregten Inductionsstromes ist proportional der Anzahl ihrer Windungen, aber unabhängig von der Dicke und der Natur des Drahtes. Bei der Voltainduction ist dieselbe auch von der Dicke und der Natur des Drahtes der inducirenden Spirale A unabhängig und der Anzahl von deren Windungen sowie der Intensität des inducirenden Stromes direct proportional, bei der Magnetoinduction proportional dem magnetischen Momente des inducirenden Magnetes. Die auf beide Weisen erhaltenen Inductionsströme, der durch Aenderung der Stromstärke resp. des Magnetismus von A und der durch Aenderung der relativen Entfernung von A und B erzeugte lassen sich auf einander zurückführen. Wird nämlich der Leiter B aus so grosser Entfernung, dass der Leiter A auf ihn keine Einwirkung ausüben kann, demselben bis auf eine kleine Entfernung genähert, so entsteht in ihm ein Inductionsstrom von gleicher Intensität, wie wenn er in letzterer Lage verharrte, und nun der Strom in A geöffnet und geschlossen würde. Die Intensität des durch Bewegung im Leiter B inducirten Stromes ist seiner Geschwindigkeit in jedem Momente proportional und hat für den Fall der Voltainduction und für den Fall der Magnetoinduction dieselben Werthe, wenn die elektrodynamischen und die elektromagnetischen Drehungsmomente gleich sind, welche durch die vom Strom durchflossene feststehende Rolle und durch den feststehenden Magnet A auf den von einem Strom von constanter Intensität durchflossenen beweglichen Leiter B ausgeübt werden. Allgemein besitzt nach dem Gesetz von Lenz der Strom, welcher durch einen von einem Strom durchflossenen Leiter oder einem Magneten A in einem Leiter B durch Aenderung ihrer relativen Entfernung inducirt wird, die gleiche Intensität und die entgegengesetzte Richtung, wie derjenige, welcher in B fliessend, die gleiche Bewegung hervorbringen würde. Mit Zugrundelegung dieses Gesetzes hat F. E. Neumann auf streng mathematischem Wege eine allgemeine Theorie der Induction entwickelt, deren Resultate die obigen erweitern und die Induction für jeden speciellen Fall berechnen lassen. Weitere, auf theoretischen Betrachtungen beruhende Gesetze der Induction, sowie der Elektrodynamik sind namentlich von W. Weber aufgestellt. Es ist hier nicht der Ort, auf die einzelnen Erscheinungen der Induction, z. B. die sogenannte unipolare Induction, den Rotationsmagnetismus, die durch Inductionsströme in Metallmassen verursachte Dämpfung der Schwingungen von Magnetnadeln u. s. f. einzugehen. Wir erwähnen nur noch die zur Erregung elektrischer Ströme construirten Inductionsapparate.

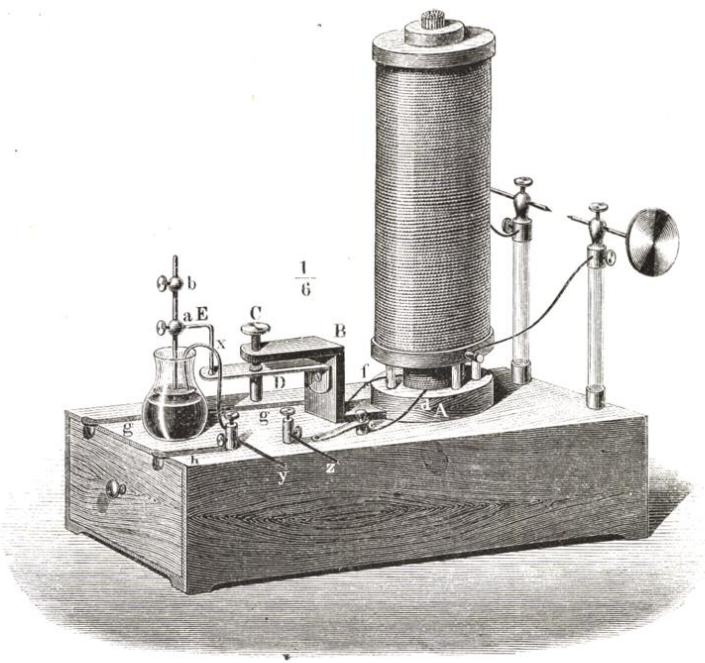
Dieselben zerfallen in zwei Klassen, die magnetoelektrischen und die elektromagnetischen. Bei den Apparaten der ersten Klasse oder den Magnetelektrisirmaschinen, z. B. von Pixii, Ritchie, Saxton, Clarke, Petrina, v. Ettingshausen, Stöhrer, wird vor einem hufeisenförmigen Stahl- oder Elektromagneten ein mit Drahtspiralen umwickelter hufeisenförmiger Anker von weichem Eisen durch eine mechanische Kraft in Rotation versetzt; dabei erhalten die Drahtspiralen erstens direct von dem ruhenden Magneten inducirte Ströme, die jedoch wegen der Entfernung nur schwach sind, zweitens von dem Anker inducirte, deren elektromotorische Kraft in jedem Augenblick der Aenderung des Magnetismus des Ankers bei der Rotation proportional ist. Die Rotationsaxe des Ankers ist entweder wie bei der Saxton'schen Maschine den Schenkeln des ruhenden Magnetes parallel, so dass die Schenkel des Ankers in einer gegen die Ebene der Schenkel des Magnetes senkrechten Ebene bei seinen Polen vorbeigehen

*) Vergl. das Capitel Magnetismus.

und der Magnetismus des Ankers also von seinem Maximalwerthe sehr schnell abnimmt, oder, wie bei den Maschinen v. Ettingshausen's, Clarke's etc. gegen die Ebene der Schenkel des ruhenden Magnetes senkrecht, so dass der Magnetismus der Anker auf ihrem ganzen Wege über der Fläche derselben nur langsam wechselt und nur in den Momenten bedeutendere Wirkungen äussert, in denen die beiden Halbanker von einem Schenkel zum anderen übergehen. Da während jeder Umdrehung die beiden Halbanker ihre Pole, also auch die Ströme der beiden Inductionsspiralen ihre Richtung vertauschen, so muss, wenn man nur die Ströme der einen Richtung für einen bestimmten Schliessungskreis verwenden will, zwischen diesen und die Enden der beiden Spiralen ein Stromwender oder Commutator eingeschaltet werden. Durch Vervielfältigung der Zahl der Magnete und der vor ihren Polen rotirenden, mit Drahtspiralen bedeckten Anker kann man die elektromotorische Kraft des inducirten Stromes wesentlich vermehren, so z. B. bei der Magnetelektrisirmaschine von Stöhrer. Bei der Maschine von Gramme sind eine Anzahl Spiralen auf einen Eisenring geschoben, der zwischen den Polen eines Stahlmagnetes rotirt. Durch einen Commutator, der die Ströme nach aussen gleich richtet, werden fortschreitend stets nur diejenigen Spiralen in den äusseren Stromkreis eingeschaltet, in denen gerade die Induction am stärksten ist. Dabei wird nach einander immer nur eine Spirale des Systems aus demselben entfernt und nur eine neue eingefügt. Man erhält dadurch ununterbrochene, auch für die Galvanoplastik u. s. f. verwendbare Ströme. Sehr vortheilhaft ist das von Siemens, Wheatstone, Ladd u. A. angewandte Princip, nach welchem man vor einem Elektromagnet aus Gusseisen oder einem permanenten Magnet aus angelassenem Stahl einen Anker mit Drahtspirale rotiren lässt, die in letzterer erzeugten Inductionsströme durch einen Commutator gleich richtet und dieselben in einer solchen Richtung um den Elektromagnet selbst leitet, dass dadurch seine Polarität, also auch seine inducirende Wirkung allmälig bis zu einem Maximum gesteigert wird.

Die Apparate der zweiten Klasse oder die elektromagnetischen Inductionsapparate oder Inductorien bestehen im wesentlichen, z. B. in der Construction von Stöhrer (Fig. 40) u. Ruhmkorff, aus einer inducirenden Spirale *A*

Fig. 40.



von 1 bis 2 mm dickem, in einigen neben einander liegenden Windungsreihen aufgewickeltem Draht, über welchen entweder direct oder um eine besondere Papp- oder Glasröhre eine Inductionsspirale *B* von sehr langem, dünnem Draht ge-

wunden ist. Die letztere wird in möglichst viele neben einander liegende Abtheilungen getheilt, deren Anfang und Ende stets an den entgegengesetzten Seiten sich befinden, damit nicht Stellen, in denen die stark anwachsende freie elektrische Dichtigkeit sehr verschieden ist, nahe an einander kommen und die isolirende Zwischenschicht durch eine Funkenentladung durchbrechen. Die Inductionsströme werden durch schnelles Schliessen und Oeffnen eines durch die primäre Rolle geführten Stromes hervorgerufen, und die Wirkung durch das gleichzeitige Entstehen und Verschwinden des permanenten Magnetismus in einem in die inducirende Rolle gelegten Bündel von dünnen, locker an einander geschnürten, ausgeglühten und so mit einer isolirenden Oxydoxydulschicht bedeckten Eisendrähten verstärkt, deren Magnetisirung nicht wie in einem massiven Eisenkern durch starke Inductionsströme verzögert wird. Das abwechselnde Oeffnen und Schliessen des inducirenden Kreises wird durch einen selbstthätigen Unterbrecher, besonders durch den Wagner-Neef'schen Hammer bewirkt, bei welchem ein in den Stromkreis eingeschalteter Elektromagnet einen Anker anzieht, der durch seine Bewegung selbst die Verbindungen des inducirenden Stromes an einer Stelle löst, wodurch der Elektromagnet unmagnetisch wird und der in seine frühere Lage zurückkehrende Anker den Stromkreis wiederum schliesst. Damit die Unterbrechung des inducirenden Kreises möglichst schnell geschehe, müssen an der Unterbrechungsstelle angehäufte Elektricitäten möglichst sofort an ihrer Vereinigung etwa durch einen Lichtbogen nach der Trennung der daselbst sich berührenden Theile der Leitung gehindert werden. Man lässt deshalb entweder die Unterbrechung in schlecht leitenden Flüssigkeiten, Alkohol, Petroleum vor sich gehen, die sich sofort zwischen die getrennten Theile schieben, oder man verbindet die beiden metallischen Theile der Unterbrechungsstelle mit den Belegungen eines Condensators, eines dünnen Glimmerblattes oder Stückes Wachspapier von 10 cm Länge, 6 bis 8 cm Breite, das beiderseits mit Stanniol belegt ist, welcher die bei der Unterbrechung sich aufhäufenden freien Elektricitäten an seinen Flächen ansammelt und dadurch dieselben an der Bildung des Lichtbogens verhindert. Bei der folgenden Schliessung des Stromkreises entladet sich der Condensator wieder durch die Unterbrechungsstelle und man erhält daselbst einen starken Schliessungsfunken. Durch diese Mittel wird die Unterbrechung des inducirenden Stromes sehr beschleunigt, dagegen wird bei der Schliessung des inducirenden Stromes durch den Anfangsextrastrom und die Verzögerung der Magnetisirung des Eisenkernes die Zeitdauer des inducirten Stromes erheblich vergrössert. Deshalb besitzt bei den elektromagnetischen Apparaten der inducirte Oeffnungsstrom bei gleicher Gesammtintensität in der Zeiteinheit eine beträchtlich grössere elektromotorische Kraft als der inducirte Schliessungsstrom, er vermag verdünnte Gase leichter zu durchbrechen, übt stärkere physiologische Wirkungen aus u. s. f.

Chemische Wirkungen des Stromes.

Der galvanische Strom kann in verschiedener Weise chemische Wirkungen hervorbringen. Einmal können die durch ihn direct oder indirect erhitzten Körper sich secundär in Folge ihrer Temperaturerhöhung verändern; auf diese Weise wirken namentlich elektrische Funken. Sodann zerlegt der Strom ohne eine solche secundäre Einwirkung eine Reihe von Substanzen, durch welche er hindurchgeht (Elektrolyse).

A. Chemische Wirkungen des Funkens.

Um diese Wirkungen hervorzubringen, bedient man sich entweder der Funken der Elektrisirmaschine (oder Holtz'schen Maschine) oder bequemer der Funken eines Inductoriums.

Die Wärme der Inductionsfunken ist eines der wirksamsten Mittel, zunächst zusammengesetzte Gase zu zerlegen, durch die er hindurchschlägt. So zerfällt Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff (s. w. u.), Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff, Methylamin giebt Cyanmethylammonium und Wasserstoff, ähnlich Trimethylamin und Aethylamin. Cyan zerfällt in Kohlenstoff und Stickstoff, Stickoxyd und Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff, welcher letztere mit dem Rest des Stickoxyds rothe Dämpfe giebt. Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Antimonwasserstoff werden in ihre beiden Componenten, Sumpfgas in Wasserstoff und Acetylen gespalten, Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxyd, welches letztere nicht weiter zerfällt. SO_2 zerfällt langsam in Schwefel und SO_3.

Andererseits werden auch durch die Funken Verbindungen vermittelt; so z. B. die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, von Stickstoff und Sauerstoff zu salpetriger Säure, von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak, von

SO_2 und O zu SO_3. Ebenso verbindet sich der Wasserstoff, in welchem die Funken zwischen Kohlenspitzen übergehen, mit der Kohle der letzteren zu Acetylen. Sauerstoff wird durch die Funken in Ozon verwandelt, am stärksten an dem negativen Pol. Die Ozonbildung nimmt mit Verkürzung der Funken und Temperaturerhöhung ab. Die Bildung von salpetriger Säure aus Luft, durch welche Funken hindurchschlagen u. s. f., dürfte zum Theil auf dieser Ozonbildung beruhen.

