

## C.

**Cacao.** (Cacaobohne.) Der Cacao ist der Samen von *Theobroma Cacao* L. eines südamerikanischen Baumes aus der Familie der Byttneriaceen. Nach Lampadius machen die Schalen 11,3 Proc. von dem Gewichte des Cacao aus, während er in den Kernen folgende Bestandtheile fand: Oel 53,10, Pflanzeneiweiß 16,70, Stärke 10,91, Gummi 7,75, rothen Farbstoff 2,01, Pflanzenfaser 0,90, Wasser 5,28. Die Asche beträgt 2 Proc. und besteht aus phosphorsaurem Kalk. Wegen des Gehaltes an Oel, Eiweiß und Stärke geben die Cacaobohnen ein ebenso nahrhaftes als angenehmes Nahrungsmittel, bekannt unter dem Namen der Chokolade. Dieselbe wird bereitet, indem der von den Schalen befreite Cacao unter Erwärmen höchst fein zerrieben und mit Zucker und feinen Gewürzen vermischt wird. — Ganz neuerlich hat Woskresensky in den Cacaobohnen auch einen krystallisirbaren stickstoffhaltigen Körper entdeckt. Er hat ihn Theobromin genannt (s. d. Artikel).

S.

**Cacaobutter.** (Cacaoöl; Cacaofett; *Butyrum Cacao.*) Das feste Oel des Cacao (s. oben) wird gewonnen, indem die von den Schalen befreiten Bohnen unter Erwärmen sehr fein zerrieben, mit dem Zehnfachen ihres Gewichts von kochendem Wasser vermischt und zwischen erwärmten, verzinneten Eisenplatten ausgepresst werden. Das unreine Oel scheidet sich nach dem Erkalten von dem Wasser und wird durch Absetzen und Filtriren in der Wärme gereinigt.

Die Cacaobutter ist wenig gefärbt, gelblich, von dem milden, angenehmen Geruch und Geschmack der Bohnen. Durch Behandlung mit kochendem Alkohol lässt sie sich leicht vollkommen reinigen und erscheint alsdann farblos und ohne Geruch. Sie besitzt die Festigkeit des Talgs, schmilzt, nach den älteren Angaben bei  $+ 50^{\circ}$ , während neuere Beobachter (Pelouze, Stenhouse) den Schmelzpunkt bei  $+ 29^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  angeben. Das specif. Gew. der Cacaobutter ist 0,91. Nach Boussingault, welcher Cacaobutter aus frischen Bohnen untersuchte, besteht dieselbe aus: Kohlenstoff 0,766, Wasserstoff 0,119, Sauerstoff 0,115.

Wegen ihrer ausgezeichneten Unveränderlichkeit (man fand sie nach 17 Jahren noch nicht ranzig), eignet sich die Cacaobutter vorzugsweise zu Präparaten, bei welchen das Ranzigwerden vermieden werden soll.

Die Zersetzungsproducte der Cacaobutter durch die Verseifung sind von Stenhouse untersucht worden. Er fand, dass die dabei gebildete Säure größtentheils aus Talgsäure besteht, wie die von ihm angestellte Analyse der abgeschiedenen Säure beweist. Außerdem scheint sich noch Margarinsäure zu bilden. Die kaum merkliche Quantität von Fettsäure, welche die Cacaobutter bei der Destillation liefert, zeigt, dass die Cacaobutter Oelsäure nur in unbedeutlicher Menge enthalten kann. S.

**Cacaoroth.** Das Cacaoroth ist der von Lampadius in der Analyse des Cacao angeführte, 2,01 Proc. desselben beiträgende, rothe Farbstoff. Er wird erhalten, indem das alkoholische Extract des Cacao mit Wasser behandelt und die Lösung verdunstet wird. Das Cacaoroth besitzt eine karmoisinrothe Farbe, ist unlöslich in Aether, wird von Alkalien blau gefärbt und aus der Auflösung durch essigsäures Bleioxyd blau, durch Zinnchlorür lilafarbig gefällt. Es ist vielleicht dieselbe Substanz, die Schrader als eigenthümlichen, rothbraunen Extractivstoff des Cacao beschreibt, der mit dem des Caffees viel Aehnlichkeit besitzen und wie dieser durch Eisensalze mit grüner Farbe gefällt werden soll. —

S.

**Cacholong,** ein aus amorpher Kieselsäure bestehendes, opalartiges Mineral, welches in seiner äußern Gestalt und der Art seines Vorkommens dem Chalcedon nahe steht, der es auch zuweilen begleitet. Es ist von bläulich, röthlich oder gelblich weißer Farbe, und wird, geschliffen, wie die übrigen Quarz- und Opalarten benutzt.

B.

**Cactin.** — Aus den Blüten von *Cactus speciosus* erhielt Vogel durch Ausziehen mit schwachem Alkohol 30 Proc. einer carminrothen, in Aether und Alkohol unlöslichen, färbenden Materie. Nach Behandlung der Blumenblätter mit dem Weingeist zog ein Gemenge von Aether und Alkohol 5 — 10 Proc. einer scharlachrothen Materie aus. Beide Farbstoffe sind in Wasser löslich. (*Journ. de pharm. Bd. XXII., p. 664.*)

Wl.

**Cadet's Flüssigkeit** s. Kakodyl.

**Cadmia.** Der Name, welchen die Griechen dem Zink beilegen, zu Ehren des Cadmus, der sie mit diesem Metall bekannt machte. S.

**Cadmia fornacum** (*Tutia alexandrina*; Ofenbruch) heißt in den Apotheken eine unreine zusammengesinterterte Art von Zinkoxyd, welche beim Schmelzen der Zinkerze und beim Messingbrennen sich an den Wänden der Oefen ansetzt. Dasselbe enthält häufig Kadmium, welches auch darin zuerst aufgefunden wurde und daher seinen Namen erhalten hat.

S.

**Cadmia fossilis.** Der lateinische Name des Galmey's, des gewöhnlichen Zinkerzes.

S.

**Cadmium** s. Kadmium.

**Cäment,** römisches C., hydraulischer Kalk, hydraulischer Mörtel. — Es giebt Kalksteinarten, welche, nachdem sie gebrannt worden sind, sich mit Wasser nicht oder nur unbedeutend erhitzen, sich nicht lösen, nicht damit zerfallen, die aber, wenn sie im gebrannten und fein gepulverten Zustande mit Wasser zu einem Brei angerührt werden, eine Masse geben, die bald anfängt, zu erhärten, und die zuletzt, wenn man sie längere Zeit unter Wasser liegen läßt, eine steinartige Festigkeit annimmt. Eine solche, nach dem Brennen unter Wasser erhärtende, Kalkmasse nennt man Cäment oder hydraulischen Kalk.

Das Wort Cäment wird aber auch häufig in einem andern Sinne gebraucht. Man weiß nämlich schon längst, dass man eine ähnliche, unter Wasser erhärtende Masse bekommt, wenn man gewöhnlichen, gelöschten Kalk (Kalkhydrat) mit gewissen kieselerdehaltigen Mineralsubstanzen in Pulverform innig vermischt. Solche cämentbildende Substanzen pflegt man ebenfalls Cäment zu nennen. Wir werden in dem Fol-

genden unter Cäment stets die unter Wasser erhärtende Kalkmasse verstehen, sey sie erhalten durch Brennen von natürlichen Cäment-Kalksteinen, oder durch Zusammensetzung aus Kalkhydrat und cämentbildenden Mineralsubstanzen.

Das Cäment ist für die Baukunst ein höchst wichtiger Gegenstand. Wegen seiner Eigenschaft, in Wasser nicht zu erweichen, sondern im Gegentheil zu einer steinartigen, für Wasser undurchdringlichen Masse zu erhärten, dient es allgemein als Mörtel zu allen Mauerungen unter Wasser; es ist für die Ausführung von Wasserbauten der verschiedensten Art, für Kanäle, Brückenfundamente, Gussmauern etc. ganz unentbehrlich geworden, abgesehen von den vielen andern nützlichen Anwendungen, die man davon in allen den Fällen machen kann, wo man überhaupt eine der Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit widerstehende Bekleidung oder Verkitung nöthig hat. Auch ist seine Darstellung schon längst der Gegenstand der sorgfältigsten technischen und wissenschaftlichen Untersuchungen gewesen, und seine Fabrikation hat sich gegenwärtig zu einem wichtigen Zweig der Industrie erhoben.

Die ausführlichsten Untersuchungen über die Natur des Cäments sind in Frankreich von Vicat, in Deutschland von J. N. Fuchs angestellt worden. Dem Letztern verdankt man die eigentliche Aufklärung über die chemische Natur desselben\*).

Die wesentlichen Bestandtheile eines jeden Cäments vor der Behandlung mit Wasser sind *kaustische Kalkerde* und *Kieselerde*. Die Ursache des Erhärtens unter dem Einfluss von Wasser ist sehr einfach, sie besteht in der Hauptsache in einer auf dem nassen Wege vor sich gehenden chemischen Vereinigung der Kalkerde und der Kieselerde unter gleichzeitiger chemischer Bindung von Wasser, sie besteht also in der Bildung eines wasserhaltigen Kalkerde-Silicats. Ohne Kieselerde kann kein Cäment entstehen, Kieselerde ist der nothwendige Bestandtheil eines jeden Kalksteins, der Cäment bildet, oder einer jeden mit Kalk Cäment bildenden Mineralsubstanz.

Solche kieselerdehaltige Mineralien, welche mit Kalk Cäment bilden, können dabei andere Basen enthalten, wie namentlich Thonerde und Talkerde, ohne dass diese die Cämentbildung verhindern, im Gegentheil, sie befördern sie in den meisten Fällen offenbar durch Bildung von Doppelsilicaten, wie denn auch andrerseits ein talkerdehaltiger Kalkstein (Dolomit) vortreflich zur Cämentbildung geeignet ist.