Ganz ähnliche Wirkungen können durch Einsenken von direct oder durch den Strom zur Weissgluht erhitzten Platindrähten in die Gase erzielt werden; sie sind von der Elektricität selbst unabhängig.

In ähnlicher Weise wirken die Funken auf eine Reihe von Flüssigkeiten und Oxyden nur durch ihre hohe Temperatur zersetzend. So werden z. B. Salpetersäure, Alkohol, ätherische und fette Oele leicht zersetzt.

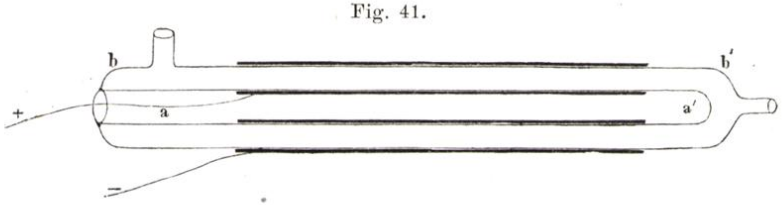
Viele Oxyde lassen sich leicht durch Inductionsfunken reduciren, zumal wenn man ihnen Kohlenpulver beimischt. Selbst Chromoxyd wird reducirt, Aluminiumoxyd dagegen nicht; es schmilzt jedoch und erstarrt krystallinisch.

Neben der Wärmewirkung der Funken geht in gewissen Fällen eine polar zersetzende Wirkung derselben her. So trieb Perrot aus einem Kolben Wasserdampf in Wasser durch zwei Glasröhren, über denen er die entwickelten Gase in Glasglocken auffing. Zwei mit den Inductionsrollen verbundene Platindrähte waren in die Glasröhren eingeschmolzen; ihre Enden, zwischen denen Funken übergingen, fielen mit der Eintrittsstelle des Dampfes in die Röhren zusammen. Es entwickelte sich Knallgas mit einem Ueberschuss von O an der positiven, von H an der negativen Elektrode. Diese Ueberschüsse zeigten nahezu das Volumverhältniss O : H = 1 : 2; die Menge beider Ueberschüsse war fast die, welche dem in einem gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Kupfervoltameter abgesetzten Cu entsprach.

In einer etwas anderen Weise, als die hell leuchtenden, stets von glühenden Theilen der Elektroden gebildeten Funken wirken schwache Funken, wie sie sich z. B. zwischen zwei grösseren entgegengesetzt elektrisirten Glasflächen entladen, bei denen die Einwirkung auf die Gase bei niederen Temperaturen vor sich geht. Zu diesen Versuchen dienen die sogenannten Ozonröhren.

Die Ozonröhre von Siemens (Fig. 41) besteht aus zwei in einander geschobenen Glasröhren aa' und bb', die an den Enden b mit einander verschmolzen sind. Durch

Fig. 41.



den ringförmigen Raum zwischen beiden wird das Gas geleitet. Die innere Fläche der inneren und die äussere Fläche der äusseren Röhre werden mit Stanniolbelegungen versehen, die mit den Enden der Inductionsrolle des Inductoriums verbunden werden.

Die bei jeder Ladung und Entladung der Belegungen in dem ringförmigen Zwischenraume überspringenden schwachen Funken wirken dann auf das Gas. Man kann auch statt der Stanniolbelegungen den inneren Hohlraum $a\,a_1$ mit verdünnter Schwefelsäure füllen und ebenso die Röhre bb' von aussen mit derselben umgeben. Man biegt dazu das Zuleitungsrohr am Ende b' parallel der Röhre bb' um und senkt dieselbe in verticaler Lage mit dem Ende b' nach unten in ein Glas mit der Säure. Platindrähte vermitteln die Leitung vom Inductorium zu der Säure auf beiden Seiten.

In der Ozonröhre von Babo (Fig. 42) liegen eine grössere Anzahl in enge Glasröhren eingeschmolzener Platindrähte (oder Kupferdrähte) neben einander in einer weiteren Glasröhre, durch die das Gas geleitet wird. Abwechselnd sind die aus Platin

Fig. 42.



gebildeten Enden der Drähte aus den sie umgebenden Röhren nach der einen oder anderen Seite herausgeführt und dort mit nach aussen durch die umgebende Röhre geführten Drähten verbunden, welche die Zuleitung zum Inductorium vermitteln. Die Funken springen dann zwischen allen einzelnen Röhren über.

Zuweilen bezeichnet man die hierbei wirkenden schwächeren Entladungen mit dem wenig passenden Namen des „*effluve électrique*".

Durch dieselben wird Sauerstoff in Ozon verwandelt; bei Gegenwart von Wasser scheint sich auch Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. Kohlensäure zerfällt in Kohlenoxyd und theilweise ozonisirten Sauerstoff, Wasserdampf in Knallgas, Phosphorwasserstoffgas giebt selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und Phosphor, Methylenhydrat 1 Vol. CH_4 und 2 Vol. H und eine Säure, gleiche Volumina CH_4 und CO_2 geben eine zähe Flüssigkeit, ebenso gleiche Volumina CH_4 und CO, Stickstoff und Wasserstoff geben Ammoniak, Cyan und Wasserstoff Blausäure, Alkohol und Sauerstoff Essigsäure und Ameisensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff geben Wasser und Sumpfgas, Schwefelwasserstoff giebt Wasserstoff und höhere Schwefelungsstufen des letzteren. SO_2 zerfällt in Schwefel und Sauerstoff, Cyan giebt Paracyan, Kohlenoxyd giebt das Kohlensuboxyd C_8O_6 von Brodie. Aethylwasserstoff, Formen, Aethylen geben Wasserstoff und Acetylen; letzteres auch die von Arn. Thénard beobachtete Flüssigkeit $C_{20}H_{16}$, Chlormethyl giebt wohl zuerst Chlor und Dimethyl, dann Acetylen und Chlorwasserstoff, zuletzt Chlorkohlenstoff, Wasserstoff und andere gechlorte Verbindungen.

Reiner Wasserstoff soll in der Ozonröhre feuchtes und frisches Silberoxyd reduciren.

Stickstoff wird in derselben von Papieren, die mit Dextrinlösung getränkt sind, absorbirt. Es genügt hierzu schon die längere Verbindung der Belegungen mit den Polen einer fünfpaarigen Säule von Leclanché. Diese Beobachtung dürfte auf die Fixirung des Stickstoffs bei der Vegetation, z. B. in den Leguminosen Bezug haben [1]). Ferner absorbirt Benzol in der Ozonröhre Stickstoff (1 Grm. 3 bis 5 cbcm) und bildet harzartige, beim Erhitzen Ammoniak ausgebende Producte. Aehnlich verhält sich Terpentinöl, Sumpfgas, Acetylen und Stickstoff. Auch feuchtes Papier nimmt Stickstoff auf und entwickelt nachher mit Kali Ammoniak.

Wird die eine Belegung der Ozonröhren statt mit dem Inductorium mit einem Tropfapparat verbunden, der ihr die Luftelektricität zuführt, die andere mit der Erde, so können die gleichen Wirkungen erzielt werden.

Auch Wasserstoff wird in der Ozonröhre von Benzol (1 Vol. absorbirt bis 250 Vol.) und Terpentinöl absorbirt. Kohlenoxyd und Wasserstoff liefern eine feste Verbindung ($C_4H_3O_3$).

In ganz ähnlicher Weise, wie die Entladungen in den Ozonröhren, können auch die elektrischen Entladungen in der Luft, seien es wirkliche Blitze, seien es überwiegend die fast stets stattfindenden dunklen Entladungen, die Bildung von Ozon, von salpetriger Säure u. s. f. veranlassen [2]).

B. Eigentliche Elektrolyse.

Allgemeines. Bringt man in den Kreis eines galvanischen Stromes flüssige, gelöste oder geschmolzene, auch einige feste Körper, z. B. Chlorblei u. s. f., so werden viele von ihnen in ihre näheren Bestandtheile zerlegt; diese scheiden sich dann an den in den betreffenden Körpern befindlichen Enden der Stromleitung aus, während die Körper zwischen den Enden nicht verändert werden. Man nennt diese Enden die Elektroden, weil sie die Wege (ὁδοί) sind, auf welchen der galvanische Strom in den Körper eintritt; die mit dem positiven Pol der Säule verbundene Elektrode heisst die positive Elektrode oder die Anode, die mit dem negativen Pol verbundene die negative Elektrode oder Kathode [1]). Faraday bildete diese Namen, indem er sich den positiven Strom, von Ost nach West gerichtet, mit der Sonne auf- und niedergehend dachte. Die galvanische Zersetzung nennt man Elektrolyse, die zersetzbaren Körper Elektrolyte, die durch Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe Ionen (richtiger Ionten). Da entgegengesetzt elektrische Körper einander anziehen, nennt man den an der positiven Elektrode sich abscheidenden Körper den elektronegativen Bestandtheil oder das Anion, den an der negativen Elektrode sich ausscheidenden den elektropositiven Bestandtheil, das Kation.

Chem. Wirk. d. Funkens: [1]) Berthelot, Compt. rend. *85*, p. 173; Ann. ch. phys. [5] *10*, p. 51 bis 82; Beiblätter 1877. S. 300, 524. — [2]) Vergl. Schönbein, Verh. d. naturf. Ges. in Basel, *3* u. f. Die weitere Literatur hierüber s. Wiedemann, Galvanismus *2* [2], S. 412 u. flgde.

Eigentl. Elektrolyse: [1]) Faraday, Exp. Res. *7*, §. 662 u. f. — [2]) Nicholson's Journ.

Die erste galvanische Zersetzung beobachteten 1800 Nicholson und Carlisle[2]), indem sie an dem zwischen die Polplatten der Säule und den Leitungsdraht gebrachten Wasser eine Gasentwickelung sahen.

Elektrolyte sind alle sogenannten binären Verbindungen, die gleiche Aequivalentzahlen[4]) von Elementen enthalten, wie die Oxyde u. s. w. von der Formel RO, RCl, RJ, ebenso die Sauerstoffsalze und Säuren $R + SO_n$, $H + SO_n$, ferner die dem Eisenchlorid u. s. w. entsprechend zusammengesetzten Salze, welche man auch als aus gleichen Aequivalenten bestehende binäre Verbindungen ansehen kann, wenn man dem Metallradical ein anderes Aeq.-Gewicht giebt. Ist $^2/_3$ Fe (Fe = Ferrosum) = fe (Ferricum, Gerhardt), so ist Eisenchlorid = fe Cl; dasselbe zerfällt in fe und Cl, wie Chlorblei in Pb und Cl, schwefelsaures Kupfer in Cu und SO_4 (das sich secundär weiter in $SO_3 + O$ zerlegt). In der That sind

---

4, S. 179. — [3]) Faraday, Exp. Res. *7*, §. 681 ff. — [4]) Hier werden noch die alten elektrolytischen Aequivalente H = 1, O = 8, N = 14, Fe = 28 u. s. w. angenommen; neuere Molekularformeln sind nur die mit „Mol." bezeichneten Formeln. — [5]) Phil. Trans. 1839. *1*, p. 103. — [6]) Daniell u. Miller, Trans. 1844. *1*, p. 4; Pogg. Ann. *64*, S. 18. — [7]) Pogg. Ann. *99*, S. 182. — [8]) Pogg. Ann. *89*, S. 177; *98*, S. 1; *103*, S. 1; *106*, S. 337, 513. — [9]) Exp. Res. *3*, §. 377; *7*, §. 783 ff. — [10]) Exp. Res. *7*, §. 794 ff. — [11]) Becquerel, Ann. ch. phys. *66*, S. 91. — [12]) Ann. Ch. Pharm. *85*, p. 1. — [13]) Ann. ch. phys. [3] *42*, p. 257. — [14]) Ann. Ch. Pharm. *82*, S. 137. — [15]) Böttger, Erdm. J. *74*, S. 185. — [16]) Linnemann, Erdm. J. *73*, S. 415. — [17]) Ullik, Wien. Acad. Ber. *52*, S. 115. — [18]) Faraday, Exp. Res. *7*, §. 789, 819. — [19]) Brester, Arch. Néerland. des sciences exactes. 1866, *1*, p. 296. — [20]) Chem. Centralbl. 1861, Nr. 38, S. 316; Bull. de St. Petersb. *4*, p. 80. — [21]) Compt. rend. *53*, p. 727. — [22]) E. Obach, Pogg. Ann. Ergzbd. *7*, S. 280. — [23]) Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 267. — [24]) Exp. Res. *7*, §. 742. — [25]) Gehlen, Neues Journ. *1*, S. 147. — [26]) Faraday, Exp. Res. *7*, §. 767, 771. — [27]) De la Rive, Ann. ch. phys. *35*, p. 163. — [28]) Magnus, Pogg. Ann. *102*, S. 48. — [29]) Jacobi, Bull. de St. Petersb. — [30]) Gaz. de Lausanne, 20. Aug. 1864; Dingl. pol. J. *173*, S. 433. — [31]) Jonas, Pogg. Ann. *58*, S. 210. — [32]) Pogg. Ann. *99*, S. 193. — [33]) Gahn, Gilb. Ann. *14*, S. 235. — [34]) Wöhler, Ann. Ch. Pharm. Suppl. *2*, S. 135. — [35]) Kastn. Arch. *16*, S. 219. — [36]) Pogg. Ann. *74*, S. 586. — [37]) Böttger, Pogg. Ann. *50*, S. 45. — [38]) Gilb. Ann. *2*, S. 82. — [39]) Compt. rend. *55*, p. 18. — [40]) Ritter, a. a. O. — [40a]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 237. — [41]) Bakerian Lecture *11*, p. 19, 1807; Phil. Trans. 1808, p. 1; Gilb. Ann. *30*, S. 369. — [42]) Seebeck, Gilb. Ann. *28*, S. 367. — [43]) Pogg. Ann. *113*, S. 364. — [44]) Phil. Mag. *18*, p. 548; *19*, p. 97. — [45]) Berzelius u. Pontin, Gilb. Ann. *36*, S. 247. — [46]) Pogg. Ann. *91*, S. 619. — [47]) Buff, Ann. Ch. Pharm. *101*, S. 1. — [48]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *69*, S. 257. — [49]) Schützenberger, Compt. rend. *69*, p. 196. — [50]) Beetz, Pogg. Ann. *127*, S. 45. — [51]) Pogg. Ann. *67*, S. 117. — [52]) Ann. Ch. Pharm. *94*, S. 22. — [53]) Geuther, Ann. Ch. Pharm. *99*, S. 328. — [54]) Ann. Ch. Pharm. *110*, S. 270. — [55]) Gore, Phil. Mag. [4] *9*, p. 73. — [56]) Henry, Nichols. J. *4*, S. 223. — [57]) Faraday, Exp. Res. *7*, §. 755. — [58]) Compt. rend. *44*, p. 318, 378. — [59]) Phil. Trans. 1807, p. 36; Gilb. Ann. *28*, S. 169. — [60]) Pogg. Ann. *47*, S. 563. — [61]) St. Edmé, Compt. rend. *59*, p. 291. — [62]) Poggendorff, Pogg. Ann. *54*, S. 373. — [63]) Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 236. — [64]) Kolbe, J. pr. Chem. (N. F.) *4*, S. 46. — [64a]) Brazier u. Gossleth, Ann. Ch. Pharm. *75*, S. 265. — [65]) Kekulé, Ann. Ch. Pharm. *131*, S. 79; vgl. Kolbe, Ebend. *113*, S. 244. — [66]) Kolbe, Ann. Ch. Pharm. *64*, S. 236. — [67]) Pogg. Ann. *22*, S. 308. — [68]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. *8*, S. 1. — [69]) Schönbein, Pogg. Ann. *50*, S. 616 (1840). — [70]) Pogg. Ann. *89*, S. 43. — [71]) Faraday, Exp. Res. *7*, §. 728. — [72]) Graham, Compt. rend. *68*, p. 101; Pogg. Ann. *136*, S. 317. — [72a]) Compt. rend. *78*, p. 686, 807. — [73]) Erman, Gilb. Ann. *32*, S. 261; Henry, Nichols. J. *4*, S. 223 u. A. — [74]) Jacobi, Pogg. Ann. *62*, S. 230. — [75]) Mém. de la soc. imp. des natural. à Moscou, 1809. *2*, p. 327. — [76]) Becquerel, Traité de l'El. *3*, p. 102. — [77]) Pogg. Ann. *87*, S. 321. — [78]) Pogg. Ann. *113*, S. 513. — [79]) De la Rive, Bibl. univ. *43*, p. 391. — [80]) Reinhold, Gilb. Ann. *10*, S. 309. — [81]) Gehlen's J. d. Chem. u. Phys. *5*, S. 127. — [82]) Phil. Mag. [3] *10*, p. 376. — [83]) Compt. rend. *56*, p. 237; Ann. ch. phys. *53*, p. 105. — [84]) Hist. du Galvanisme. *1*, p. 209. — [85]) Vogt's N. Mag. *6*, S. 104. — [86]) Ritter, Vogt's N. Mag. *6*, S. 115. — [87]) Pogg. Ann. *61*, S. 586. — [88]) J. Müller, Fortschritte. S. 356. — [89]) Monatsber. d. Berl. Acad. 17. Juli 1856. — [90]) Keir, Phil. Trans. 1790, p. 359. — [91]) Schönbein, Pogg. Ann. *37*, S. 392. — [92]) Schönbein, Pogg. Ann. *38*, S. 444. — [93]) Pogg. Ann. *41*, S. 53. — [94]) Boutmy u. Chateau, Cosmos *19*, p. 117. — [95]) Beetz, Pogg. Ann. *67*, S. 186. — [96]) Herschel, Pogg. Ann. *32*, S. 212. — [97]) Herschel, l. c.; Schönbein, Pogg. Ann. *38*, S. 447. — [98]) Beetz, a. a. O.

die Begriffe der binären Zusammensetzung und Elektrolysirbarkeit identisch. Ganz allgemein kann man sagen: Alle Körper sind Elektrolyte, deren Bestandtheile sich mit denen bekannter Elektrolyte (KCl, $CuSO_4$) durch doppelte Wahlverwandtschaft umsetzen: die Ionen derselben sind die Substanzen, welche sich mit den Ionen eines bekannten Elektrolytes austauschen.

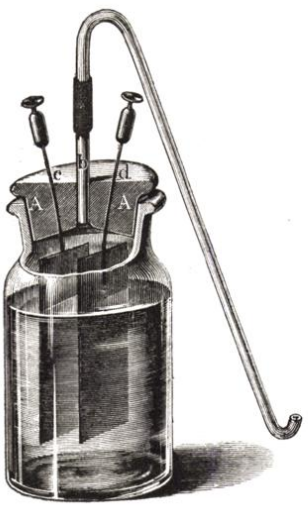
Nichtleiter des Stromes werden auch durch die stärksten Ströme nicht zersetzt, z. B. chemisch reines Wasser, schweflige Säure, geschmolzenes Schwefelsäureanhydrid, Borsäure, Chlorschwefel, Chlorkohlenstoff, Zinnchlorid, Antimonpentachlorid, verflüssigter Chlorwasserstoff, Brom-, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w., namentlich aber viele organische Verbindungen [3]). Sehr bemerkenswerth ist, dass dagegen oft Lösungen von Nichtleitern in dem so überaus schlecht leitenden Wasser relativ sehr gut leiten, z. B. verdünnte Salzsäure, wässerige Brom- und Jodwasserstoffsäure u. s. f.

Die Ionen wirken häufig auf den Elektrolyten, auf die Elektroden, oder auf einander ein. Von diesen secundären Vorgängen ist der reine elektrolytische Process ganz unabhängig. Das Resultat der reinen Elektrolyse erfährt man, indem man die Umgebung der Elektroden vor und nach der Zersetzung auf ihre elementaren Bestandtheile sorgfältig prüft; man trennt den Elektrolyten an einem Querschnitt zwischen den Elektroden, bis zu dem die an den Elektroden stattfindende Wirkung nicht gedrungen ist; dann untersucht man beide Theile nebst den etwa dazu gehörigen Gasen und vergleicht die auf beiden Seiten gefundene Zusammensetzung mit der vor der Elektrolyse.

Geschmolzene Substanzen können in W-förmigen Röhren elektrolysirt werden, die man nach der Elektrolyse an der Biegung in der Mitte theilt; schwere Stoffe sinken unter und gelangen nicht bis zu derselben, leichte bleiben in dem Schenkel, wo sie ausgeschieden wurden.

Bei der Elektrolyse von Lösungen suchte Daniell [5]) die Mischung der an den Elektroden veränderten Lösungen zu vermeiden, indem er ein U-förmiges Gefäss anwendete, dessen einer Schenkel die Anode, der andere die Kathode enthielt, und an den zwei Umbiegungen Scheidewände aus Thierblase anbrachte. Hierbei wird jedoch die Diffusion nicht ganz vermieden; dasselbe ist der Fall, wenn man die Elektroden durch einen von zwei porösen Thonwänden eingeschlossenen Zwischenraum trennt [6]). Wiedemann [7]) vermied diesen Uebelstand, indem er die Verbindung der zwei die Elektroden enthaltenden Gefässe durch zwei aus diesen Gefässen sich erhebende ∩-förmige Glasröhren bewerkstelligte, deren obere Enden einander genähert und durch einen ⅄-förmigen, mit einem Hahn versehenen Kautschukschlauch verbunden waren. Durch Saugen am Hahn wird die Flüssigkeit in die Höhe gezogen, und nach der Füllung der Röhren der Hahn geschlossen. Nach der Elektrolyse öffnet man denselben; die Flüssigkeiten steigen völlig getrennt zurück. Eine Mengung der Flüssigkeiten kann hier ebenso wenig eintreten, wie bei der Elektrolyse geschmolzener Substanzen im W-Rohre. Verschiedene andere Apparate hat Hittorf [8]) mit Erfolg zu demselben Zwecke angewendet. Sie bestanden aus einer Anzahl über einander geschichteter, mit Blase überbundener ringförmiger Glasgefässe, deren unterstes und oberstes die Elektroden enthielt. Durch passende Wahl der letzteren wurde dafür gesorgt, dass in ersterem die Lösung bei der Elektrolyse schwerer, in letzterem leichter wurde.

Fig. 43.



Zahlreich sind die Apparate zur elektrolytischen Darstellung von Gasen, besonders von Sauerstoff und Wasserstoff. Getrennt und in reichlicher Menge erhält man diese, wenn man zwei Glasgefässe anwendet, die an der einen Seite weite, mit abgeschliffenen Rändern versehene Oeffnungen haben. Die Oeffnung des einen Gefässes wird fest gegen die des anderen gepresst, so dass beide ein Gefäss bilden. Beide Gefässe haben an der Seite einen Tubulus, in den ein Platindraht eingekittet ist, der je eine Elektrode von Platinblech trägt. Oben ist jedes der beiden Gefässe gleichfalls mit einem Tubulus versehen; durch diesen füllt man verdünnte Schwefelsäure ($^1/_5$) ein, setzt je ein Gasleitungsrohr auf die oberen Tubuli und verbin-

det nun die zwei seitlichen Platindrähte mit den Polen der Säule. Will man die Gase gemengt auffangen, so füllt man ein weites Pulverglas (Fig. 43) mit verdünnter Schwefelsäure, durch dessen Kautschukstopfen A zwei Platindrähte c und d gehen, an denen in der Flüssigkeit zwei Platinplatten hängen; eine dritte Durchbohrung des Stopfens dient zum Einsetzen des Gasleitungsrohres b. Man verbindet dann die zwei Platindrähte durch Klemmschrauben mit den Polen der Säule. Dieser Apparat, das sogenannte Voltameter, dient oft zur Zersetzung angesäuerten Wassers und dadurch zur Messung der Stromintensität.

Bringt man in $\vee$-förmigen Röhren gleichzeitig hinter einander Bleioxyd, Jodblei, Chlorsilber in den Schliessungskreis, so werden (an den positiven Elektroden) beim Durchleiten des Stromes die elektronegativen Bestandtheile O, J, Cl; an den negativen Elektroden die elektropositiven Bestandtheile (Kationen) Pb, Ag ausgeschieden, und zwar im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte:

aus	Bleioxyd	auf	8 mg	O	103,5 Pb
„	Jodblei	„	127 „	J	103,5 Pb
„	Chlorsilber	„	35,5 „	Cl	108 Ag.

Ein und derselbe galvanische Strom zersetzt äquivalente Mengen der Elektrolyte; die Quantitäten der abgeschiedenen Stoffe stehen ebenfalls im Verhältniss der Aequivalentgewichte. Dieses elektrolytische Gesetz fand Faraday[9]) im Jahre 1833.

Wie die angeführten binären Verbindungen von zwei Elementen verhalten sich auch die nach der früheren Anschauung aus 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Basis bestehenden Sauerstoffsalze. Geschmolzenes borsaures Blei giebt an der Kathode 1 Aeq. Blei, an der Anode 1 Aeq. Borsäureanhydrid und 1 Aeq. Sauerstoff. Die an der Anode auftretende Gruppe $BO_3 + O = BO_4$ hat man als Boran (Oxyboron) bezeichnet und dem Chlor im Chlorsilber oder Chlorblei an die Seite stellen wollen; ebenso ist die aus KSO_4 austretende Gruppe $SO_3 + O = SO_4$ Sulfan (Oxysulfion) genannt worden.

Der reine elektrolytische Process hängt nicht von der chemischen Beschaffenheit der Elektroden ab[10]); er bleibt derselbe, mag man die Salze mit Elektroden von Platin, Graphit oder Kupfer zersetzen (Faraday).

Das elektrolytische Gesetz gilt auch für Lösungen von Salzen; der Strom fliesst nur durch das Salz und zersetzt es. Gelöstes schwefelsaures Kupfer scheidet 1 Aeq. Kupfer an der negativen, 1 Aeq. SO_3 + 1 Aeq. O an der positiven Elektrode ab, schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd an der Anode 1 Aeq. SO_3 + 1 Aeq. O, an der Kathode 1 Aeq. Fe, bezw. 1 Aeq. fe (= $\frac{2}{3}$ Fe). Concentrirte Kupferlösung giebt unter gleichen Verhältnissen gleich viel Kupfer an die Kathode ab wie die verdünnte[11]); erst bei grosser Verdünnung der Lösungen tritt Wasserstoff auf. Bei der Elektrolyse z. B. von schwefelsaurem Kali tritt allerdings an der negativen Elektrode 1 Aeq. Kali + 1 Aeq. H auf, während 1 Aeq. $SO_3 + O$ sich an der positiven bildet; doch rührt dies offenbar davon her, dass primär 1 Aeq. Kalium gebildet wurde ($KSO_4 = K + SO_4$), welches sich dann mit 2 Aeq. HO in KO, HO + 1 Aeq. H zersetzte.