Ein gewisser Zustand der Kieselerde ist bei der Cämentbildung nothwendige Bedingung. Sie muss sich in dem Zustande befinden, in welchem sie in denjenigen Silicaten enthalten ist, die bei der Zersetzung mit Säuren gelatiniren. In diesen Zustand wird sie versetzt, wo sie sich nicht ursprünglich darin befindet, wenn man gewisse Silicate für sich einer sehr heftigen Hitze aussetzt, oder wenn man irgend ein Silicat mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, namentlich Kalkerde, glüht. Die Silicate, wenn sie vorher nicht durch Säuren zersetzbar waren, lassen sich dann leicht dadurch aufschließen unter Abscheidung der Kieselerde in gelatinöser Form.

Wird so erhaltene oder durch Salmiak aus einer Lösung in Alkali gefällte Kieselerde nach dem Trocknen mit Kalkhydrat und Wasser zu

\*) Dingler's polytechn. Journal, Bd. 49. p. 271. Auch in Poggend. Annalen Bd. 27. p. 591.

einer steifen Masse innig vermischt und in Wasser gelegt, so geht allmählig die Vereinigung zu einem Silicat vor sich, die Masse erhärtet wie Cäment, und bildet nachher bei der Zersetzung mit Salzsäure eine ausgezeichnete Gallerte.

Hat man dagegen solche Kieselerde geglüht oder nimmt man Pulver von Bergkrystall, Quarz oder Sand und vermischt sie mit Kalkhydrat, so findet keine Vereinigung statt, es bildet sich durchaus keine cämentartige Masse, wie fein gerieben auch die Kieselerde gewesen seyn mag. Glüht man aber das Quarzpulver heftig mit Kalk, so bildet nachher die pulverisirte Masse mit Kalk Cäment.

Eben so verschieden verhalten sich die als Mineralien vorkommenden Silicate. Der Feldspath (kieselsaures Thonerde-Kali), der Thon (kieselsaure Thonerde), sie bilden mit Kalkhydrat kein Cäment. Werden sie aber einer heftigen Hitze ausgesetzt, besonders in Vermischung mit etwas Kalk, so geben sie nachher Cäment. Aehnlich dem gebrannten Thone verhalten sich ohne Vorbereitung die ähnlich zusammengesetzten vulkanischen Silicatmassen, Trass und Puzzuolane, welche in Folge ihrer Entstehung die Kieselerde in dem gelatinirenden Zustande enthalten.

Enthalten die zur Cämentbereitung dienenden Materialien Kali oder Natron, wie es z. B. bei den Feldspathen, den meisten Thonarten etc. der Fall ist, so wird ein großer Theil des Alkalis während des Erhärtens unter dem Wasser ausgeschieden und löst sich im Wasser auf, indem Kalkerde an seine Stelle tritt und sich mit der Kieselerde verbindet.

Es ist natürlich, dass bei der Cämentbildung das Quantitative von wesentlichem Einfluss seyn müsse. Da sie offenbar auf der Bildung bestimmter proportionirter Verbindungen beruht, so muss zur Entstehung eines richtigen Cäments wenigstens ein ungefähres, bestimmtes relatives Verhältniss zwischen Kieselerde und Base oder Basen vorausgesetzt, es darf, wie die Erfahrung gezeigt hat, besonders die Kieselerde nicht über einen gewissen Punkt mit Kalk gesättigt werden. Uebrigens bleibt noch näher zu ermitteln übrig, welche quantitative Zusammensetzung eigentlich die, wie es scheint zeolithartige, Verbindung hat, die im Cäment entsteht, und die bis jetzt noch nicht rein und isolirt dargestellt worden ist.

Man hat das Erhärten des Cäments wie das Erhärten des gebrannten Gypses zu erklären gesucht, nämlich dadurch, dass ein schon vorhandenes Silicat Krystall-Wasser binde. Allein diese Erklärung wäre unanwendbar in allen den Fällen, wo Cäment aus reinem Kalkhydrat durch Zumischung von Kieselerde oder Silicaten entsteht, wo also die Silicat-Bildung offenbar erst unter dem Einflusse des Wassers vor sich geht. Uebrigens kann man zugeben, dass an der, besonders mit der Zeit so sehr zunehmenden bindenden Eigenschaft des Cäments auch die Kohlensäure der Luft und des Wassers einigen Antheil habe, indem sie das überschüssig beigemischte Kalkhydrat allmählig in harten kohlensauren Kalk umwandelt.

Was die technische Bereitung des Cäments betrifft, so geschieht sie, wie bereits oben angedeutet wurde, auf zweierlei Weise, nämlich entweder ganz einfach durch Brennen eines thonhaltigen Kalksteins (natürlichen hydraulischen Kalks), oder durch Vermischen von gewöhnlichem Kalkhydrat mit gewissen Silicaten (künstliche Cämente oder hydraulische Mörtel).

1) Natürliches Cäment. Das erste Cäment dieser Art kam zu

Ende des vorigen Jahrhunderts unter dem Namen Romain Cement aus London in den Handel. Noch jetzt wird es daselbst in großer Quantität und von vorzüglicher Güte fabricirt. Man weiß nun, dass es durch Brennen von einem, in einzelnen Nieren an der Themse und am Meeresgestade vorkommenden, sehr dichten Kalkstein, der aus dem Thon der Tertiär-Formationen herkommt, gemacht wird. Aehnliche Kalksteine fand man nachher überhaupt in den Tertiär-Formationen auch anderer Länder und an vielen Orten. Sie gehören im Allgemeinen zu der Art von Gestein, das man Kalkmergel zu nennen pflegt. Es ist ein dichter Kalkstein von theils bläulicher, theils gelblicher Farbe. Er ist zu dem gewöhnlichen Kalkbrennen untauglich, weil er sich in dem stärkern Kalkofen-Feuer todt brennt, d. h. nach dem Brennen nicht löschen lässt. Er ist im Wesentlichen ein inniges Gemenge von kohlen-saurem Kalk mit Thon, welcher letztere bei den besten Cämentsteinen ungefähr  $\frac{1}{4}$  vom Ganzen ausmacht. Gewöhnlich enthält er außerdem mehr oder weniger kohlen-saures Eisenoxydul, Manganoxydul und Talkerde, und oft liefern gerade die talkerdehaltigen die besten Cämente. Uebrigens hat man mitunter Kalksteine gefunden, die bei der Analyse das zur Cämentbildung richtige Verhältniß von Thonerde und Kieselerde gegeben haben sollen, und dennoch zur Cämentbereitung untauglich waren. Dies kann darin seinen Grund haben, dass solche Kalksteine nicht aus einem homogenen Gemenge, sondern aus abwechselnden Lagen von Thon und Kalk bestehen, oder dass der größere Theil der Kieselerde in Form von Sand darin enthalten ist.

Das Brennen der Cämentsteine geschieht in ganz ähnlichen Oefen, wie sie zu dem gewöhnlichen Kalkbrennen angewendet werden. Aber diese Operation ist hier mit der größten Umsicht zu leiten, denn von dem richtigen Feuergrad hängt größtentheils die Güte des Products ab. Im Allgemeinen geschieht das Brennen bei einer mäßigen Rothglühhitze, deren Grad und Dauer sich aber nach der ungleichen Natur der Steine richten muss und nur durch Proben gefunden werden kann. Ist die Hitze zu schwach, so wird die Kohlensäure nicht gehörig ausgetrieben, der Kalk wird nicht in den verbindungs-fähigen Zustand versetzt, er wirkt nicht zersetzend, nicht aufschließend auf das Thonerde-Silicat; ist sie zu stark, so gehen die Bestandtheile des letztern mit dem Kalk andere Arten von Verbindungen ein, auf die das Wasser nicht wirkt.

Die gebrannten Steine werden unter einem Pochwerk gepulvert oder unter vertikal laufenden Mühlsteinen gemahlen, das Pulver wird gesiebt und in luftdichten Tonnen aufbewahrt. Es bildet gewöhnlich ein gelbliches oder bräunliches feines Pulver, gefärbt durch Eisenoxyd. Ein gutes Cäment, wenn es mit Wasser zu einem Brei angerührt wird, fängt schon nach wenigen Minuten an zu erhärten, ohne merklich an Volum zuzunehmen, und bildet mit der Zeit, besonders unter Wasser, einen wahren Stein. Es wird so fest, dass zwei damit zusammengekittete Steine, nach monatelangem Verweilen in Wasser, eher zu zerbrechen als von einander zu trennen sind. Ein auf die Masse gleichzeitig ausgeübter Druck, wodurch die Theilchen einander mehr genähert werden, befördert die bindende und erhärtende Eigenschaft des Cäments wesentlich. Bei Mauerungen wird er gewöhnlich durch das Gewicht der auf einander liegenden Steinmassen von selbst hervorgebracht. Es versteht sich, dass ungleiche Cämentsteine Cäment von sehr ungleicher Güte geben können. Je nach seinen Anwendungen wird es entweder unvermischt

für sich, oder, wie der gewöhnliche Mörtel, mit einer gewissen, oft bedeutend großen Menge von Sand vermengt angewendet. Sein Gebrauch erfordert Uebung und Kenntniss von Seiten des Arbeiters; es muss stets nur in kleinen Mengen auf einmal angemacht und auf die vorher nassgemachten Gegenstände rasch aufgetragen werden; es muss dies geschehen, ehe es zu erhärten anfängt. Darum muss auch der Sand vor der Zumischung des Wassers zugesetzt werden.

2) Künstliche Cämente oder hydraulische Mörtel. Diese Art war schon den Römern bekannt; sie machten sie aus gewöhnlichem gelöschten Kalk und Puzzuolane, einem vulkanischen Product aus der Gegend zwischen Rom und Neapel, namentlich bei Puzzuoli. Es kommt auch in anderen Ländern in der Nähe verloschener Vulkane vor, wie z. B. in der Auvergne, und ist noch jetzt eines der besten Materialien zur Cämentbereitung. Es ist ein aus zertrümmerten Eruptionproducten zusammengekitteter vulkanischer Tuff, dessen wesentlichste Bestandtheile Thonerde-Silicate sind. Das zweite zur Cämentbereitung geeignetste und am häufigsten dazu angewandte Material ist der Trass, ebenfalls ein, besonders aus Bimssteinstücken bestehendes, ähnlich zusammengesetztes, poröses Conglomerat, welches sich als Product verloschener Vulkane, wie namentlich am Rhein bei Andernach etc. häufig findet. Puzzuolane und Trass werden fein gemahlen und im Allgemeinen auf 2 Thle. mit 1 Thl. Kalkhydrat und 1 Thl. Sand vermischt, welches Gemenge dann zu Cäment erhärtet. Aehnlich gute Cämente können erhalten werden aus Kalkhydrat und gemahlener Hohofenschlacken, sehr stark gebrannten Ziegel- und Töpferwaaren-Scherben u. s. w. Bei Paris wird in einer sehr ausgedehnten Fabrik ein Cäment auf die Weise gemacht, dass Kreide und Thon (4 Thle. auf 1 Thl. dem Maafs nach) unter senkrecht auf einer Fläche laufenden Mühlsteinen mit Wasser zu einer homogenen Masse innig vermischt werden, die dann in Stücke geformt, getrocknet, in Kalköfen gebrannt und nachher wieder gemahlen wird. Wr.

#### A n h a n g z u C ä m e n t .

1) Mastic-Cäment (*pierre artificielle*) hat man eine Masse genannt, welche in England, Frankreich und Belgien gleichsam als ein künstlicher Sandstein, zu Bauten, zu architectonischen Verzierungen, selbst zur Anfertigung von Statuen und anderen Kunstwerken in Anwendung gekommen ist. Heeren hat dieses Cäment chemisch untersucht, und seine Darstellung beschrieben \*). Es ist nämlich eine Mischung von Sand, Kalkstein und etwas Bleiglätte, welche mit Leinöl angemacht, und so verarbeitet wird. Frisch bereitet hat sie wenig Zusammenhang, nach 24 bis 48 Stunden erhärtet sie jedoch schon, nach einigen Wochen erlangt sie die Festigkeit des gewöhnlichen Sandsteins, und nach Verlauf eines halben Jahres, oft schon früher, ist sie so hart geworden, dass sie am Stahl Funken giebt.

Das Bindemittel in diesem Cäment ist ohne Zweifel die Verbindung des Bleioxyds mit dem Oel, welches schon an und für sich an der Luft trocknet. Sie durchdringt das Gemenge von Sand und Kalkstein sehr gleichförmig und verkittet die einzelnen Körnchen desselben. Der Kalk-

\*) Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbevereins, 14te Lieferung.

stein ist eigentlich nicht unbedingt nothwendig, allein das feine Pulver desselben füllt die Zwischenräume zwischen den Sandkörnern aus, daher ein bloß mit Sand bereitetes Cäment sehr porös ist. Anstatt des Kalksteins kann man sich aber, nach Heeren's Versuchen, mit dem besten Erfolge des beim Bearbeiten von Sandstein abfallenden Staubes bedienen. Was das Verhältniss der Substanzen anbetrifft, so ergab die Analyse eines englischen Mastic-Cäments, wie es in Hamburg verbraucht wird: 35 Proc. Sand, 62 Proc. Kalkstein und 3 Proc. Bleiglätte. Bei Versuchen, dieses Cäment nachzumachen, fand Heeren, dass eine Abänderung der Mengenverhältnisse dieser Substanzen auf die Qualität des Products von keinem großen Einfluss ist; zu viel Kalkstein vermindert die Härte, zu wenig bewirkt Porosität. Die härteste, feinste und schönste Masse gab ein Gemältniss von bloßem Sandsteinpulver mit 10 bis 12 Proc. Bleiglätte, wiewohl dasselbe für die Anwendung im Großen zu theuer seyn würde.

Auf 100 Thle. einer solchen Mischung kommen etwa 7 Thle. Leinöl, welches je älter, um so besser ist, daher Leinölfirniß sich am besten dazu eignet. Man mengt das Ganze recht sorgfältig, wobei es die Consistenz eines feuchten Sandes annimmt. Vor der weitem Anwendung wird es in Formen eingestampft oder gepresst, wodurch sich sein Zusammenhang vermehrt, so dass es sich leichter verarbeiten lässt. Flächen, welche man mit diesem Cäment bekleiden will, müssen zuvor gereinigt und mit Leinöl oder Leinölfirniß überstrichen werden. Auch zum Ausfügen oder Ergänzen abgestoßener Stellen hat man sich dieser Mischung mit dem besten Erfolge bedient, und ihre Fähigkeit, den Zutritt des Wassers abzuhalten, welche außerordentlich groß ist, macht sie um so schätzbarer.

2) Asphalt-Cäment, Asphaltkitt (*Mastic bitumineux*), eine in neuerer Zeit besonders in Frankreich als ein wasserdichtes Material zur Herstellung von Trottoirs, zur Bedeckung von Terrassen und Dächern, zum Auskleiden von Wasserreservoirs u. s. w. in Anwendung gekommene Masse. Es kommt nämlich an mehren Orten, z. B. zu Seyssel im Departement de l'Ain und zu Lobsann im Departement des Niederrheins, ein von Asphalt durchdrungener Kalkstein vor, welchen man trocknet, pulvert und in einem Kessel heiß macht, worauf ihm  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts an reinem Asphalt hinzugesetzt, und das gleichförmige Gemenge in Formen gegossen wird, worauf es in den Handel kommt. Bei der Anwendung dieses Cäments wird es durch Erwärmen flüssig gemacht, und mit grobkörnigem Sand vermischt, so dass sich das Ganze auf die zu bedeckende Fläche ausgießen lässt. Auch in Deutschland hat man von diesem Cäment Anwendung gemacht, wiewohl neuerlich dem Asphalt häufig Steinkohlentheer substituirt worden ist.

R.

Cämentation, Cämentiren. Man versteht hierunter den Vorgang, wo unter dem Einfluss einer höhern Temperatur ein fester Körper einen andern festen, ohne dass einer von ihnen liquid oder gasförmig wird, so durchdringt, dass eine chemische Vereinigung oder Einwirkung vor sich geht. Diese Art der Vereinigung ist bis jetzt hauptsächlich bei der Bildung des Kohlenstoff-Eisens beobachtet worden, namentlich bei der Art der Bildung des Stahls, wobei Stabeisen längere Zeit zwischen Kohlenpulver geglüht und dabei durch seine ganze Masse hindurch von Kohle durchdrungen wird. Die Erklärung des Vorgangs

siehe bei Cämentstahl. Beim Platin, Iridium und Palladium hat man ein ähnliches Verhalten zur Kohle beobachtet, so wie auch die Bildung des Silicium-Platins, durch Glühen von Platin zwischen einem Gemenge von Kieselerde und Kohle, hierher zu gehören scheint.

Man hat aber den Begriff von Cämentation auch auf die Fälle ausgedehnt, wo leicht reducirbare Metalloxyde durch ihre ganze Masse hindurch und ohne dass nothwendig Schmelzung stattfindet, dadurch reducirt werden, dass man sie, äußerlich mit Kohle umgeben, also nur auf der Oberfläche ihrer Masse mit Kohle in Berührung, einer angemessenen hohen Temperatur aussetzt. Eisenoxyd und Nickeloxyd z. B., in einem mit Kohle ausgefüllten bedeckten Tiegel (siehe Kohlentiegel) der Weißglühhitze ausgesetzt, werden, ohne weitere innere Beimischung von Kohle und ohne zu schmelzen, vollständig zu Metall reducirt. Die Ursache dieser Wirkung ist vielleicht zum Theil dieselbe, wie bei der Stahlbildung; zum Theil kann sie von dem Kohlenoxydgas abhängen, welches theils auf Kosten der in der porösen Kohle eingeschlossenen Luft, theils auf Kosten des mit der Kohle in unmittelbarer Berührung befindlichen Oxyds gebildet wird und nun schichtweise die übrige Oxydmasse reducirt und sich dabei in Kohlensäure verwandelt, die mit der glühenden Kohlenmasse in Berührung wieder zu Kohlenoxyd zurückgeführt wird und so fortwirkt. Man hat sich durch Versuche überzeugt, dass es jedenfalls nicht das Kohlenoxydgas des Feuers ist, welches etwa hierbei die Reductionsgefäße durchdringt und die Reduction bewirkt. Wr.

**Cämentkupfer.** In Gruben, welche Kupferkies, Kupferglanz oder andere Schwefelverbindungen des Kupfers enthalten, bildet sich theils durch Oxydation an der Luft, theils in Folge des Feuerensetzens, welches zur leichtern Gewinnung der Erze in Anwendung kommt, und welches gleichsam ein Röstprocess ist, schwefelsaures Kupferoxyd, natürlich neben anderen schwefelsauren Salzen (von Eisenoxydul, Zinkoxyd u. s. w.). Die Grubenwasser lösen diese Salze auf, und heißen da, wo dieses stattfindet, Cämentwasser. Dergleichen kommen in vielen Gegenden vor, z. B. im Rammelsberg bei Goslar, in dem Zinnstock von Altenberg im Erzgebirge, zu Neusohl und Schmöllnitz in Ungarn, zu Falun in Schweden, auf der Insel Anglesea, u. s. w.

Den Kupfergehalt dieser Grubenwasser scheidet man nun durch hineingelegtes Stabeisen (alte eiserne Geräthschaften, Ketten, Stangen etc.), welches man hineinlegt, wobei es sich mit Kupfer bekleidet, während sich eine äquivalente Menge Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul auflöst. Das auf diese Weise beiläufig gewonnene Kupfer führt den Namen Cämentkupfer. Eine andere Art seiner Gewinnung besteht darin, dass man die Mutterlauge von gerösteten Kupfersteinen auf gleiche Art mit Eisen behandelt, wie dies im Mansfeldischen geschieht, wo man sich zur Fällung der gerösteten Eisensauen bedient. Das bei galvanoplastischen Arbeiten erhaltene Kupfer ist gleichfalls Cämentkupfer.

Was die Form betrifft, in welcher sich das Metall bei diesem Prozesse niederschlägt, so sind es bald feste, dichte Bleche oder Platten, bald dendritische, trauben- und haarförmige Gestalten; selten sind die Massen aus kleinen unterscheidbaren Krystallen, Octaedern und Würfeln zusammengesetzt.

Das Cämentkupfer wird theils für sich gar gemacht, theils bei der Schwarzkupferarbeit dem Garrost hinzugesetzt.