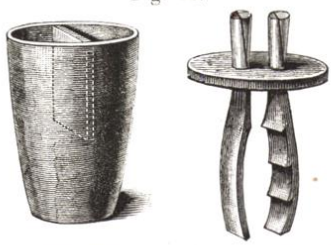
Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zerfällt diese in 1 Aeq. H und 1 Aeq. SO_4. Letzteres zerfällt momentan in 1 Aeq. O, welches entweicht, und SO_3, welches sich in dem Wasser löst und so wieder verdünnte Schwefelsäure bildet. Man sieht daher 1 Aeq. = 2 Vol. Wasserstoff an der Kathode, 1 Aeq. O = 1 Vol. an der Anode frei werden; das Wasser wird jedoch erst secundär zersetzt[12])[13]). Da die Intensität des Stromes durch die Menge des aus verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs und Sauerstoffs gemessen werden kann, lässt sich dieselbe auch durch die (äquivalente) Menge der Zersetzungsproducte eines Elektrolyten bestimmen, bei welchem das Quantum dieser Producte leichter zu ermitteln ist. Dass ein Strom einen Elektrolyt zum Theil durch metallische Leitung, also ohne ihn zu zersetzen, passiren könne, scheint nach vielfachen Versuchen nicht möglich zu sein. Man kann daher die Stromintensität sehr gut durch Poggendorff's Silbervoltameter messen. Einer durch einen Silberstab gebildeten positiven Elektrode wird ein Platintiegel als negative Elektrode gegenüber gestellt; letzterer ist mit Lösung von salpetersaurem Silber gefüllt, in welche die positive Elektrode taucht. Auf dem Platintiegel schlägt sich ebenso viel Silber nieder, als der Silberstab verliert; man umgiebt dessen unteren Theil mit Fliesspapier, um etwa abfallende Silbertheilchen zurückzuhalten. Statt Silber und Silberlösung kann auch Kupfer und Kupferlösung angewendet werden; die Resultate sind dann aber minder genau.

Bei den Elektrolysen finden stets neben den primär elektrolytischen Vorgängen eine Menge secundärer Processe statt, indem die Ionen auf den Elektrolyten, die Elektroden, das Lösungsmittel, auch wohl gegenseitig auf einander wirken. Bei

diesen secundären Einwirkungen ist die Dichtigkeit des Stromes und die entsprechende Dichtigkeit der Abscheidung der Ionen von grossem Einfluss, da dem entsprechend die letzteren mit einer verschieden grossen Oberfläche mit den umgebenden Stoffen in Berührung kommen.

Elektrolyse geschmolzener Verbindungen. Chlormagnesium kann im geschmolzenen Zustande schon durch Ströme von geringer Dichtigkeit zersetzt werden, am besten in einem Porzellantiegel, der durch eine Porzellanwand (Fig. 44) in zwei Abtheilungen geschieden ist, und in dessen Deckel man Elektroden aus Gaskohle einsetzt; die negative versieht man mit sägeförmigen Zähnen, unter denen sich das Magnesium festsetzt, da es sonst an die Oberfläche der Schmelze steigen und verbrennen würde [Bunsen][14]). Kalium, Natrium, Calcium können auf diese Weise nur durch Anwendung sehr dichter Ströme erhalten werden. Man wendet einer grossen positiven Elektrode gegenüber als negative Elektrode einen Clavierdraht oder ein zugespitztes Graphitstäbchen[15]) an, taucht dieselbe nur wenig in das geschmolzene Chlormetall ein und schlägt in kurzen Zwischenräumen in einer Reibschale das gebildete Metall ab. Kalium wird am besten aus Cyankalium dargestellt[16]). Calcium wird aus einer Schmelze von 2 Aeq. Chlorcalcium, 1 Aeq. Chlorstrontium und 1 Aeq. Salmiak (welcher verdampft) erhalten. Man erwärmt nur so stark, dass die Oberfläche noch fest bleibt; unter dieser sammelt sich das Metall. Bei Gegenwart von KCl oder NaCl entsteht nur K und Na; diese vermögen das Calcium nicht zu reduciren. Strontium wird aus einer Schmelze von Chlorstrontium und Salmiak erzeugt. Kieselfluorkalium giebt amorphes Silicium[17]). Bleiverbindungen geben Blei, Zinnchlorür giebt Zinn; diese Metalle bilden, wenn die negative Elektrode aus Platin besteht, Legirungen mit diesem Metall[18]). Chlorsilber zwischen Silberelektroden giebt 1 Aeq. Silber an der negativen, 1 Aeq. Chlor, das neues Chlorsilber bildet, an der positiven Elektrode. Geschmolzenes Kali oder Natron geben bei starken Strömen Kalium und Natrium, die jedoch verbrennen. Schwefelsaures Natron giebt ebenfalls Natrium; dieses legirt sich mit einer negativen Platinelektrode. Borax giebt amorphes Bor (secundär) neben verbrennendem Natrium; aus chlorsaurem Kali scheidet sich an der positiven Elektrode Chlor und Sauerstoff[19]) aus. Zinkoxyd und Schwefelantimon zerfallen in ihre Bestandtheile; nach Tichanowitsch u. Lapschin wird durch die stärksten Ströme auch Realgar in Schwefel und Arsen zersetzt, welche indess verbrennen[20]). Nach Gerardin sollten geschmolzene oder flüssige Legirungen (Zinn und Blei, Kalium und Natrium) durch den Strom theilweise zersetzt werden[21]); neuere Untersuchungen bestätigen dies nicht[22]).

Fig. 44.



Buff[23]) fand, dass Kupferchlorür noch einmal so viel Kupfer ausgiebt, als ein gleichzeitig in den Strom eingefügtes Kupfervoltameter; es verhält sich wie ein aus gleichen Aequivalenten Kupfer und Chlor bestehender Körper, in welchem das Kupfer ein zweimal so grosses Aequivalentgewicht (63,4) hat als in den Oxydverbindungen (31,7).

Chloraluminium giebt Aluminium und Chlor; Molybdänsäure MoO_3 giebt nach Buff $MoO_2 + 2MoO_3$, scheint also in $MoO_2 + O$ zu zerfallen.

Elektrolyse von Lösungen. Früher nahm man an, dass bei der Elektrolyse von Alkalisalzen, z. B. von schwefelsaurem Kali, die beobachteten Vorgänge die primären seien; es zerfalle KSO_4 nicht in $K + SO_4$, da an der negativen Elektrode Wasserstoff auftritt; es sollte daher auch die Bildung von Kupfer aus Kupfervitriol z. B. nur dadurch vor sich gehen, dass der Wasserstoff secundär das Metall reducirte; primär würde hierbei nur Wasser zersetzt. Auch Faraday[24]) theilte diese Ansicht, gegen die bereits von Hisinger und Berzelius geltend gemacht wurde, dass es nicht wahrscheinlich wäre, Zink und Eisen für in gleicher Weise reducirbar zu erklären[25]).

Nach einer anderen Annahme sollten äquivalente Mengen von Wasser und Salz zerlegt werden. Beide Theorien stimmen nicht mit den Thatsachen überein; es wird nur das Salz zersetzt. Die übrigen Wirkungen sind secundär, wie man sich bei der Prüfung aller bei der Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe überzeugen kann, so namentlich bei der Elektrolyse von Eisenvitriollösungen, bei der der entwickelte Wasserstoff an der negativen Elektrode stets zusammen mit dem daselbst abgeschiedenen metallischen Eisen dem gleichzeitig in einem Silbervoltameter ab-

geschiedenen Silber äquivalent ist. Je dichter der Strom ist, desto kleiner ist hierbei die Menge des somit secundär durch die Wirkung des primär durch den Strom abgeschiedenen Eisens auf die Lösung gebildeten Wasserstoffs.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoff oder Cyanwasserstoff [26]) werden in H + Cl, resp. J oder CN zersetzt.

Gelöstes Bromjod, mit Stärke versetzt, färbt sich an der positiven Elektrode roth, an der negativen blau; es zerfällt in J und Br [27]).

Lösung von Chlorzink scheidet an der Anode 1 Aeq. Chlor, an der Kathode 1 Aeq. Zink ab; Chlorbleilösung verhält sich ganz analog.

Schwefelsaures Kupferoxyd zerfällt in Kupfer + Sauerstoff und Säureanhydrid; $CuSO_4 = Cu + (SO_3 + O)$. Bei geringer Dichtigkeit des galvanischen Stromes wird das Kupfer als zusammenhängende, genau sich an die Oberfläche der negativen Elektrode anlegende Schicht ausgeschieden; hierauf beruht die Galvanoplastik, bei der man auch das Kupfer auf Nichtleiter niederschlagen kann, wenn dieselben mit einem leitenden Ueberzuge von Bronzepulver, Graphit oder Phosphorsilber bedeckt sind. Ströme von grosser Dichtigkeit scheiden das Kupfer in grob krystallinischer Form aus.

Schwefelsaures Zink und Cadmium verhalten sich ähnlich wie die Kupfersalze.

Wendet man eine positive Elektrode aus demjenigen dieser Metalle an, dessen Salz man zersetzt, so verbindet sich der dabei ausgeschiedene Säurerest $(SO_3 + O)$ wieder mit der Elektrode und bildet das ursprüngliche Salz. Nur wenn die Elektrode sehr klein, der Strom dicht ist, so findet die negative Gruppe, z. B. (SO_4), nicht Oberfläche genug vor, um sich mit dem Metall der Elektrode zu sättigen; die Lösung wird an der positiven Elektrode sauer [28]) und Sauerstoff entweicht oder es bildet sich Metalloxyd. Bei grosser Oberfläche der negativen Elektrode setzt sich an derselben weniger Kupfer an, da Oxydulsalz gebildet und so etwas Kupfer gelöst wird [29]); hierdurch können bei Anwendung des Kupfervoltameters Fehler entstehen.

Taucht ein dünner Draht als Anode in eine starke Lösung von Kupfervitriol oder fünfproc. Salpetersäure, so spitzt er sich beim Durchfliessen des Stromes zu; die grössere Stromesdichte bewirkt an der Spitze eine schnellere Lösung; Cauderay [30]) benutzt dies, um ganze Bündel von Stahl- und Messingnadeln zuzuspitzen.

Sehr oft wirkt einer der abgeschiedenen Bestandtheile auf das Salz in der Lösung; Kupferchlorid [31]) giebt secundär neben Kupfer auch Kupferchlorür an der Kathode. Essigsaures Kupferoxyd giebt neben Kupfer auch Cu_2O und CuO; doch fand Wiedemann, dass der Kupfergehalt des Niederschlages (nach Abzug des secundär mit gefällten Kupferoxyds) stets dem im Voltameter niedergeschlagenen Cu gleich war [32]). Molybdänsaures Ammon giebt Molybdän [33]); arsensaures Kali scheidet Arsen aus, indem das frei werdende Kalium reducirend wirkt. Bleilösungen geben an der Kathode 1 Aeq. Pb, an der Anode bildet der ozonisirte Sauerstoff mit dem Blei der Lösung Bleisuperoxyd. Das Blei an der Kathode färbt sich zuweilen theilweise kupferroth; vielleicht ist dies Wasserstoffblei [34]). Aus Nickel- und Kobaltlösung lässt sich nach Fischer [35]) nur schwer, aus Manganlösung leicht das betreffende Superoxyd erhalten. Auch Wismuthlösung giebt Wismuthsuperoxyd. Wird als Kathode eine Wismuthplatte, als Anode eine Platinplatte in einer Lösung von 1 Thl. Kali auf 6 Thle. Wasser gebraucht, so erhält man nach Poggendorff [36]) durch eine Säule von zwei Grove'schen Elementen auf der Wismuthplatte Farbenringe der Newton'schen Reihe: Gelb, Roth, Violett, Blau, Grün. Dieselben rühren von einem dünnen, aus Wismuthsuperoxyd bestehenden Ueberzuge her und verschwinden beim Dickerwerden des Ueberzuges. Man spült die Platte mit Wasser ab, wenn die Farben am schönsten sind; an der Luft getrocknet sind sie dann haltbar. Bei PbO_2 und MnO_2 ist erst die zweite Farbenreihe schön [37]). Diese Erscheinung findet in der Technik Verwendung (Galvanochromie, Nobili 1826). — Salpetersaure Silberlösung (ebenso schwefelsaure) giebt an einer positiven Elektrode von Platin schwarzes Silbersuperoxyd, welches stets kleine Mengen des Elektrolyten einschliesst und schon von Ritter [38]) erzeugt wurde. Das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Silber wird nach Becquerel und E. Becquerel aus ganz neutralen und concentrirten Lösungen cohärent erhalten [39]); gewöhnlich tritt es in dendritischen Formen auf. Sehr dichte Ströme scheiden aus ganz verdünnter Lösung das Silber (neben Wasserstoff) als schwarzes Pulver ab, das beim Entfernen der negativen Elektrode weiss und krystallinisch wird [40]).

Die Sauerstoffsalze und Haloidsalze der Alkalien und Erdalkalien geben im Allgemeinen an der negativen Elektrode kein Metall, sondern durch

secundäre Wasserzersetzung Oxyde (Hydroxyde) neben Wasserstoff. Versetzt man gelöstes schwefelsaures Alkali mit Veilchensyrup und elektrolysirt es zwischen Platinplatten, so entweicht am + Pol 1 Aeq. Sauerstoff; zugleich wird hier durch 1 Aeq. Schwefelsäure die Lösung roth; am — Pol wird 1 Aeq. H frei, und 1 Aeq. Alkali färbt die Flüssigkeit grün. — Jodkalium giebt am + Pol Jod, welches durch Stärkekleister leicht erkannt werden kann. Salmiaklösung, die etwa 30° warm ist, scheidet am negativen Pol 1 Aeq. (NH_3 + H), am positiven 1 Aeq. Chlor ab, welches mit dem überschüssigen Salmiak Chlorstickstoff erzeugt[40a]).

Die Einwirkung der Alkalimetalle auf das Wasser verhindert man, indem man sehr dichte Ströme anwendet, so dass die Metalle an ein und derselben Stelle sich in möglichst grosser Menge ausscheiden und wenig Oberfläche bieten. Diese Metalle wurden zuerst 1807 von Davy[41]) dargestellt, der eine Säule von 100 Plattenpaaren von 6 Quadratzoll Oberfläche dazu anwandte. Doch erst mit einer Säule von 250 Elementen gelang es, an der Luft feucht gewordenes Kali zu zersetzen und das Kalium wirklich abzunehmen. Dasselbe gilt von Natrium. Bequemer lässt sich das Amalgam darstellen; man gräbt in ein Stück Kalihydrat ein Loch, befeuchtet schwach, bringt Quecksilber hinein und setzt dieses mit dem negativen Pol in Verbindung[42]).

Chlorrubidium und Chlorcäsium, auf eben diese Weise zersetzt, geben die Amalgame von Cäsium und Rubidium. [In Chlorkaliumlösung ist Cäsiumamalgam positiv gegen Rubidiumamalgam, dieses positiv gegen K-Amalgam[43]) (Bunsen)].

Chlorammonium, ebenso behandelt, giebt schwammiges sogenanntes Ammoniumamalgam[42]). Auch wenn man Ammoniakwasser über Quecksilber, welches mit dem — Pol verbunden ist, elektrolysirt, schwillt das Quecksilber bis zum Sechsfachen seines ursprünglichen Volumens an, indem sich derselbe Körper bildet, welcher indess sofort beim Oeffnen des Stromes Wasserstoff ausgiebt. Wahrscheinlich ist dieses Amalgam nur von Wasserstoff aufgeschwemmtes, ein wenig stickstoffhaltiges Quecksilber. Grove[44]) hat Salmiaklösung bei Anwendung negativer Elektroden von Zn, Cd, Cu elektrolysirt. Von diesen löste sich ein wenig Metall, worauf dunkelbraune, leichte, Stickstoff und oft auch Wasserstoff enthaltende Niederschläge am — Pol entstanden, die er „Nitrogurete" (Elektro-Nitrogurete) nannte. Das „Kupfernitroguret" enthielt in 32,4 cgr nur etwa 2,7 ccm Stickstoff und keinen Wasserstoff*).

Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia können, befeuchtet und unter Quecksilber gebracht, ebenfalls bei der Elektrolyse die Amalgame ihrer Metalle geben[45]). Bequemer erhält man diese Metalle, ebenso Mangan, Chrom u. s. w. nach Bunsen, wenn man einen erwärmten kleinen Kohlentiegel mit Salzsäure füllt und mit dem positiven Pol verbindet, in den Tiegel aber einen porösen Thoncylinder mit der gesättigten Lösung des Chlormetalles setzt und in diese einen schmalen Platinstreif als — Pol bringt. Die Dichtigkeit des Stromes lässt viel Metall auf einer kleinen Oberfläche entstehen. Mit einem amalgamirten Platindrahte kann man so selbst Ba und Ca gewinnen[46]).

Bei der Elektrolyse von salpetersaurem K, Na, Ca, Sr, Ba treten durch das reducirte Metall mehrfache Reductionen ein: zu Untersalpetersäure, Stickstoff, ja sogar Ammoniak wird gebildet. Das Barium-, Strontium- und Calciumsalz geben leicht die salpetrigsauren Verbindungen. Neutrales chromsaures Kali[47]) giebt am — Pol Wasserstoff (durch Einwirkung des Kaliums); eine Reduction der Chromsäure findet nicht statt.

Chlorsaures Kali giebt bei Platinelektroden Kali und KCl am — Pol, am + Pol Chlor und überchlorsaures Kali[48]).

Schwefligsaures Kali giebt an der Anode schweflige Säure und Sauerstoff, die sich zu Schwefelsäure verbinden.

Saures schwefligsaures Natron giebt an der — Elektrode durch die Reductionswirkung des Natriums wasserstoffschwefligsaures Natron[49]); unterschwefligsaures Natron giebt am + Pol keinen O; derselbe oxydirt einen Theil der Säure höher zu Schwefelsäure, die dann einen anderen Theil der Säure in S und SO_2 und H_2O zerfallen lässt. Cyankalium giebt an der negativen Elektrode Paracyan und wenig Blausäure, am + Pol cyansaures Kali.

Eigenthümlich sind die Elektrolysen mit Wasserstoffentwickelung an beiden Polen. Wird Lösung von schwefelsaurer Magnesia[50]) elektrolysirt und Magnesiumdraht als + Elektrode angewendet, so überzieht sich dieser

---

*) Durch Ströme einer sehr starken Kette wird aus flüssigem Ammoniak unter Gasentwickelung eine blaue Flüssigkeit gebildet. (Bleekrode, Proceed. Roy. Soc. *25*, p. 322.)

mit einer schwarzen Schicht, die wohl Suboxyd ist und secundär durch den elektrolytischen Sauerstoff gebildet wird, sofort auf Kosten des Lösungswassers sich weiter zu Magnesia oxydirt und so Wasserstoff entbindet. Hierbei ist der Verlust an Magnesium am + Pol äquivalent der Summe des an beiden Polen entstehenden Wasserstoffs, das in einem Voltameter abgeschiedene Kupfer dagegen äquivalent nur dem an der negativen Elektrode entwickelten Wasserstoff. In Kochsalzlösung entsteht das Suboxyd noch leichter. — Aehnliches fanden Wöhler und Buff bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösung mit einer positiven Elektrode von Aluminium.

Zusammengesetztere Verbindungen sind besonders von Hittorf sorgfältig elektrolysirt worden. — Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet das Eisen metallisch ab, dasselbe oxydirt sich jedoch häufig und macht aus dem Lösungswasser Wasserstoff frei. Feste (stickstoffhaltige) Eisenmassen werden nach Böttger[51]) am besten aus einer Lösung von 2 Gew.-Thln. Eisenvitriol und 1 Thl. Salmiak bei Anwendung einer positiven Elektrode von Eisen erhalten. — Aus Eisenchlorid wird an der negativen Elektrode primär $^2/_3$ Aeq. Eisen = fe abgeschieden, an der positiven 1 Aeq. Cl. Hierbei treten jedoch viele secundäre Processe auf; das Eisen giebt mit dem Eisenchlorid Eisenchlorür; in verdünnteren Lösungen wird das Wasser vom Eisen reducirt, nach Buff das genaue Aequivalent der im Voltameter gebildeten Silbermenge[52]); es fällt dann Eisenoxydhydrat nieder.

Kaliumeisencyanür gab an der positiven Elektrode $^1/_2$ Aeq. Eisen mehr, als dem daselbst befindlichen Kaliumeisencyanürgehalt entsprach; es zerfällt in K und $\frac{Fe\,Cy}{2}$ + Cy.

Uranoxychlorid zerfällt in U_2O_2 (Uranyl) und Cl. Die Chloride von Aluminium, Gold und Platin verhalten sich ähnlich wie Eisenchlorid. Aus neutraler concentrirter Goldlösung kann man mit einer positiven Elektrode von Gold das Metall zusammenhängend abscheiden, wobei die positive Elektrode sich allmälig löst; unter gleichen Umständen gelingt dies auch[53]) bei Platinchlorid. Meist wendet man Kaliumgoldchlorid an, das in K und $AuCl_3$ + Cl, und Natriumplatinchlorid, das in Na und $PtCl_2$ + Cl zerfällt.

Cyansilberkalium giebt an der Kathode 1 Aeq. Silber, doch enthält die Umgebung derselben 1 Aeq. Silber zu wenig im Verhältniss zu dem vorhandenen Kalium. Das Salz zerfällt in AgCy + Cy und K; letzteres bewirkt eine Ausscheidung des Silbers in fester zusammenhängender Form. — Aus den Oxydulverbindungen des Quecksilbers werden 2 Aeq., aus den Oxydsalzen wird gleichzeitig nur 1 Aeq. Quecksilber niedergeschlagen; in ersteren wirkt 2 Hg als einfaches Aequivalent (Buff)[54]). Hittorf fand, dass sich bei allen phosphorsauren Natronsalzen das Wasser nicht primär zersetzt, sondern erst secundär durch das Natrium Wasserstoff daraus entwickelt wird. Durch einen Strom, der in einer gegebenen Zeit 1 Aeq. Silber abscheidet, zerfällt gleichzeitig:

Pyrophosphorsaures Natron in 1 Aeq. Na und 1 Aeq. $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$,

Metaphosphorsaures „ in 1 Aeq. Na und 1 Aeq. $(PO_5 + O)$,

Orthophosphorsaures „ in 1 Aeq. Na und 1 Aeq. $\left(\frac{PO_5}{3} + O\right)$.

Das Salz $2NaO + HO, PO_5$*) giebt Na und $\frac{PO_5}{2} + HO + O$; ebenso $NaO + 2HO, PO_5 = Na$ und $PO_5 + 2HO + O$.

Saures chromsaures Kali zerfällt in K + $(2CrO_3 + O)$.

Viele Salze sind in ihren Lösungen zersetzt; die Elektrolyse giebt dann über ihre Zusammensetzung als binäre Verbindungen keine Auskunft. So findet sich bei einer sauren Lösung von Zinnchlorid $^1/_2$ Aeq. Sn an der negativen Elektrode; dies ist aber secundär durch die Einwirkung des Wasserstoffs bei der Elektrolyse des in der Lösung bestehenden Chlorwasserstoffs entstanden (Hittorf).

Aehnliches findet sich bei der Elektrolyse von Fünffach-Schwefelnatrium, schwefelsaurer Kali-Magnesia, Alaun u. s. w. Gelöstes Antimonchlorid wird ebenfalls nur durch Chlorwasserstoff leitend gemacht und scheidet dann an der Kathode, wenn diese ein Kupferstab, die Anode ein Antimonstab ist, bei Anwendung eines wenig dichten Stromes das sogenannte explo-

*) Es sind hier noch die Aequivalentzeichen angewendet.

sive Antimon ab, welches durch Wärme oder Schlag, ja durch Ritzen mit bedeutender Hitzeentwickelung zerspringt; es enthält noch Chlorantimon [55]) mechanisch eingeschlossen.

Bei wasserhaltigen Alkalien und Sauerstoffsäuren trüben secundäre Processe und die Wanderungen der Ionen (s. später) das Resultat der Elektrolyse. Bei der Jodsäure hat Hittorf dargethan, dass dieselbe in H und $JO_5 + O$ zerfällt. Analog zerfallen sicher auch die übrigen Hydrate; so Schwefelsäure in H und $SO_3 + O$. Aus concentrirter Schwefelsäure reducirt der auftretende Wasserstoff Schwefel und bildet ausserdem etwas Schwefelwasserstoff[56]); ist gleichzeitig Schwefelsäureanhydrid zugegen, so bildet sich schweflige Säure, und beim Erwärmen fällt Schwefel nieder. Bei erhöhter Temperatur wird besonders leicht Schwefel aus Schwefelsäure abgeschieden. Wendet man Silber als negativen Pol an, so entsteht Schwefelsilber. Ebenso tritt Schwefel bei der Elektrolyse wässeriger schwefliger Säure am negativen Pol auf (neben Wasserstoff), am positiven oxydirt der Sauerstoff die Säure zu Schwefelsäure [57]). Den aus schwefliger und Schwefelsäure an der negativen Elektrode erhaltenen Schwefel fand Berthelot [58]) unlöslich, den aus Schwefelwasserstoff u. s. w. elektrolytisch am positiven Pol abgeschiedenen löslich in Schwefelkohlenstoff. Er unterscheidet dann den elektropositiven und elektronegativen Schwefel als zwei besondere Modificationen. Indess ist nur im zweiten Falle der Schwefel primär, im ersten rein secundär durch die Elektrolyse ausgeschieden. Dasselbe gilt vom Selen.

Gelöste Phosphorsäure giebt Sauerstoff an der positiven, secundär durch Wasserstoff reducirten Phosphor an der negativen Elektrode; besteht diese aus Metall, so bilden sich Phosphormetalle (Davy) [59]).

Salpetersäure giebt leicht Ammoniak an der negativen Elektrode; bei einer gewissen Dichtigkeit des Stromes entwickelt sich selbst aus Säure von 1,49 specif. Gewicht Wasserstoff; bei verdünnter Salpetersäure wird noch mehr Wasserstoff entwickelt. Nach dem Aufhören dieser Entwickelung tritt am — Pol kein Stickoxyd auf; es wird nun Ammoniak gebildet (Schönbein) [60]). Durch verschiedene Mittel, z. B. indem man den als positiver Pol dienenden Platindraht in die Säure bringt und später erst einen ausgeglühten, als negativer Pol dienenden Draht einbringt, kann man die Gasentwickelung an der negativen Elektrode gänzlich vermeiden.

Chromsäure giebt Sauerstoff an der positiven, Chromoxyd, Wasserstoff und Chrom an der negativen Elektrode.

Kalihydrat und Natronhydrat concentriren sich beim Elektrolysiren der Lösung am positiven Pol; an diesem wird 1 Aeq. inactiver [61]) Sauerstoff, am negativen Pol 1 Aeq. Wasserstoff frei. $KO.HO = K + OHO$. Bei der Elektrolyse von Kalilösung zwischen Eisenelektroden wird am positiven Pol eisensaures Kali gebildet [62]).

Bei der zuerst von Kolbe [63]) ausgeführten Elektrolyse der Salze organischer Säuren tritt primär am positiven Pol 1 Aeq. O und 1 Aeq. des Anhydrids der mit dem Metalle verbundenen Säure, am negativen 1 Aeq. Metall auf. Secundär bewirkt letzteres die Entwickelung von 1 Aeq. H oder eine Reduction des noch vorhandenen Metallsalzes; das Säureanhydrid am + Pol verbindet sich meist mit Wasser, erleidet auch wohl Oxydation durch den activen, zugleich auftretenden Sauerstoff. Bei den Säuren der Fettsäurereihe $C_{n+2}H_{n+2}O_4$ erfolgt im Allgemeinen die Zersetzung nach der Gleichung:

$$M + (C_{2n}H_{2n-1}O_3 + O) = M + (2\,CO_2 + C_{2(n-1)}H_{2n-1}).$$

So giebt essigsaures Kali an der positiven Elektrode Essigsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und deren Methyläther, hauptsächlich aber Dimethylgas und etwas Aethylen [64]). Analog liefert die Elektrolyse von valeriansaurem Kali Dibutyl, welches auch zu Isobutylen oxydirt wird; die von capronsaurem und önanthsaurem Kali resp. Diamyl und Dicaproyl [64a]).