Zuweilen bildet sich Cämentkupfer beim Krystallisiren von Kupfervitriollaugen, wobei es sich in schwammähnlichen Massen absetzt, ohne dass Eisen zugegen ist. Diese Erscheinung beruht auf einem Gehalte der Lauge an schwefelsaurem Kupferoxydul, welches sich allmählig in schwefelsaures Kupferoxyd und Kupfer zerlegt.

R.

Cämentstahl nennt man die Stahlart, welche durch längeres Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver erhalten wird, wobei das Eisen, ohne flüssig zu werden, diejenige Menge von Kohlenstoff aufnimmt, wodurch es die Eigenschaften des Stahls erlangt.

Zur Darstellung von Cämentstahl bedient man sich eines harten körnigen Stabeisens, in Form von Stäben von  $1\frac{1}{4}$  bis 2 Zoll Breite und höchstens  $\frac{3}{8}$  Zoll Dicke. Ihre Länge richtet sich nach der der Cämentirkästen, welche 8 bis 15 Fufs lang, 26 bis 36 Zoll breit und ebenso hoch sind. Sie bestehen aus feuerfestem Thon, und ruhen auf untergesetzten Steinen, so dass sie sowohl unten als auf allen Seiten vom Feuer umspült werden können. Sie stehen in viereckigen Oefen mit flachem Gewölbe, welche den Glasöfen ähnlich sind, und deren Zug durch Oeffnungen im Gewölbe regulirt wird. Als Brennmaterial bedient man sich des Holzes, der Holz- oder Steinkohlen, welche auf einen Rost geworfen werden. Den Boden der erwähnten Cämentirkästen bedeckt man zunächst mit einer 2 Zoll hohen Schicht von Cämentirpulver, d. h. einem Gemenge von Kohlenpulver und  $\frac{1}{10}$  Asche und etwas Kochsalz, legt dann die Stäbe, ohne wechselseitige Berührung und ohne Berührung der Seitenwände des Kastens, hinein, bedeckt sie  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll hoch mit einer Schicht Cämentirpulver, legt wieder Stäbe darauf, und verfährt so weiter, bis auf 6 Zoll vom Rande des Kastens, worauf man diesen Raum mit schon gebrauchtem Cämentirpulver ausfüllt und das Ganze entweder mit Sand bedeckt, oder mit feuerfesten Steinen luftdicht verschließt. Der Ofen wird allmählig erwärmt, so dass er erst nach einigen Tagen die zum Cämentiren nöthige Temperatur erlangt, welche man möglichst gleichförmig so lange (4 bis 10 Tage) fortsetzt, bis eine durch besondere Oeffnungen herausgenommene Probe ganz und gar in Stahl verwandelt ist. Es kommt bei diesem Verfahren auf einen möglichst gleichförmigen Gang der Operation an, daher Kästen von zu großen Dimensionen leicht einen ungleichförmigen Stahl geben. Nach hinlänglicher Abkühlung nimmt man die Stäbe heraus.

Sie haben ihre Beschaffenheit nun sehr verändert, sind mit Blasen bedeckt, wie wenn sich in ihrer Masse ein Gas gebildet hätte, und haben ihr Gewicht um  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc. vermehrt, so wie sich auch ihr Volumen vergrößert hat. Um dem so gebildeten Stahle eine gleichförmigere Beschaffenheit zu ertheilen, wird er raffinirt, d. h. die Stäbe werden zu je 6 bis 8 zusammengeschweisft, ausgeschmiedet und diese Operation mehrfach wiederholt, oder er wird in Tiegeln geschmolzen (Gussstahl).

In England hat M'Intosh den Versuch gemacht, Stabeisen, welches in eisernen, mit feuerfestem Thon ausgekleideten Röhren liegt, durch Glühen in Steinkohlengas in Stahl zu verwandeln, wobei die durch die Hitze aus dem Gas auf das Eisen abgesetzte Kohle die Stahlbildung bewirkte.

In einigen Fällen bezweckt man nur eine oberflächliche Cämentation des Eisens. So werden manche Eisenwaaren durch Glühen in Cämen-

tirpulver oder in Kohle allein, wozu man sich besonders der Thierkohle bedient, auf der Oberfläche in Stahl verwandelt, um ihnen eine grössere Härte zu geben, und dies Verfahren, welches älter ist, als die Kunst der Cämentstahlbereitung, scheint erst auf letztere geführt zu haben.

Der Vorgang bei der Cämentstahl-Bildung ist noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt. Die am nächsten liegende und bis jetzt wahrscheinlichste Erklärung besteht darin, dass man annimmt, das mit der Kohle in unmittelbarer Berührung befindliche glühende und erweichte Eisen vereinige sich an seiner Oberfläche mit Kohlenstoff und nehme hier das Maximum davon auf, das heisst mehr als im Stahl enthalten ist. Diese äusserste, mit Kohle übersättigte Lage theile dann continuirlich ihren Ueberschuss an Kohlenstoff den darauf folgenden mit, während die äusserste, in beständiger Berührung mit der umgebenden Kohle, sich von Neuem damit sättige und so allmählig eine Uebertragung oder Vertheilung von Kohlenstoff bis zur innersten Masse der Eisenstäbe stattfinde. Für diese Erklärung spricht auch die Ungleichförmigkeit des rohen Cämentstahls, dessen äussere Schichten, als die kohlereichsten, wohl stets von anderer Beschaffenheit sind als die inneren, an Kohle ärmeren, was gerade das nachherige Raffiniren oder das Schmelzen zu Gussstahl erforderlich macht; ferner die Erfahrung, dass bei nicht hinreichend lange fortgesetztem Glühen die Längsachse der Eisenstäbe Stabeisen bleibt, und umgekehrt, dass bei zu langer Fortsetzung des Processes die Stäbe gänzlich in Roheisen verwandelt werden. Auch muss man nicht aufser Betracht lassen, dass die Quantität von Kohle, die das Eisen bei der Stahlbildung aufnimmt, verhältnissmässig nur sehr klein ist.

Ganz unhaltbar sind andere Erklärungsarten, wie z. B. die, dass das Eisen den Kohlenstoff aus dem Kohlenoxydgas aufnehme, welches durch die in den Apparaten und im Kohlenpulver eingeschlossene Luft gebildet werden könnte und dessen Sauerstoff dabei mit dem Kohlenpulver immer wieder von Neuem Kohlenoxydgas bilde. Aber Kohlenoxydgas wird nicht von glühendem Eisen zersetzt. Auch weiss man schon längst, dass Stahl gebildet werden kann durch Glühen von Stabeisen mit Diamant in vollkommen verschlossenen Gefässen. Eben so sehr spricht dagegen die oben erwähnte Bildung des Stahles in Kohlenwasserstoffgas. Andere haben die Stahlbildung durch eine Flüchtigkeit der Kohle erklären wollen, eine Eigenschaft der Kohle, die durchaus unerwiesen und am wenigsten bei der Temperatur, wobei die Stahlbildung vor sich geht, anzunehmen ist.

R.

Caffein. Formel des krystallisirten:  $C_8N_4H_{10}O_2$ .

Zusammensetzung: (Pfaff und Liebig.)

		in 100 Theilen.	
8 At. Kohlenstoff . . .	611,48 . . .	49,79	
4 At. Stickstoff . . .	354,08 . . .	28,83	
10 At. Wasserstoff . . .	62,39 . . .	5,08	
2 At. Sauerstoff . . .	200,00 . . .	16,30	
	<hr/>		
	1227,95 . . .	100,00	

Das Caffein wurde 1820 von Runge im Kaffee entdeckt und dargestellt. Pfaff und Liebig zeigten durch die Analyse, dass es nächst dem Harnstoff der stickstoffreichste der bekannten Körper ist. Von Oudry wurde das Caffein auch in dem Thee aufgefunden und durch

Jobst die Identität des Theeins mit dem Caffein nachgewiesen. Martius zeigte ferner, dass die in dem Guarana (Teig der Frucht der *Paullinia sorbilis*) enthaltene krystallinische Substanz, welche er Guarantin genannt hatte, ebenfalls Caffein ist. Das Vorkommen dieses Stoffs in den drei verschiedenen Familien der Rubiaceen, der Theeaceen und der Sapindaceen lässt auf weitere Verbreitung desselben im Pflanzenreiche schliessen.

**Darstellung.** Das Caffein ist in dem Kaffee, in dem Thee und in dem Guarana an Gerbsäure gebunden, von welcher es durch stärkere Basen geschieden wird. Als solche sind Magnesia, Kalk, vorzüglich aber das Bleioxyd angewendet worden. Liebig empfiehlt für die Darstellung aus Kaffee das folgende Verfahren als das zweckmäßigste: das Decoct der grünen Kaffeebohnen (oder statt dessen eine Abkochung von grünem oder schwarzen Thee, wozu sogenannter Theestaub brauchbar ist, oder das Decoct des Guarana) wird mit Bleiessig gefällt, so lange als ein grün-gelber Niederschlag entsteht. Derselbe ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Kaffeegerbsäure, gefärbt durch Kaffeeextract. Die Flüssigkeit enthält das Caffein und färbendes Wasserextract, welches durch freie Essigsäure in Auflösung erhalten wird. Man neutralisirt deshalb die Essigsäure, indem man Bleioxyd, welches auf nassem Wege gefällt wurde, so lange hinzusetzt, als es noch gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das in derselben noch enthaltene Bleioxyd am zweckmäßigsten durch Schwefelwasserstoff entfernt, indem das niederfallende Schwefelblei sehr zur Entfärbung der Lösung beiträgt, die, nun abermals filtrirt, zur Krystallisation verdunstet wird. Die anfangs gefärbten Krystalle lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht reinigen, indem man sie wiederholt in kochendem Wasser löst und krystallisiren lässt, bis sie farblos erscheinen.

Robiquet und Berthelot benutzen die Eigenschaft des Caffeins, mit überschüssiger Gerbsäure eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, zur Gewinnung desselben. Zu diesem Ende wird das durch einige Tropfen kohlensauren Natrons neutralisirte Kaffeedecoct durch ein starkes Galläpfeldecocet gefällt, der ausgewaschene Niederschlag durch trocknes Kalkhydrat zersetzt, und alsdann das Caffein durch kochenden Alkohol ausgezogen. Es ist grünlich und wird durch Krystallisation gereinigt. Sie erhielten auf diese Weise aus je 500 Grm. verschiedener Kaffeesor-ten 0,85 bis 1,79 Grm. Caffein.

**Eigenschaften.** Das Caffein krystallisirt aus der concentrirten Lösung in schneeweissen feinen, undurchsichtigen, biegsamen, seidenartigen Nadeln und beim langsamen freiwilligen Verdampfen der Auflösung in langen, durchsichtigen, wenig biegsamen Prismen. Die sehr concentrirte heisse Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma. Das Caffein ist geruchlos, sein Geschmack ist schwach, bitterlich, an Cacao erinnernd. Es enthält im krystallisirten Zustande 7,81 Proc. Krystallwasser, welche bei  $+ 120^{\circ}$  ausgetrieben werden, indem das Caffein ein mattes glanzloses Ansehen erhält und leicht zerreiblich wird, während es vorher nur höchst schwierig in Pulver zu verwandeln ist. Weiter erhitzt schmilzt es bei  $177^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt bei  $384^{\circ}$  als weisser, zu feinen Nadeln sich condensirender Dampf, ohne zersetzt zu werden. Das Caffein ist löslich in kaltem und in siedendem Wasser, in absolutem Alkohol und in Aether. Nach Mulder erfordert das krystallisirte Caffein bei gewöhnlicher Temperatur 93 Thle. Wasser, 158 Thle. absoluten Alkohol und 298 Thle. Aether. Das

wasserfreie Caffein löst sich in 98 Thln. Wasser, in 97 Thln. Alkohol und in 794 Thln. Aether.

Die Auflösung des Caffeins besitzt keine alkalische Eigenschaften. Das Caffein verbindet sich jedoch mit Säuren. Aus seiner Verbindung mit Gerbsäure erhielt Mulder als Atomgewicht desselben die Zahl 648,7, was der Hälfte des nach obiger Analyse berechneten sich nähert. Herzog stellte Verbindungen des Caffeins mit Salzsäure und Schwefelsäure dar. Die salzsaure Verbindung erhielt er, wenn Caffein in concentrirter Salzsäure aufgelöst der Krystallisation überlassen wurde, in ausgezeichnet schönen Krystallen, von der Länge eines halben Zolles, welche dem zwei- und zweigliedrigen (nach Mohs dem hemiprismatischen) Krystallsysteme angehören. Die Verbindung des Caffeins mit Salzsäure ist wenig beständig; die Krystalle verlieren, besonders an der Luft, leicht einen Theil der Säure. Nach den Analysen von Herzog bestand die Verbindung in 100 aus 86,02 Caffein und 13,98 Salzsäure, was ein Atomgewicht des Caffeins von 2799,07 giebt. Das Caffein scheint in zwei Verhältnissen sich mit der Salzsäure zu verbinden; die schwefelsaure Verbindung desselben ist ebenfalls in schönen Krystallen erhalten, allein nicht analysirt worden.

Das Caffein wird zersetzt durch concentrirte Schwefelsäure, welche es unter Schwärzung auflöst. Trocknes Chlor zeigt keine Einwirkung auf dasselbe. Von Salpetersäure wird es ohne Aenderung der Farbe und ohne Bildung von Kleesäure aufgelöst und nach dem Verdampfen der Säure unverändert wieder erhalten. Nach Mulder wird das Caffein durch Kochen mit Barytwasser zersetzt. Untersucht man die Flüssigkeit, so lange noch unverändertes Caffein in derselben vorhanden ist, so findet man als Zersetzungsproducte Ammoniak, Cyansäure und Kohlensäure, welche letztere mit Baryt verbunden niederfällt. Bei Abschluss der Luft mehre Tage lang mit Barytwasser gekocht, zersetzte sich das Caffein vollständig unter Bildung von Ameisensäurem Baryt.

Das Caffein enthält die Elemente von 1 At. Cyan, 1 At. Cyansäure, und 1 At. Aether; aus den beiden ersteren lässt sich die Entstehung der Ameisensäure, der Kohlensäure und des Ammoniaks einigermassen erklären.

Die vorliegenden Thatsachen lassen es ungewiss, ob das Caffein den organischen Basen, oder einer andern Reihe organischer Verbindungen einzuverleiben ist. —

#### Caincasäure. (*Acidum caincicum*.)

Formel:  $C_8H_{14}O_4$  (?) (J. L.).

#### Zusammensetzung:

8 At. Kohlenstoff . . .	611,48 . . .	57,38
14 At. Wasserstoff . . .	87,35 . . .	7,48
4 At. Sauerstoff . . .	400,00 . . .	35,14
	1098,83 . . .	100,00

Die Caincasäure ist von François Pelletier und Caventou in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (*Radix caincae*) entdeckt worden, welche wahrscheinlich der Anwesenheit dieser Säure ihre medicinischen Wirkungen verdankt.

Zur Darstellung der Caincasäure genügt es, das concentrirte Decoct der Wurzel mit Salzsäure anzusäuern und mehre Tage der Ruhe zu

überlassen, worauf die Säure herauskrystallisirt. Das zweckmäßigste Verfahren zur Gewinnung der Caincasäure besteht jedoch darin, dass man die Wurzel mit Alkohol erschöpft, die geistigen Auszüge der Destillation unterwirft und deren Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Man erhält eine wässrige Lösung von bitterem Geschmack, der von der freien Säure herrührt. Man setzt derselben in kleinen Mengen so lange Kalkmilch hinzu, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, worauf die an Kalkerde gebundene Säure als schwerlösliches basisches Salz sich niederschlägt. Der Niederschlag wird durch eine Auflösung von Kleesäure in Alkohol in der Wärme zersetzt und die abgeschiedene in dem Alkohol gelöst bleibende Caincasäure beim Erkalten oder Verdunsten desselben in nadelförmigen Krystallen erhalten.

Die Caincasäure ist geruchlos, von anfangs wenig merklichem, hintennach sehr unangenehm, bitterem, scharfen Geschmack. Sie ist leicht löslich in Alkohol, besonders in der Wärme, weniger löslich in Wasser, wovon sie 600 Thle erfordert. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Aether löst davon nicht mehr auf als Wasser.

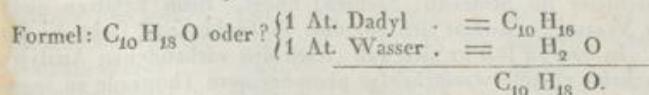
Die Caincasäure ist an der Luft unveränderlich; erhitzt, verkohlt sie sich, ohne zu schmelzen, und liefert ein krystallinisches Sublimat von bitterem Geschmack, ohne Bildung von Ammoniak. Durch Säuren erleidet die Caincasäure eine eigenthümliche Veränderung, indem sich aus ihren Auflösungen in den stärkeren Säuren nach einiger Zeit ein gallertartiger, nicht bitterer Körper niederschlägt, während die Säure durchaus keine unzersetzte Caincasäure mehr enthält. Salpetersäure bildet in diesem Falle keine Kleesäure, verwandelt aber beim Erhitzen die gallertartige Materie in eine eigenthümliche bittere Substanz. Auch Essigsäure bewirkt mit Caincasäure gekocht eine ähnliche Zersetzung, unter Abscheidung einer braunen Gallerte.

s.

Caincasaurer Salze sind dargestellt, allein noch nicht analysirt worden. Sie schmecken bitter und sind löslich in Wasser und Alkohol. Durch andere Säuren werden sie unter Ausfällung der Caincasäure zersetzt. Die neutralen Salze mit Kali, Ammoniak, Kalk- und Baryterde sind nicht krystallisirbar. Das basische Kalksalz ist unlöslich im Wasser, aber löslich in kochendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in weißlichen Flocken absetzt, die alkalisch reagiren und daher für eine Pflanzenbase gehalten werden könnten.

s.

**Cajeputöl.** (*Oleum cajeputi.*) Aetherisches Oel, durch Destillation aus den Blättern und Zweigen von *Melaleuca leucadendron* (Fam. Myrtaceae) auf den Molukken gewonnen, wo der Baum Cajeput, das ist der weiße Baum, genannt wird.



Zusammensetzung: (Blanchet.)

10 At. Kohlenstoff . . .	764,30	. . .	78,12
18 At. Wasserstoff . . .	112,30	. . .	11,49
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	. . .	10,38

100,00

Das Cajeputöl des Handels ist sehr flüssig, von hellgrüner Farbe

und vollkommen durchsichtig. Es besitzt einen lebhaft aromatischen, kampferartigen Geruch und einen ähnlichen, erwärmenden Geschmack. Das specif. Gew. des rohen Oels ist bei  $+ 25^{\circ}$  0,9274 und sein Siedepunkt bei  $+ 175^{\circ}$ . Bei der Destillation des Oeles für sich ändert sich seine grüne Farbe bei  $+ 120^{\circ}$  in eine gelbliche um. Man erhält ein gänzlich ungefärbtes Oel von viel schwächerem Geruch. Das im Anfang übergehende Oel hat bei  $25^{\circ}$  ein specif. Gew. von 0,9196. Sein Siedepunkt ist bei  $+ 173^{\circ}$ ; der des zuletzt übergehenden ist bei  $175^{\circ}$ . (Blanchet)

Das Cajeputöl wird in der Kälte von Salpetersäure nicht verändert; Schwefelsäure färbt dasselbe gelb; Jod löst sich darin auf, ohne eine Explosion zu bewirken. Wird Kalium in das rectificirte Oel gebracht, so verwandelt es sich in Kali, ohne das Oel braun zu färben. Die grüne Farbe des Cajeputöls rührt wahrscheinlich von aufgelöstem Chlorophyll her. Doch beobachteten Leverkühn und Martries, dass das Cajeputöl bei der Destillation zwei verschiedene Oele lieferte, die, wenn das erste ungefärbte (von 0,897 specif. Gew.) mit dem letzten, dunkelgrünen (von 0,920 specif. Gew.) vermischt wurde, die Farbe des gewöhnlichen Oels herstellten.