Dem entsprechend verhalten sich auch die Salze der mehrbasischen Säuren: $nR + (nO + X)$. Primär wird 1 Aeq. Metall, R, neben dem elektronegativen Radical $O + \frac{1}{n}X$ gebildet; Zersetzung mit dem Lösungswasser, Oxydation und Bildung secundärer Producte findet man auch hier. Im Allgemeinen geht bei Salzen zweibasischer Säuren folgende Zersetzung vor sich:

$$M + (\tfrac{1}{2}C_{2n}H_{2m}O_k + O) = M + 2\,CO_2 + \tfrac{1}{2}(C_{2(n-2)}H_{2m}O_{k-6}).$$

Fumarsaures Natron giebt an der negativen Elektrode durch die Wirkung des Wasserstoffs Bernsteinsäure, an der positiven Kohlensäure und Acetylen; brommaleinsaure Salze geben Bromacetylen; itaconsaures Kali giebt Allylen u. s. f.

Bernsteinsaures Natron giebt an der Kathode primär Natrium, secundär Natron und Wasserstoff; an der Anode Kohlensäure und Aethylen [65]).

Trichlormethylschwefligsaures Kali zersetzt sich nach der Gleichung: $KO + C_2Cl_3S_2O_5 + 12\,O = KOClO_7 + 2\,SO_3 + 2\,CO_2 + 2\,Cl$. Anfangs treten nur HCl und SO_3 an der Kathode auf; später entsteht daselbst Wasserstoff, an der Anode überchlorsaures Kali [66]).

Milchsaures Kali giebt Kohlensäure und Aldehyd; ätherschwefelsaures Kali zerfällt in Kalium und Aethylschwefelsäure + Sauerstoff u. s. f.

Brande [67]) versuchte aus organischen Basen durch Befeuchten und Auflegen eines Quecksilbertropfens die Amalgame der hypothetischen Radicale Morphinium u. s. w. zu erhalten, doch ohne Erfolg.

Die Elektrolyse von Alkohol, Glycerin, Albumin, Zucker, Stärke, Dextrin und Gummilösungen giebt wenig bestimmte Resultate.

Die meisten organischen Verbindungen sind äusserst schlechte Leiter des galvanischen Stromes.

Das Wasser würde in absolut reinem Zustande wohl gar nicht leiten, schon bei sehr geringen Beimengungen wird es indess leitend [68]). Die vermeintliche Zerlegung desselben in Wasserstoff und Sauerstoff beruht fast stets darauf, dass die Elektrolysen unter Zusatz von Säuren, z. B. HSO_4, vorgenommen werden, wobei letztere in H und $O + SO_3$ zerfällt. Hierbei steht das Volumen des gebildeten Sauerstoffs und Wasserstoffs nur selten im Verhältnisse 1 : 2. Ein Theil des Sauerstoffs tritt als Ozon [69]) auf (s. dieses), welches durch Jodkaliumkleisterpapier leicht nachweisbar ist; Zusatz von Uebermangansäure oder Chromsäure vermehrt dessen Menge nach Baumert [70]) bis auf 1 Milligramm Ozon in 10 Litern Knallgas. Noch mehr Sauerstoff wird zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet; verdünnte Schwefelsäure von 1,4 specif. Gewicht giebt bei grosser Intensität des Stromes und niederer Temperatur das meiste Wasserstoffsuperoxyd; Erwärmen vermindert stets die Menge des auftretenden Ozons und Wasserstoffsuperoxyds. Durch Bildung dieser Körper wird das Volumen des Sauerstoffs vermindert, ebenso durch dessen grössere Löslichkeit in Wasser; es kann daher in einzelnen Fällen auf 1 Vol. O bis 3,5 Vol. H aus Wasser elektrolytisch abgeschieden werden [71]).

Auch die Absorption durch die Elektroden ändert das Mengenverhältniss. Platinirtes Platin kann sowohl von Sauerstoff als auch von Wasserstoff beträchtliche Quantitäten absorbiren. Ein als negativer Pol angewendeter Draht von Palladium nimmt bis zum 936fachen seines Volumens Wasserstoff auf, dehnt sich aber hierbei nur um 4,91 Proc. seines Volumens aus [72]). Wendet man ein Palladiumblech an, so krümmt sich dieses nach dem positiven Pol zu, wird dann wieder gerade und krümmt sich nach der anderen Seite. Dasselbe geschieht auch, wenn man nach der ersten Krümmung die Platte abspült, trocknet und in der Weingeistflamme erhitzt. Hierbei wird der „occludirte" Wasserstoff ausgetrieben. Der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff scheint sehr activ zu sein und wirkt stark reducirend. Graham glaubte eine Legirung von H mit Pd vor sich zu haben, die „Hydrogenium" als festes Metall enthielte. Sie besteht nach Troost und Hautefeuille [72a]) aus Pd_2H (Mol.).

Leitet man einen Strom durch ein Voltameter und kehrt dann dessen Richtung um, so verbinden sich die nun ausgeschiedenen Gase mit den schon an den Elektroden befindlichen. — Der an den Elektroden auftretende Sauerstoff bewirkt oft Oxydationen. So veranlasst der active Sauerstoff je nach dem Metall der Elektroden die Bildung von Silbersuperoxyd, PbO_2, PdO_2, OsO_4, ja sogar von Goldhydroxyd, AuO_3, 3 HO. Der elektrolytische Wasserstoff kann an einer Kathode von Sb oder Te die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente bilden.

Wendet man Quecksilber als eine Elektrode bei der Wasserzersetzung an, so sieht man oft eigenthümliche Bewegungen. Dieses Phänomen ist jedoch durchaus unabhängig vom galvanischen Strome, lässt sich auch ohne diesen hervorrufen und beruht auf einer Aenderung der Adhäsionsverhältnisse, indem das Metall etwa auf der einen Seite durch Sauerstoff oxydirt, auf der anderen durch Wasserstoff vollkommen blank metallisch wird. Die Adhäsion des Wassers nimmt an ersterer Stelle zu, an letzterer ab [73]).

Wanderung der Ionen. Zersetzt man z. B. Kupfervitriollösung zwischen Kupferelektroden, wobei an der Anode ebenso viel Kupfer gelöst, wie an der Kathode abgeschieden wird, so könnte man glauben, das Kupfer würde nur von einer Elektrode zur anderen übergeführt, die Concentration der Lösung bliebe z. B. an den beiden Seiten einer eingefügten Scheidewand vor und nach dem Versuche dieselbe. Dann hätte sich, während in einem eingeschalteten Voltameter 1 Aeq. Wasser zerlegt wird, an der Kathode die Gesammtmenge des festen und

gelösten Kupfers um 1 Aeq. vermehrt, an der Anode um 1 Aeq. vermindert. Statt dessen finden wir an der Kathode nur $^1/_3$ Aeq. Zunahme; es hat sich 1 Aeq. Cu niedergeschlagen, aber dafür sind $^2/_3$ Aeq. $CuSO_4$ nach der Anode gewandert; daher ist auch hier die Flüssigkeit weit dunkler blau als an der Kathode. Würde man Platinelektroden angewendet haben, so würde, während 1 Aeq. SO_4 sich an der + Elektrode ausgeschieden hätte, der Gesammtgehalt an SO_4 daselbst nur um $^2/_3$ Aeq. zugenommen haben.

Ebenso wandern beim Chlorbarium $^2/_3$ Aeq. Cl, aber nur $^1/_3$ Aeq. Ba; überhaupt wandert meist eine grössere Gewichtsmenge nach der positiven als nach der negativen Elektrode. Beträgt der Ueberschuss des Anions an der Anode $\frac{1}{n}$ Aeq., so ist der des Kations an der Kathode $= \frac{n-1}{n}$ Aeq. — Besonders genaue Bestimmungen über die Wanderung der Ionen hat Hittorf angestellt. Für Kupfervitriol fand er z. B., wenn S die Menge Wasser ist, welche in der Lösung auf 1 Thl. Salz kommt, und wenn sich die Gesammtmenge des positiven Ions an der Kathode um $\frac{1}{n}$ Aeq. vermehrt, während gleichzeitig im Voltameter 1 Aeq. Ag ausgeschieden wurde:

S . . .	6,35	9,56	18,08	39,67 bis 148,3
n . . .	+ 0,276	+ 0,288	+ 0,325	+ 0,356 Cu.

Weitere Versuche ergaben, dass nur geringe Abweichungen stattfinden zwischen den Zahlen für die Ueberführung von Cl, Br, J in KCl, KBr, KJ, ebenso für die von SO_4, NO_6, CrO_4 in dem neutralen schwefelsauren, salpetersauren und chromsauren Kali. Ebenso stimmen die Werthe der entsprechenden Na-, auch wohl Ca-, Ba- und Mg-Salze überein. Eine Ausnahme bilden die essigsauren Salze. Die Concentration ist hierbei von grossem Einflusse. Bei der Jod- und Chlorverbindung von Cd und Zn wird in concentrirter Lösung mehr als 1 Aeq. übergeführt. Jodzink und Jodcadmium in concentrirter alkoholischer, letzteres auch in amylalkoholischer Lösung erfahren sogar eine Ueberführung von mehr als 2 Aeq.

Bei der Elektrolyse gemischter Lösungen scheint sich der Strom meist unter den gemischten Elektrolyten nach Maassgabe der Leitungsfähigkeit zu theilen. Häufig werden jedoch nur die Ionen des einen Elektrolyten frei, indem die des anderen secundär aus der Lösung die des ersten ausscheiden. Auch hier ist das Lösungsmittel und dessen secundäre Einwirkung bedeutsam; gemengte Lösungen von Kupfer und Zink geben z. B. bei der Elektrolyse fast nur Kupfer, da das elektrolytisch niedergeschlagene Zink sogleich aus der Lösung eine äquivalente Menge Kupfer ausscheidet und sich selbst wieder löst; setzt man Cyankalium zu, so fallen beide als cohärente Legirung (Messing) aus [74]).

Fügt man hinter einander mehrere, durch Heber, Amianthdochte oder dergl. verbundene Flüssigkeiten in den Stromkreis ein, so werden dieselben eine jede für sich elektrolysirt. Ihre Ionen begegnen sich dann an den Trennungsflächen und vereinen sich daselbst unter Bildung neuer, unlöslicher oder löslicher, wiederum elektrolysirter Verbindungen. Auf diese Weise werden oft die Ionen der einen Flüssigkeit durch die andere geschoben.

Die elektrische Endosmose oder kataphorische Stromwirkung fand Reuss 1807 [75]). Sie besteht in der Fortführung flüssiger Elektrolyten in der Richtung des positiven Stromes, z. B. durch ein poröses Diaphragma. Auch lockere Theile eines solchen Diaphragmas werden mitgerissen [76]). Quecksilber zeigt diese Erscheinung nicht. Mit einem von Wiedemann [77]) construirten Apparate kann man die Menge der durch eine poröse Wand getriebenen Flüssigkeit messen; dieselbe ist der Intensität des Stromes proportional und unabhängig von Dicke und Oberfläche jener Wand. Bei verschieden concentrirten Kupferlösungen ist die Menge der übergeführten Flüssigkeit nahezu dem Salzgehalte umgekehrt proportional. Auch ohne poröse Wand hat Quincke [78]) in Capillarröhren diese Fortführung nachgewiesen. Hierbei fand er, dass auch eine Ueberführung im Sinne des negativen Stromes stattfinden kann. Auch in der Flüssigkeit suspendirte Theilchen legen einen Weg zurück, dessen Länge der durch die Flüssigkeit strömenden Elektricität proportional ist.

Diese Erscheinungen, sowie die Wanderung der Ionen scheinen durch die Elektrisirung der Lösung beim Contact mit den Wänden des Diaphragmas, sowie der Salztheilchen mit dem Lösungsmittel bedingt zu sein. Die so elektrisirten Körper folgen den Anziehungen der durch den Strom im Stromkreise verbreiteten Elektricitäten.

Die Vorgänge der Elektrolyse treten auch in den Zellen selbst auf. Chemisch reines Zink löst sich nicht von selbst in verdünnter Schwefelsäure

auf, wohl aber dann, wenn es mit einer Kupferplatte berührt wird, die ihm in dieser Flüssigkeit gegenüber steht[79]); es bildet sich ein galvanischer Strom, am Kupfer entweicht Wasserstoff in Blasen, am Zink scheidet sich SO_4 ab, welches das Zink löst.

Aehnlich wie die Kupferplatte wirken Kohletheilchen, die in das Zink eingelagert sind, so dass sich in Folge dieser Beimischung käufliches Zink direct in verdünnter Schwefelsäure auflöst. Setzt man zu verdünnter Schwefelsäure, in der sich reines oder in der Säure für sich unlösliches amalgamirtes Zink befindet, Kupfervitriol- oder Platinchloridlösung, so fällt auf dem Zink Kupfer oder Platin nieder, und in Folge der zwischen letzterem und dem Zink entstehenden Ströme wird dasselbe gelöst. Umgekehrt wird Kupfer in Berührung mit einem elektropositiveren Metall, z. B. Zink, schwerer von Säuren gelöst (Metallschutz)[80]).