Das käufliche Cajeputöl ist häufig verfälscht. Die grüne Farbe desselben ist nicht selten durch einen Gehalt an Kupfer erhöht, und mehr blaugrün, was von dem Transport des Oels in kupfernen Gefäßen herrührt. Der Kupfergehalt lässt sich dann leicht nachweisen, wenn man das Oel mit einer wässrigen Lösung von Cyaneisenkalium schüttelt, wo ein rothbrauner Niederschlag entsteht, oder durch Ammoniak, welches das kupferhaltige Oel blau färbt. Man entfernt das Kupfer aus dem Oel durch Destillation oder durch Schütteln desselben mit Blutlaugenkohle. Das Cajeputöl ist oft nur ein gekünsteltes Gemenge, eine Auflösung von Kampher in ätherischen Oelen (Terpentinöl, Lavendelöl), durch das Harz von Achillea millefolium grün gefärbt. Ein solches Oel ist jedoch leicht zu erkennen durch seinen verschiedenen Siedepunkt, dadurch, dass es mit Jod explodirt und bei der Destillation Kampher als Rückstand hinterlässt.

S.

Cakingkohle (*Caking-coal*) werden in England die Steinkohlen genannt, welche beim Verkoken zusammenbacken, schmelzen und sich blähen und für welche in Deutschland die entsprechende Benennung Backkohle üblich ist (s. Steinkohle).

S.

Calait (Orientalischer Türkis), ein in derben Massen vorkommendes Fossil von blauer und grüner Farbe, specif. Gew. = 2,86—3,00, welches sich theils als Geschiebe (in Persien), theils auf Klüften von Thonschiefer (in Schlesien, Sachsen) findet. Beim Erhitzen giebt der Calait Wasser, schwärzt sich vor dem Löthrohr, und färbt die Flamme grün. In Säuren löst er sich auf. Nach den vorhandenen Analysen davon scheint er eine wasserhaltige phosphorsaure Thonerde zu seyn nach der Formel:  $(4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5, 9 \text{ aq.}) + 2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O})$ , gefärbt durch eingemengtes phosphorsaures Kupferoxyd. Jener Formel gemäß würde er eine Verbindung von Wawellit (doch nur mit dem halben Wassergehalte des gewöhnlichen) und Gibbsit seyn.

Der Calait ist in seinen gesättigt und rein gefärbten Abänderungen als Türkis ein geschätzter Edelstein, doch darf er nicht mit dem sogenannten abendländischen oder Zahn-Türkis verwechselt werden, fossilen

Thierzähnen, durch Kupferoxyd gefärbt, von dem eigenthümlichen blättrigen Gefüge der Zähne, und geringerer Härte. *R.*

**Calcination, Calciniren**, wörtlich Verkalkung, Verkalken (Verkalchen) nennt man die Operation des Glühens, wenn damit eine leicht in die Augen fallende Veränderung der Körper verknüpft ist, z. B. Verlust des Metallglanzes, wie beim Blei, oder der Festigkeit, wie bei Kalkstein, Gyps, Knochen, Austerschalen, oder des Krystallgefüges, wie bei Alaun oder Borax. Der Unterschied zwischen bloßem Glühen und Calciniren besteht demnach darin, dass bei letzterem eine Oxydation oder ein Austreiben von Kohlensäure, Wasser u. s. w. stattfindet. Da diese Operationen in der Regel weniger eine hohe als eine anhaltende Hitze verlangen, so hat man auch zum technischen oder metallurgischen Behufe eigends zu dem Zwecke eingerichtete Oefen (Calcinir-Oefen) erbaut. Der Name Calcination schreibt sich aus jener Zeit her, da man die Oxyde noch Kalk e oder Kalche nannte, und man sieht daraus, dass man damit ursprünglich das Verwandeln eines Metalls durch Erhitzen an der Luft in ein pulverförmiges Oxyd verstand; es war also so gut wie identisch mit dem Rösten der Metallurgen. Später übertrug man den Namen auf das Glühen solcher Körper, die in der Hitze nur Wasser, Kohlensäure oder organische Bestandtheile verlieren, wo man denn die Operation auch Brennen, sowie das Product gebrannt (gebrannter Alaun, gebrannte Knochen, Austerschalen) nennt. Gegenwärtig ist das Wort Calciniren bei uns in der wissenschaftlichen Chemie weniger üblich als bei den Franzosen, die sich übrigens desselben auch sehr häufig als eines bloßen Synonyms für Glühen bedienen, da eine strenge Unterscheidung beider Operationen in manchen Fällen auch wirklich eben so schwierig als nutzlos ist. *P.*

**Calcium.** — Metallisches Radical der Kalkerde. — Zeichen: Ca. Atomgewicht = 256,019.

Die Darstellung des Calciums ist die des Bariums.

Zusammensetzung der wichtigsten Calcium-Verbindungen.

	Formel.	Atomgew.	Metall.	Metalloid.
Calciumbromür . . .	CaBr <sub>2</sub>	1234,33	20,74	79,26
Calciumchlorür . . .	CaCl <sub>2</sub>	698,67	36,64	63,36
Calciumcyanür . . .	CaCy <sub>2</sub>	585,93	43,69	56,31
Calciumfluorür . . .	CaFl <sub>2</sub>	489,82	52,27	47,73
Calciumjodür . . .	CaJ <sub>2</sub>	1835,52	13,95	86,05
Calciumoxyd . . .	CaO	356,02	71,91	28,09
Calciumhyperoxyd . . .	CaO <sub>2</sub>	456,02	56,14	43,86
Calciumsulfuret . . .	CaS	457,18	56,00	44,00
Calciumbisulfuret . . .	CaS <sub>2</sub>	658,35	38,89	61,11
Calciumpersulfuret . . .	CaS <sub>3</sub>	1261,84	20,29	79,71
Calciumsulfocyanür . . .	CaCy <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	988,26	25,91	74,09

Nach neueren, noch zu bestätigenden Angaben von Hare soll man es erhalten, wenn man wasserfreies Jodcalcium in einem Strome von Wasserstoffgas oder Ammoniakgas, oder ein inniges Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kalk (geglühtem, weinsaurem Kalk) der Weißglühhitze aussetzt. Im letztern Falle erhält man es mit Kohlenstoff verbunden.

Es oxydirt sich an der Luft und im Wasser sehr schnell und hat eine silberweiße Farbe. Erhitzt verbrennt es zu Kalkerde. Wr.

Calciumamalgam s. Amalgam,

Calciumbromür, Bromcalcium,  $\text{Ca Br}_2$ . Es entsteht durch Glühen von Kalkerde in Bromgas oder durch Auflösen der Erde in Bromwasserstoffsäure. Es ist eine dem Chlorcalcium sehr ähnliche weiße, an der Luft rasch zerfließende, in Wasser unter Erhitzung sich auflösende Masse. Aus seiner concentrirten Lösung krystallisirt es, wiewohl schwierig, in Verbindung mit Krystallwasser. Wird seine Lösung mit Kalkhydrat gekocht und siedend filtrirt, so erhält man ein in feinen Prismen krystallisirendes, basisches Salz, welches durch Wasser in neutrales Bromür und in Kalkerde zerlegt wird (Löwig). Wr.

Calciumchlorür,  $\text{Ca Cl}_2$  (Chlorcalcium, salzsaurer Kalk), entsteht beim Erhitzen von Kalkerde in Chlorgas oder in Chlorwasserstoffgas, im erstern Falle unter Entwicklung von Sauerstoffgas, im letztern unter Bildung von Wasser. Am vortheilhaftesten erhält man es durch Auflösen von kohlensaurem Kalk, am besten von weißem krystallinischem Marmor, in Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes in einem bedeckten Tiegel und mit Zusatz von etwas Salniak, weil sonst das Salz leicht alkalisch wird. Als Nebenproduct erhält man es bei der Ammoniak-Bereitung; der Rückstand davon wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung, die freie Kalkerde enthält, mit Salzsäure gesättigt und abgedampft. Auf ähnliche Weise kann auch der künstliche Chlorkalk zur Bereitung dieses Salzes dienen. Hat man eine eisenhaltige Lösung, so kann das Eisenoxyd durch Digestion mit überschüssiger kohlen-saurer Kalkerde ausgefällt werden.

Das geschmolzene Chlorcalcium ist eine farblose, durchscheinende, krystallinische Masse, die scharf salzig schmeckt, bei Rothglühhitze schmilzt, sich unter Erhitzung in Wasser löst und an der Luft in kurzer Zeit zerfließt. Wegen dieser Verwandtschaft zum Wasser eignet es sich ganz vorzüglich zum Entwässern und Trocknen von flüssigen und gasförmigen Körpern. Aus einer sehr concentrirten Lösung krystallisirt es in großen, gestreiften, sechsseitigen Prismen, die 49,12 Proc. oder 6 At. Wasser enthalten, sehr rasch zerfließen und noch unter  $100^\circ$  schmelzen. Sie lösen sich unter starker Kälte-Erzeugung in Wasser auf. Ungefähr gleiche Theile Schnee und wasserhaltiges Chlorcalcium, in Pulverform mit einander gemengt, erzeugen eine Kälte, wobei Quecksilber gefriert (s. Kältemischungen). Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle  $\frac{2}{3}$  ihres Wassergehalts und werden undurchsichtig (Graham). Nach völliger Austreibung des Wassers bleibt das Salz als eine weiße poröse Masse zurück, die, wenn sie dem Sonnenschein ausgesetzt wird, nachher im Dunkeln leuchtet (Hombert's Phosphor). Die concentrirte Lösung des Chlorcalciums wird häufig als Wasserbad von höherem Siedepunkte angewendet; über den Siedepunkt verschieden concentrirter Lösungen s. *Annal. d. Pharm.* XVII. 34).

Das Chlorcalcium ist auch in Alkohol löslich; 10 Theile absoluter Alkohol lösen, bei  $80^\circ$ , 7 Theile wasserfreies Salz auf. Beim Erkalten schießen tafelförmige Krystalle an, eine Verbindung von Chlorcalcium mit 59 Proc. Alkohol, die schon bei  $30^\circ$  schmilzt und bei  $96^\circ$  allen Alkohol verliert (Graham).

Das Chlorcalcium absorbirt das Ammoniakgas, daher es nicht

zum Trocknen dieses Gases anwendbar ist. Es schwillt dabei zu einem Pulver auf, welches  $= \text{CaCl}_2 + 4 \text{N}_2\text{H}_6$  ist (Persoz). An der Luft, beim Erhitzen, beim Befeuchten mit Wasser verliert es das Ammoniak. In Chlorgas entzündet sich diese Verbindung.

Das Chlorealcium verbindet sich ferner mit Chromsäure und mit essigsaurer und oxalsaurer Kalkerde (s. diese).

Basisches Chlorealcium,  $\text{CaCl}_2 + 3 \text{CaO} + 15 \text{aq.}$ , entsteht, wenn man die Lösung des neutralen mit Kalkhydrat kocht und siedend filtrirt. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in dünnen Prismen. Vom Wasser und Alkohol wird es in neutrales Salz und Kalkhydrat zerlegt. Im wasserfreien Zustande ist es in dem Rückstande von der Ammoniak-Bereitung enthalten.

Wr.

Calciumcyanür,  $\text{CaCy}_2$ , in fester, wasserfreier Form unbekannt. In Auflösung erhält man es durch Sättigen von wässriger Blausäure mit Kalkhydrat. Beim Abdampfen wird es vollständig zersetzt. Selbst Kohlensäure fällt daraus die Kalkerde.

Wr.

Calciumeisencyanid s. Ferridcyanalcium.

Calciumeisencyanür s. Ferrocyanalcium.

Calciumfluorür (Fluorcalcium),  $\text{CaFl}_2$ . Als Mineral bildet es den Flussspath (s. diesen). In vielen Mineralien, sowie in einigen Mineralwässern (Karlsbad), ferner in den Knochen der Thiere, besonders im Email der Zähne, ist es in geringer Menge als zufälliger Bestandtheil enthalten. Künstlich erhält man es am besten, wenn man reine Fluorwasserstoffsäure mit frisch gefälltem, kohlensaurem Kalk sättigt, wobei es körnig niederfällt und sich leicht abscheidet (Berzelius). Wird es aus einem Kalksalze durch ein Fluormetall gefällt, so ist es von so schleimiger Beschaffenheit, dass es sich auf dem Filtrum nicht auswaschen lässt. Es ist dabei sehr durchscheinend und schwach opalisirend. In Wasser löst es sich nicht, und in Säuren nur sehr wenig auf. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es in gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige durchscheinende Masse, welche erst bei  $40^\circ$  zersetzt wird; enthält es dagegen Kieselsäure, so entwickelt Schwefelsäure schon in der Kälte unter Aufbrausen und Erhitzung Fluorkieselgas, wobei die Masse undurchsichtig wird.

In der Glühhitze ist das Fluorcalcium schmelzbar. Es wird weder auf nassem, noch auf trockenem Wege von Kalihydrat, und durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron nur unvollständig zersetzt.

Mit  $1\frac{3}{4}$  Thln. schwefelsaurem Kalk schmilzt es leicht zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, welche zu einem Email erstarrt. Auch schwefelsaurer Baryt und Strontian verhalten sich ähnlich. Bei längerem Schmelzen entweicht indessen Schwefelsäure, die Masse schwillt auf und wird unschmelzbar. Nach Berthier liefert der Flussspath mit dem halben, sowie mit dem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali gleichfalls eine durchsichtige Masse, welche in stärkerer Hitze Kohlensäure verliert und opak wird. Ueberhaupt ist der Flussspath ein vortreffliches Flussmittel bei Schmelzprocessen, daher man sich seiner auf Eisenhütten u. s. w. als Zuschlag bei strengflüssigen Erzen bedient.

R.

Calciumjodür,  $\text{CaJ}_2$ . Darstellung und Eigenschaften ganz ähnlich denen des Chlorealciums; zersetzt sich nicht beim Schmelzen in verschlossenen Gefäßen, an der Luft aber entweicht das Jod und es bleibt

Kalkerde zurück. Eine sehr concentrirte Auflösung desselben löst viel Jod auf, und beim Verdunsten über kohlen-saurem Kali im luftleeren Raume erhält man eine Verbindung in großen, metallglänzenden, schwarzen Krystallen, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Sie scheint auch beim Vermischen von Jod mit Kalkerde, oder bei der wechselseitigen Zersetzung von Jodcalcium und jodsaurer Kalkerde zu entstehen.

R.

Calciumhyperoxyd lässt sich nicht darstellen, indem man Sauerstoffgas in erhöhter Temperatur über ätzenden Kalk leitet. Nach Thénard erhält man das Hydrat dieses Hyperoxyds, wenn man Kalkwasser zu einer Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd mischt. Es scheidet sich in Form glänzender Schuppen oder als weißes Pulver ab, und zersetzt sich schon unter Wasser, gleichwie beim Trocknen. Nach Thénard ist es =  $\text{CaO}_2$ .

R.

Calciumsulfocyanür. Nach Porret's Angabe ist es ein nadelförmig krystallisirendes, in Wasser und Alkohol lösliches, zerfließendes Salz.

R.

Calciumsulfuret, Schwefelcalcium. Das einfache Schwefelcalcium  $\text{CaS}$  lässt sich nur auf trockenem Wege darstellen. Man erhält es am einfachsten durch Glühen von gepulvertem schwefelsaurem Kalk in einem Kohlentiegel oder mit  $\frac{1}{2}$  Kohlenpulver gemengt. Ein gutes Product gewinnt man auch, wenn man gebrannten Gyps mit 1 Thl. Kohlenpulver und  $\frac{1}{2}$  Thl. Roggenmehl zu einem Teig knetet und die daraus geformten Kugeln nach dem Austrocknen, ähnlich wie bei Schwefelbarium, zwischen Kohlen ausglüht. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird das Schwefelcalcium auch durch Glühen von gleichen Theilen Kalkhydrat und Schwefel oder von 2 Thln. kohlen-saurem Kalk und 1 Thl. Schwefel in einem verschlossenen Gefäße dargestellt. Das auf letztere Art erhaltene Präparat ist immer ein Gemenge von 3 At. einfach Schwefelcalcium mit 1 At. schwefelsaurem Kalk, welches in der Pharmacie den Namen Kalkschwefelleber, *Hepar sulphuris calcareum* führt. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über in einer Porzellanröhre glühenden Aetzkalk, so entsteht ebenfalls, unter Wasserbildung, einfach Schwefelcalcium. Beim Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf bildet sich auf 2 At. Schwefelcalcium 1 At. kohlen-saurer Kalk. Das einfach Schwefelcalcium ist ein weißes, zuweilen röthlich gefärbtes Pulver, welches nach der Bestrahlung durch Sonnenlicht im Dunkeln leuchtet. (Cantons Phosphor, s. d. Art.) Es erfordert gegen 500 Thle. Wasser zur Auflösung; aus der farblosen, schrumpfend hepatisch schmeckenden Flüssigkeit lässt es sich, beim Verdampfen unter der Luftpumpe, in weißen Blättchen krystallisiren.

Das zweifach Schwefelcalcium  $\text{Ca}_2\text{S}_3$  entsteht beim Kochen von Kalkhydrat, Schwefel und Wasser. Beim langsamen Erkalten der, nicht ganz mit Schwefel gesättigten Flüssigkeit setzen sich hyacinthrothe, durchscheinende Krystalle ab, die 33,84 Proc. = 3 At. Krystallwasser enthalten (Herschel). Sie sind in 400 Thln. kaltem Wasser löslich und haben einen scharfen, bitteren, alkalischen Geschmack. Kocht man kalkhydrat oder einfach Schwefelcalcium und Wasser mit einem Ueberschuss an Schwefel, so löst sich eine fünfmal größere Menge Schwefel auf, als im einfach Schwefelcalcium enthalten ist. Die gelbe Flüssigkeit enthält fünffach Schwefelcalcium,  $\text{CaS}_5$ , und bei Anwendung von

Aetzkalk, außerdem noch zweifach Schwefelcalcium und unterschweflig-sauren Kalk; beim Verdampfen im luftleeren Raume erhält man eine gelbe, nicht krystallinische, in Alkohol lösliche Masse, die sich in höherer Temperatur in einfach Schwefelcalcium und abdestillirenden Schwefel zersetzt. Die Auflösung des fünffach Schwefelcalciums dient zur Bereitung von Schwefelmilch, von Wasserstoffschwefel und in Leinwandbleichereien wird sie ihrer Wohlfeilheit wegen statt Potasche verwendet.

Wl.

Calendulin, Ringelblumenschleim, haben Geiger und Stoltze eine von ihnen in den Blumen und Blättern von *Calendula officinalis* aufgefundenen Materie benannt, die ihren meisten Eigenschaften nach dem Pflanzenschleime sich anreicht, sich aber dadurch von demselben unterscheidet, dass sie in Weingeist löslich ist. Wenn man das weingeistige Extract der *Calendula*, nachdem man es durch Behandeln mit Aether von einer grünen wachsartigen Materie befreit hat, mit Wasser auszieht, so bleibt das Calendulin als eine aufgequollene schleimige Masse zurück, die in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem sehr wenig löslich ist. Beim Trocknen wird es durchscheinend, gelblich, spröde, nimmt aber beim Befeuchten mit Wasser die aufgequollene Beschaffenheit wieder an. Von Alkohol, sowohl wasserfreiem wie wasserhaltigem, wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser gallertartig niedergeschlagen. Es ist unlöslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen; verdünnte Säuren wirken nicht darauf, concentrirte Essigsäure löst es aber auf. Auch von verdünnten kaustischen Alkalien wird es gelöst. Durch Galläpfeltinctur werden seine Lösungen nicht gefällt. (Berlin, Jahrbuch XX. und XXI.)

Schn.

#### Caliaturholz s. Santelholz.

Calisaya, China Calisaya. Im weiteren Sinne die Sorte von Chinuarinden, die im Handel unter dem Namen der gelben oder Königs-China bekannt ist. Gewöhnlich versteht man darunter indess nur die flachen oder nur wenig gerollten Stücke dieser Sorte, die von dem Stamme und den dickeren Aesten genommen wurden, und meistens blofs aus dem Splint bestehen, daher sie auch den Namen unbedeckte Königs-China führen. Die Calisaya wird aus der Provinz gleichen Namens im südlichen Peru zu uns gebracht. Von welcher *Cinchona*-Art sie abstammt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Schn.