Die Fällung von Metallen aus ihren Lösungen durch andere Metalle beruht ebenfalls auf galvanischen Strömen. Wird z. B. ein Zinkstab in Bleilösung getaucht, so scheiden die zwischen seinen ungleichartigen Theilen entstehenden Ströme Blei ab; zwischen Zink und Blei entsteht ein Strom, und von Neuem wird auf letzterem Blei in baumartigen Formen ausgeschieden, bis alles Blei niedergeschlagen ist. Die baumartige Vegetation rührt daher, dass die zwischen Zink und Blei auftretenden Ströme vorzugsweise den concentrirten Theilen der Lösung folgen, die verdünnten vermeiden. — Taucht man einen Metalldraht in zwei über einander geschichtete Lösungen von verschiedener Concentration, so scheiden die entstehenden Ströme ebenfalls Metall aus. Dies fand Bucholz[81]); er brachte vorsichtig über Lösungen von salpetersaurem Kupfer, Silber u. s. w. eine Schicht Wasser, tauchte einen Draht des betreffenden Metalls (Cu, Ag) hinein und beobachtete eine Ausscheidung des Metalls an Drähten von demselben Metall.

Bird[82]) und Becquerel[83]) benutzten die in den Elementen wirkenden Ströme zur Darstellung krystallisirter Verbindungen.

Scheiden sich an einer Elektrode oder an der Berührungsstelle zweier gleichzeitig der Elektrolyse unterworfener Körper Substanzen ab, welche dem Strome einen anderen Widerstand leisten als die ursprünglichen Elektrolyten, so findet ein Widerstand des Ueberganges statt. Die Polarisation dagegen besteht in einer Anlagerung von Stoffen an die Elektroden während der Elektrolyse, welche entweder durch sich selbst besondere elektromotorische Wirkungen gegen die Pole oder den Elektrolyt ausüben, oder die Oberfläche der Pole derart verändern, dass diese elektromotorisch eine andere Wirkung ausüben, als vorher.

Bildet der Strom an der Grenzfläche zweier Elektrolyte Stoffe, die sich elektromotorisch anders zu den Elektrolyten verhalten, als diese gegen einander, so wird auch hier die Bezeichnung „Polarisation" angewendet.

Bei der Elektrolyse von Sauerstoffsalzen der Alkalimetalle scheidet sich am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoff ab. Hierdurch wird eine der ursprünglichen entgegen wirkende elektromotorische Kraft hervorgebracht. Der ursprüngliche Strom wird geschwächt.

Verdünnte Schwefelsäure, zwischen Blei- oder Silberplatten elektrolysirt, überzieht die eine derselben (—) mit Wasserstoff, die andere mit Superoxyd. Verbindet man die so veränderten Platten mit einander, so erhält man Ströme von grosser elektromotorischer Kraft (Sinsteden's und Planté's Ladungssäulen). Am auffälligsten ist die Polarisation durch Gase. Gautherot schon fand 1802[84]), dass zwei Platindrähte, die als Elektroden gebraucht worden waren, bei ihrer Verbindung mit einander einen galvanischen Strom geben. Ritter bestätigte diese Wahrnehmung[85]) und construirte die erste sogenannte Ladungssäule; er schichtete eine Reihe von Scheiben desselben Metalls über einander, die durch Scheiben von feuchten Leitern getrennt wurden, und leitete den galvanischen Strom hindurch. Die Ladung wirkte der ursprünglichen Säule entgegen, übte kräftige Wirkungen aus und lenkte die Magnetnadel ab[86]). Früherhin hielt man das Auftreten von Säure und Basis an den Polen für den einzigen Grund der Schwächung, z. B. der Volta'schen Bechersäule und des dabei in entgegengesetzter Richtung fliessenden Stromes. Es lässt sich jedoch zeigen, dass überwiegend durch die Gase der Polarisationsstrom entsteht; so bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinpolen, wobei gar keine Base auftritt und dennoch ein starker Polarisationsstrom erzeugt wird. Nach kurzer Zeit schon ist die Verminderung der Intensität des ursprünglichen Stromes viel zu gross, um aus der Veränderung der Concentration dieser Flüssigkeit erklärt zu werden. Ferner besteht auch nach sorgfältigem Entfernen der an den Elektroden haftenden Lösung die Kraft der Polarisation weiter fort. Alles dagegen, was die an den Platten haftenden Gase entfernt, nimmt auch ihre Pola-

risation weg. In einem Zink-Kupfer-Elemente in verdünnter Schwefelsäure wirkt besonders die Ablagerung von H auf dem Kupfer schwächend; der Sauerstoff dient zur Oxydation des Zinks. Ein durch Elektrolyse mit Sauerstoff überzogener Platindraht ist stark negativ gegen einen gewöhnlichen Platindraht; ein in gewöhnlichen Sauerstoff getauchter Platindraht verhält sich dagegen fast indifferent gegen einen gleichzeitig in Wasser getauchten Draht. Es rührt dies daher, dass der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff Ozon enthält.

Da die Dauer des Polarisationsstromes ziemlich kurz ist, hat man verschiedene Instrumente (zum schnellen Umschalten) construirt, um schnell und wiederholt die ursprüngliche Kette vom Polarisationsapparat zu trennen und letzteren allein mit einem Galvanometer, einem Voltameter u. s. f. zu verbinden. Dies kann z. B. mittelst der selbstthätigen Siemens'schen Wippe geschehen. Die Wippen von Poggendorff[87]) und J. Müller[88]) gestatten das Laden und Entladen mehrerer Wasserzersetzungsapparate zu derselben Zeit.

Die Polarisation an der Grenzfläche von Flüssigkeiten hat E. du Bois-Reymond genau untersucht[89]).

Als „Wogen der Kraft der Kette" bezeichnet man die Schwankungen der Intensität des Stromes, welche die Polarisation hervorruft.

Viele Metalle erleiden Veränderungen ihrer elektromotorischen Kraft durch den Einfluss der flüssigen Elektrolyten, in welche man sie eintaucht, auf ihre Oberfläche. So wird Eisendraht[90]), den man in Salpetersäure von 1,48 specif. Gew. eintaucht, nicht gelöst; er bleibt blank und lässt sich alsdann auch in verdünntere Salpetersäure tauchen, ohne verändert zu werden, falls letztere nicht mehr als 15 Vol. Wasser auf 1 Vol. Säure enthält[91]). Man nennt das so behandelte Eisen passiv. Frischer Eisendraht dagegen wird in Salpetersäure vom specif. Gew. 1,35 angegriffen; nach mehrmaligem Eintauchen und Herausziehen wird er jedoch auch in dieser Säure passiv und bleibt blank[92]). Gegen gewöhnliches Eisen und selbst gegen Kupfer verhält sich das passive Eisen negativ. Nach Schönbein[93]) wird Eisen auch in rauchender Salpetersäure oder salpetrigsaurer Schwefelsäure passiv. Doch wirkt die salpetrige Säure nicht passivirend, sondern vermindert im Gegentheil die Fähigkeit der Salpetersäure, Eisen passiv zu machen. Uebermangansäure mit Schwefelsäure, ebenso Chromsäure befördern dagegen die passivirende Wirkung der Salpetersäure[94]). Wie Salpetersäure wirkt auch die mit chlorsaurem, bromsaurem oder jodsaurem Kali versetzte concentrirte Schwefelsäure[95]). Die Passivität des Eisens wird auch durch Erhitzen in Luft oder Sauerstoff hervorgerufen; auch ein als positive Elektrode in einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit gebrauchter Eisendraht wird passiv (nur nicht in reducirenden Lösungen). Alle diese Umstände weisen darauf hin, dass das Eisen durch einen dünnen Ueberzug von Oxydoxydul seine Passivität erhält. Noch in ziemlich verdünnter Salpetersäure wird Eisendraht in Folge der auftretenden, die Säure zersetzenden Ströme passiv, wenn man ihn mit Kohle, Platin- oder Golddraht berührt, oder an einem Ende mit Bleisuperoxyd oder Silbersuperoxyd überzieht und dann mit diesem Ende zuerst in die Lösung taucht. Das passive Eisen fällt Kupfer nicht aus seinen Lösungen, salpetersaures Silber nur schwer. Stahl hat besonders die Fähigkeit, passiv zu werden, da zwischen den darin enthaltenen Kohletheilchen und dem Eisen Ströme entstehen. Durch Wegnahme der passivirenden Oxydschicht macht man das Eisen wieder activ, so z. B. durch Glühen in Wasserstoff[94]). Auch Berühren mit einem Kupferstäbchen in der Flüssigkeit[96]) macht das Eisen activ. Hierbei tritt zuweilen die Erscheinung der Pulsation[97]) ein, d. h. der in Salpetersäure eingetauchte Eisendraht wird durch die Berührung des Kupfers bald activ, bald wieder passiv, indem ein Strom von den activen zu den passiv gebliebenen Stellen geht, der die activen Stellen durch Sauerstoffausscheidung passiv macht, dann aber auch an den passiven Stellen Wasserstoff abscheidet, wodurch diese wieder activ werden, und so fort. Sehr eisenreiche Legirungen, ebenso Aluminium, Nickel, Kobalt, Wismuth, Zinn und Kupfer können ebenfalls passiv werden[98]).

Theorie der Elektrolyse.

Grotthuss[1]) begründete 1805 eine jetzt allgemein angenommene Ansicht über die Elektrolyse. Die Aequivalente der Bestandtheile eines Elektrolyten, wie H und Cl, denkt man sich im freien Zustande mit gleichviel neutraler Elektricität geladen. Verbinden sie sich zu HCl, so vertheilen sich die Elektricitäten in ihnen; der eine Bestandtheil enthält ebenso viel negative Elektricität mehr als vor der Verbindung, wie der andere positive Elektricität. So ladet sich z. B. Wasserstoff

Theorie d. Elektrolyse: [1]) Phys.-chem. Forsch. S. 115. — [2]) Pogg. Ann. *101*, S. 338.

mit positiver, Chlor mit ebenso viel negativer Elektricität, wenn beide sich verbinden. Im gewöhnlichen Zustande haben die Moleküle HCl verschiedene Lagen gegen einander; bringt man sie aber zwischen die Elektroden, so werden durch die von der einen, positiven zur anderen Elektrode abfallenden Elektricitäten in dem Elektrolyte die elektrisch geladenen Ionen, wie in den Metallmolekülen die elektrischen Massen selbst, nach entgegengesetzten Richtungen gekehrt. Alle Chlorwasserstoffmoleküle in einer Reihe richten sich zunächst so, dass sie ihre mit + Elektricität beladene Wasserstoffseite gegen die negative, ihre mit — Elektricität geladene Chlorseite gegen die positive Elektrode wenden. Sind die bewegenden Kräfte stärker, als die gegenseitige Anziehung von H und Cl in HCl, so reisst sich am + Pol das Chlor des ersten Moleküls los von dem mit ihm verbundenen Wasserstoff; seine — Elektricität vereint sich mit der positiven der Elektrode, es wird unelektrisch. Das frei gewordene Wasserstoffatom verbindet sich mit dem Chloratom des nächstliegenden Moleküls HCl u. s. w., bis zuletzt am — Pol der demselben zunächst liegende Wasserstoff sich ausscheidet und ebenfalls unelektrisch wird. Die neu entstandenen Moleküle HCl drehen wieder ihre Chlorseite der positiven Elektrode zu und die Zerlegung beginnt von Neuem. Zum fortwährenden Drehen und Zerreissen der Moleküle würde eine bedeutende Kraft erforderlich sein, wenn diese sich in Ruhe befänden. Alsdann würde die Elektrolyse erst bei einer bestimmten Intensität des Stromes beginnen, während erfahrungsgemäss auch die schwächsten Ströme Zersetzungen bewirken. Deshalb nimmt Clausius (1857)[2] in Uebereinstimmung mit den neueren Anschauungen über die Wärme an, dass die Moleküle und deren Bestandtheile schon vor dem Durchgange des Stromes nach den verschiedenen Richtungen des Raumes neben einander schwingen. Bei der gegenseitigen Annäherung von entgegengesetzt elektrisch geladenen Theilen zweier Moleküle kann es geschehen, dass diese sich aus ihren Verbindungen losreissen und sich gegenseitig binden. Die so frei gewordenen Molekültheile treffen entweder auf andere Moleküle, denen sie die entgegengesetzt elektrischen Ionen entziehen, oder auch auf freie Theilmoleküle, mit denen sie sich verbinden. So findet schon ohne Strom Zersetzung und Neubildung von Molekülen statt. Der Strom, auch der schwächste, regelt nur die Oscillationen der Atome und Moleküle mehr oder weniger; die freien positiven Ionen gehen im Allgemeinen nach einer, die negativen nach der anderen Richtung; ebenso erleichtert der Strom die Zerlegungen zweier zusammenkommender Moleküle, falls deren Theilmoleküle der anziehenden Kraft der Elektricität folgen können. So werden im Elektrolyten mehr positive Theilmoleküle nach dem negativen Pol und umgekehrt hinbewegt, als ohne den Strom. Die Intensität des hierdurch im Elektrolyten gebildeten Stromes entspricht der Summe des Ueberschusses positiver und negativer Theilmoleküle. Je grösser die Lebhaftigkeit der inneren Bewegung der Moleküle ist, desto leichter werden sie sich gegenseitig zersetzen; die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte steigt mit der Temperaturerhöhung.

Um die elektrolytischen Erscheinungen den neueren chemischen Anschauungen anzupassen, hat man den Satz aufgestellt, dass bei der Elektrolyse stets gleiche Zahlen von Valenzen in den Verbindungen gelöst werden [$FeCl_2$ und Fe_2Cl_6 (Mol.) geben z. B. beide durch denselben Strom gleiche Chlormengen]. Indess ist dadurch noch nicht erklärt, weshalb denn nicht in allen Verbindungen, die dem Strome dargeboten werden, eine solche Lösung stattfindet.

Elektrochemische Theorie und Reihe.

Schon früh wurde der Zusammenhang von Chemismus und Elektricität gefunden, da chemische Processe häufig Elektricität frei machen, oder auch von ihr verursacht werden. Auf Grund der Anschauungen von Davy[1] baute Berzelius[2] die elektrochemische Theorie auf, die in elektrischen Vorgängen das Wesen der chemischen Reactionen sah und lange Zeit die Chemie vollständig beherrschte, von der aber jetzt nicht viel mehr übrig ist, als die Namen „negative und positive Atome und Atomgruppen", welche einen gewissen chemischen Gegensatz bezeichnen. Nach Berzelius sind an jedem Atome die positive und negative Elektricität auf zwei Pole vertheilt; beide sind vorhanden, stets aber die eine in grösserer Menge. Herrscht die positive Elektricität vor, so nennt man den Körper elektropositiv, im entgegengesetzten Falle elektronegativ. Beide Arten

Elektrochem. Theorie u. Reihe: [1]) N. Gehlen's J. *5*, S. 41. — [2]) Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. *5*, S. 46. — [3]) Gilb. Ann. *42*, S. 45; Lehrb. 5. Aufl. *1*, S. 118. — [4]) Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. *1*, S. 100. — [5]) Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung. Heidelberg 1869. — [6]) Die Theorie der Säuren- und Salzbildung und die elektrochemische Theorie. 1875. — [7]) Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. *6*, S. 95, 241.

von Körpern sind gradweise unter einander verschieden; ein weniger elektronegativer Körper ist positiv gegen einen stark elektronegativen. Man hat versucht, die Elemente in eine Reihe zu ordnen, deren äusserste Glieder die am stärksten elektronegativen und elektropositiven Körper bilden [3]):

Elektronegative Körper		Elektropositive Körper		
—	Vanadin	Gold	Cadmium	Lanthan
Sauerstoff	Molybdän	Osmium	Kobalt	Yttrium
Schwefel	Wolfram	Iridium	Nickel	Beryllium
Selen	Bor	Platin	Eisen	Magnesium
Stickstoff	Kohlenstoff	Rhodium	Zink	Calcium
Fluor	Antimon	Palladium	Mangan	Strontium
Chlor	Tellur	Quecksilber	Uran	Barium
Brom	Tantal	Silber	Cerium	Lithium
Jod	Titan	Kupfer	Thorium	Natrium
Phosphor	Kiesel	Wismuth	Zirkon	Kalium
Arsen	Wasserstoff	Zinn	Aluminium	+
Chrom		Blei	Didym	

Die Menge der Elektricität an den Polen der Atome und das Mengenverhältniss beider Elektricitäten ist bei demselben Elemente je nach der Temperatur verschieden. Bei einer chemischen Verbindung lagern sich die entgegengesetzt elektrischen Atome mit den Polen zusammen, an denen die entgegengesetzten Elektricitäten frei sind; zuerst zeigt der elektropositive Körper freie positive, der elektronegative freie negative Elektricität; die Spannung vermehrt sich, bis bei einer gewissen Temperatur die negativen Pole der einen sich an die positiven Pole der anderen Atome legen, so dass die entgegengesetzten Elektricitäten sich ausgleichen. Der flüssige Aggregatzustand macht die Atome beweglicher, er begünstigt also das Zustandekommen der Verbindungen. In der Ausgleichung der zwei Elektricitäten besteht der Process der chemischen Verbindung, daher tritt häufig Wärmeentwickelung bei demselben auf. Auch bei jeder chemischen Verbindung finden sich in den Molekülen die entgegengesetzten Elektricitäten frei vor, und zwar überwiegt eine von beiden. Der stark elektronegative Sauerstoff giebt mit minder negativen Elementen überwiegend negative, mit den positiven Elementen (Metallen) meist positive Verbindungen. Solche positive und negative Körper verbinden sich wie die einfachen Atome, indem ihre entgegengesetzten Elektricitäten einander anziehen und sich ausgleichen. Bei der Elektrolyse wird jedem Theilchen der Bestandtheile seine früher im freien Zustande ihm eigenthümliche Elektricität resp. Polarität wiedergegeben. Es wird von dem Polende, welches die entgegengesetzte Elektricität zuführt, stärker angezogen, als von dem bisher mit ihm verbundenen Bestandtheil, begiebt sich also an dieses Polende.

Jede Verbindung enthält einen positiven und einen negativen Bestandtheil; es kann jedoch einem positiven Bestandtheil gegenüber ein minder positiver die Rolle des negativen Theils übernehmen; dasselbe gilt von den negativen Körpern. Ob diese Bestandtheile einfach oder zusammengesetzt sein mögen, ist hierbei nicht entscheidend. Kommt nun ein dritter Körper hinzu, so kann er den elektropositiven Bestandtheil verdrängen, wenn er stärker positiv, den elektronegativen, wenn er stärker negativ ist. — Wahrhaft erklärt werden die chemischen Beziehungen der Elemente durch diese Theorie nicht, zumal da häufig erst aus den Reactionen auf die elektrochemischen Eigenschaften geschlossen und nachher wieder aus diesen die Reaction erklärt wird. Eine Reihe wie die oben angeführte würde sich nur dann herstellen lassen, wenn man elektrolysirbare binäre Verbindungen der sämmtlichen Elemente unter einander herstellen könnte. Dies ist jedoch nicht möglich. Viele Elemente treten nur secundär als Resultate der Elektrolyse auf. Man benutzte also untergeordnete Reactionen bei Aufstellung der Reihe; bei den Metallen stellte man diejenigen nach der positiven Seite, welche andere Metalle (die man dann als negativer ansah) aus ihren Lösungen fällten, obwohl sich hierbei die Reihe der Metalle je nach dem elektronegativen Bestandtheil des Salzes ändern kann. Viele elektrische und chemische Erscheinungen stehen mit der (ursprünglichen) Theorie von Berzelius in Widerspruch. So war er z. B. auch ein entschiedener Gegner des elektrolytischen Gesetzes von Faraday, da ja nach seiner Ansicht Chlorblei und Wasser, bei deren Verbindung so ungleiche Elektricitätsmengen ausgeglichen wären, nicht in äquivalenten Mengen durch denselben Strom zersetzt werden könnten [4]).

Auf dem Boden der durch die Fortschritte der Chemie neu gewonnenen Thatsachen sucht Blomstrand [5]) die elektrochemische Theorie von Berzelius in bedeutend umgestalteter Form wieder aufzubauen. Es theilen sich nach ihm alle

Elemente in zwei Gruppen, die des Sauerstoffs und die des Wasserstoffs. Diese beiden Elemente allein besitzen eine constante Werthigkeit; alle anderen Elemente wechseln in ihrer Valenz, die der Wasserstoffgruppe haben eine unpaare, die der Sauerstoffgruppe eine paare Anzahl von Valenzen. Es kann Schwefel 2, 4, 6, Chlor 1, 3, 5, 7, Mangan 2, 4, 6, als Doppelatom 6 und 14 Valenzen aufweisen. So ist formell die moderne Theorie der Valenzen angenommen, materiell jedoch im Wesentlichen nur ein anderer Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen gegeben. Daneben erklärt die Annahme der elektrochemischen Kraft die qualitative Seite der Erscheinungen. Der elektrochemische Gegensatz in den Amphidverbindungen, z. B. Na_2SO_4, sei unverkennbar, möge man Na_2O,SO_3 oder $Na_2.SO_4$ (Mol.) schreiben. Die Annahme einer die Materie beherrschenden Kraft des Gegensatzes, der Kern der Berzelius'schen Theorie, erleide keinen Eintrag durch die Schreibweise. H Cl und K Cl sind nach anderer Ansicht gesättigte Verbindungen, doch ist K Cl indifferent, weil in ihm sich die elektrochemischen Gegensätze vollständig ausgeglichen haben, was bei H Cl nicht der Fall sei.

Die Werthigkeit sei bedingt vom Elektrochemismus. Wirkt ein vorherrschend positives oder negatives Element mit ganzer Kraft positiv oder negativ, so zeigt es dabei immer das Minimum der Werthigkeit. Gegen stark positive Elemente wirken also Cl und Br einatomig, gegen minder positive oder vollends elektronegative kann sich ihre stark negative Kraft theilen unter mehrere Atome. Die negative Kraft der Säureradicale (wie SO_2) beruht theils auf der elektrochemischen Natur des darin enthaltenen mehratomigen Elementes, theils auf der Menge des sauermachenden Sauerstoffs. Dass die Anhydride von starken Säuren und Basen [K_2O oder SO_3 u. s. w. (Mol.)] sich gern mit Wasser verbinden, die schwacher Säuren und Basen dagegen weniger, beruht ebenfalls auf dem Streben nach Ausgleichung der Elektricitäten. Die „mächtig prädisponirende Verwandtschaft der Säuren und Basen, oder das Streben nach Bildung von salzartigen Verbindungen" beruht auf derselben Ursache. MnO_2 giebt mit Schwefelsäure unter Erniedrigung, mit Kali (und Sauerstoff) beim Schmelzen unter Erhöhung der Sättigungscapacität (der Werthigkeit) ein Salz; im ersten Falle wird die positive Kraft des Oxyds, im zweiten die negative des Säureradicals gewonnen. Die materiellen Atome sind vorwiegend positiv oder negativ und zu gleicher Zeit polar wirkend (der negative und der positive Pol des Atoms O wirken beinahe wie zwei getrennte Atome!), d. h. die Verbindungskräfte sind im Atom vertheilt. Diese Vertheilung kann durch Einwirkung von aussen gesteigert werden.

v. Gerichten[6]) setzt die Valenz der Atome constant, giebt jedoch zu, dass ein zweiwerthiges Element auf ein einwerthiges seine ganze Kraft concentriren könne. Er sucht die Grundanschauung von Berzelius mit den durch die mechanische Wärmetheorie und die Thomsen'schen Versuche über Wärmetönung gewonnenen Ansichten zu vereinigen. Dabei nimmt er mit E. Edlund[7]) an, dass ein positiver Körper mehr Elektricitätsäther in normalem Zustande enthalte, als ein negativ elektrischer. Hierauf beruhe der elektrochemische Gegensatz. — Zwei auf einander wirkende Moleküle stellen sich, wenn die Bewegungsfähigkeit ihrer Atome dies gestattet, zunächst polar zu einander; dabei lagern sich die zwei Atome oder Atomgruppen, welche bei gleicher Werthigkeit einander den grössten elektrochemischen Gegensatz, die grösste Differenz der Aetherdichte darbieten, aneinander; hieraus folgt der weitere Verlauf der Reaction; zwei Moleküle wirken anormal auf einander, wenn (bei allzu grosser Differenz der Grösse ihrer Bewegungsfähigkeit) jene Aneinanderlagerung nicht möglich ist. Nach Versuchen, namentlich über Einwirkung von Säureanhydriden auf Metalle, Oxyde und Hydroxyde suchte v. Gerichten „die Verschiedenheit der Beziehungen der Atome und Atomgruppen einem Kernpunkte, einem Atome gegenüber, welches vermöge seiner hohen Sättigungscapacität oder seiner geringen lebendigen Kraft oder seines hohen Atomgewichtes als relativ fester Mittelpunkt die Bewegungen der anderen Atome auf sich concentrirt und ebenso die verschiedenen Beziehungen der das Molekül componirenden Atome und Atomgruppen" in Formeln zu fixiren, wobei er durch Verschiedenheit in der Bezeichnung den Grad der Bindung ausdrückt. Seine Formeln sind ein Versuch, noch genauer als in den modernen Structurbildern die Verhältnisse der Atome im Molekül darzustellen, sprechen aber noch weit mehr Hypothesen aus als diese, obwohl v. Gerichten die bekannten Reactionen nach Möglichkeit berücksichtigt.

Die Unzulänglichkeit der elektrochemischen Theorien ist hauptsächlich darin begründet, dass ausserordentlich viele Körper der Elektrolyse nicht fähig sind, und uns nur diese allein einen directen Einblick in die elektrischen Beziehungen der verbundenen Elemente gewährt. Alle sonstigen Betrachtungen über diese Beziehungen beruhen nur auf Hypothesen. *C. C.* — *L.* — (*G. W.*)

Elektricität, Erregung und allgemeine Eigenschaften s. S. 1180.

Elektricität, dynamische s. S. 1181.

Elektricitäts-Leiter s. S. 1180.

Elektrische Batterie s. S. 1185.

Elektrischer Condensator; Elektrischer Duplicator; Elektrische Flasche oder Leydener Flasche s. S. 1181.

Elektrische Kanone oder Pistole, ein Apparat von Form einer Kanone oder Pistole zum Explodiren von Knallgas mittelst des elektrischen Funkens.

Elektrische Spannung s. S. 1182.

Elektrisirmaschine s. S. 1181.

Elektrochemie s. S. 1194.

Elektrochemische Reihe s. S. 1209.

Elektroden; Elektrolyse; Elektrolyte; Elektrolytisches Gesetz s. S. 1196.

Elektrometer s. S. 1180.

Elektromotorische Spannungsreihe s. S. 1182.

Elektronegativ und **-positiv** s. S. 1196.

Elektro-Nitrogurete s. S. 1202.

Elektrophor s. S. 1181.

Elektroskope s. S. 1180 und 1188.

Elektrotypie ist das galvanoplastische Copiren von Letternsatz, Vignetten u. dgl. für Zwecke des Buchdruckes genannt.

Elektrum syn. Bernstein. Elektrum wird auch als eine Mittelspecies zwischen Gold und Silber aufgestellt mit dem specif. Gew. = 13 bis 16, worin der Goldgehalt von 84,5 bis 37,8 und der Silbergehalt von 15,5 bis auf 62,2 beträgt. Es ist speisgelb bis gelblich-weiss. *Kt.*