Callus nennt man in der Chirurgie die Masse, wodurch gebrochene Knochen in Folge des Heilungsprocesses wieder vereinigt werden. Man unterscheidet einen provisorischen und einen bleibenden Callus. Jener erscheint in den ersten Wochen nach geschehenem Bruche, wird von der Knochenhaut und den umgebenden Weichtheilen abgesondert, umfasst die Enden der gebrochenen Knochen sowohl aufsen als innen als eine Art Ring und hält sie, da er selbst weich ist, nur unvollkommen zusammen. Er besteht chemisch anfangs aus geronnenem Blute oder geronnenem Faserstoff, der später allmählig in Knorpel (wahrscheinlich Chondrin) übergeht. Der bleibende Callus erscheint später in dem Maafse als der provisorische durch Aufsaugung wieder verschwindet. Er vereinigt die zerbrochenen Knochenstücke unmittelbar mit einander, besteht anfangs aus blofsem Knorpel (Chondrin?), geht aber zuletzt in wahre Knochensubstanz über und hat ganz die chemische Zusammensetzung der letzteren. Je jünger er ist, um so weniger Kalksalze und um

so mehr Knorpelsubstanz geht in seine Zusammensetzung ein, wie aus den folgenden Angaben von Lassaigne hervorgeht, der von einem gebrochenen Knochen den gesunden Theil, ferner den innersten, dem Knochen zunächst liegenden Theil des Callus und den äussersten Theil des Callus analysirte:

	Gesunder Knochen.	Innerster Callus.	Äusserster Callus.
Thierische Materie . . . .	40	48,5	50
Phosphorsaurer Kalk . . . .	40	32,5	33
Kohlensaurer Kalk . . . .	8	6	6
Lösliche Salze . . . .	12	13	11

VI.

Calmusöl, ätherisches Oel, erhalten durch Destillation der Wurzel von Acorus Calamus mit Wasser. Die äussere Wurzelrinde soll 1 Proc., die ganze Wurzel nur  $\frac{1}{10}$  Proc. Oel liefern. — Blassgelbes, mit der Zeit röthlich werdendes Oel, riecht aromatisch wie die Wurzel, schmeckt brennend gewürzhaft, von 0,899 specif. Gew.

Das Calmusöl besteht aus wenigstens zweierlei Oelen, die bis jetzt nicht scharf zu trennen waren. Durch wiederholte fractionirte Destillation mit Wasser liess sich ein flüchtigeres Oel abscheiden, welches nur 1 Proc. Sauerstoff enthielt und ohne Zweifel ein sauerstofffreies Oel von der Zusammensetzung  $C_5H_8$  ist. Die ganz zuletzt übergegangene Portion roch wie das rohe Oel, war farblos und hatte  $195^\circ$  Siedepunkt. In dem Destillirgefässe blieb ein bedeutender Antheil des Oels zurück, so wenig flüchtig, dass es sich nicht weiter mit Wasser überdestilliren liess. Es war hellbraun, roch noch wie Calmusöl, hatte 0,979 specif. Gew. und  $260^\circ$  Siedepunkt. Es enthält eine grosse Menge von einem Harz. Diese beiden Oele hatten folgende Zusammensetzung (Schneidermann):

	Harzartiges Oel v. $260^\circ$ Siedep.	Oel v. $195^\circ$ Siedep.
Kohlenstoff . . . .	79,53	80,82
Wasserstoff . . . .	10,28	10,89
Sauerstoff . . . .	10,19	8,29
	100,00	100,00

Wr.

Calomel bezeichnet das im Handel befindliche zum medicinischen Gebrauche bestimmte Quecksilberchlorür (s. d. Art. über die Eigenschaften etc.). Während bei den alten Pharmaceuten nur Quecksilberchlorür von einer bestimmten Bereitungsweise so genannt wurde, hat man nunmehr die Bedeutung des Wortes über jedes Quecksilberchlorür ohne Rücksicht auf seine Darstellung ausgedehnt, insofern es nur unter den officinellen Präparaten eine Stelle einnimmt. Seine Anwendung als Arzneimittel ist von so grosser Wichtigkeit und so umfassend, dass seine Gewinnung, welche nicht selten in grösserm Maassstabe betrieben wird, einer gründlichen Erörterung bedarf.

Die Darstellung des Calomels beruht auf zweierlei Principien, entweder auf der Eigenschaft des Quecksilberchlorids mit metallischem Quecksilber eine niedere Verbindungsstufe mit Chlor zu bilden, oder auf dem Verhalten der Quecksilberoxydulsalze mit Chlorüren der Alkalimetalle eine doppelte Zersetzung einzugehen.

Nach der ältern und am meisten angewendeten Bereitungsart auf trockenem Wege, mengt man 4 Theile Aetzsublimat (Quecksilberchlorid)

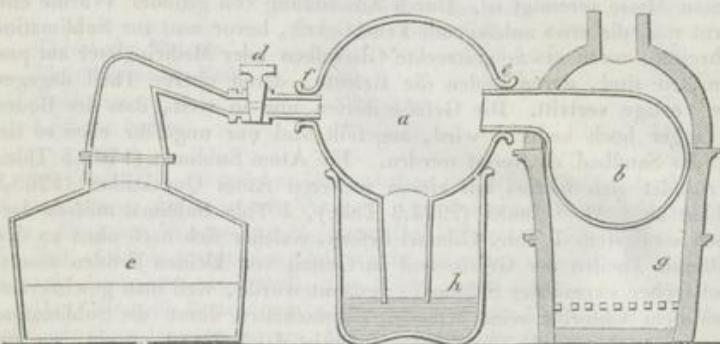
mit 3 Thln. Quecksilber in der Art, dass man den Sublimat zuerst für sich pulvert, wobei man denselben am vortheilhaftesten zuvor mit Weingeist befeuchtet (um sich gegen den schädlichen Staub zu schützen) und alsdann mit dem hinzugefügten Quecksilber so lange zusammenreibt, bis man keine Kügelchen mehr unterscheiden kann und alles zu einer homogenen Masse vereinigt ist. Durch Anwendung von gelinder Wärme entfernt man die etwa anhängende Feuchtigkeit, bevor man zur Sublimation schreitet, wozu etwas gestreckte Glaskolben oder Medicingläser am passendsten sind, deren Boden die Retorte, deren oberer Theil dagegen die Vorlage vertritt. Die Gefäße dürfen nur so weit, dass der Boden 2 Finger hoch bedeckt wird, angefüllt und nur ungefähr eben so tief in das Sandbad eingesetzt werden. Ein Atom Sublimat (1708,5 Thle.) verbindet sich hierbei mit einem weiteren Atom Quecksilber (1265,8 Thle.) zu 1 At. Calomel (2974,3 Thle.), 4 Thle. Sublimat müssen darnach wenigstens 7 Thle. Calomel liefern, welcher sich nach oben an den kälteren Theilen der Gefäßwand in Gestalt von kleinen Broden absetzt und früher »versüßter Sublimat« genannt wurde, weil man gewissermaßen dem Chloride seine ätzenden Eigenschaften durch die Sublimation benommen hatte. In diesem Zustande ist das Präparat unrein, am untern Rande graulich von eingemengtem Quecksilber, am oberen aufgelockert mit Sublimat verunreinigt. Das erstere lässt sich schon zum größten Theil dadurch austreiben, dass man nach der eigentlichen Sublimation das Feuer verstärkt; das zurückgebliebene wird sorgfältig von dem Brode abgeschabt. Die Alten glaubten, das Product durch eine wiederholte Sublimation gewissermaßen mehr und mehr veredeln, verfeinern oder reinigen zu können; sie nannten ein solches Chlorür Panacea mercurialis oder Calomel (im engerm Sinne). Man weiß, dass das Gegenheil stattfindet, indem dabei etwas Sublimat gebildet wird. — Um die Darstellung des erforderlichen Sublimats zu umgehen, hat Hermbstädt vorgeschlagen: 31 Thle. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd (durch Auflösen von Quecksilber in der Säure) mit  $20\frac{1}{2}$  Thln. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Thln. verknistertem Kochsalz genau zu mengen und der Sublimation zu unterwerfen. Durch die Schwierigkeit und Unsicherheit der Darstellung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls nämlich hat man sich bewogen gefunden, der weniger einfachen Mischung den Vorzug zu geben, nämlich anstatt Oxydul, Metall und Oxyd zu nehmen.

Für den medicinischen Gebrauch ist es unumgänglich nöthig, allen anhängenden Aetzsublimat vollkommen zu entfernen und das Präparat in die Form von einem unfehlbar feinen Pulver zu bringen, als der einzigen, in welcher es dem Organismus geboten werden kann. Dieser Zweck wird am vollkommensten erreicht, wenn man die Brode mit Wasser präparirt, schlämmt und das abgesetzte Pulver durch Auswaschen mit Wasser oder Weingeist vollends reinigt. In Folge der Unlöslichkeit des Calomels, wird derselbe um so leichter durch die Organe den Säften einverleibt, also um so wirksamer seyn, je feiner man ihn zertheilt hat. Um nun den Grad der Zertheilung weiter zu treiben und von der Ausdauer des Arbeitenden unabhängig zu machen, kann man sich nach J.ewel und Henry der Wasserdämpfe bedienen. Man leitet die Calomeldämpfe bei der Sublimation in diesem Falle in zur Seite befindliche Ballons, worin etwas Wasser enthalten ist, und lässt gegenüber Wasserdampf eintreten, welcher die Dämpfe des Calomels vertheilt und dadurch veranlasst, dass letzterer als äußerst feines Pulver niederfällt.

In der Figur 1 ist der zuletzt von Henry angegebene Apparat abgebildet, der sich bis jetzt in der Praxis am besten bewährt hat. Ein

Apparat von Henry zur Darstellung des Calomels.

Figur 1.



Kolben aus Steinzeug *a*, von ungefähr 5 Maafs Inhalt, mit einem weiten ziemlich langen geraden Halse und zwei ebenso weiten aber ganz kurzen Tubulaturen zur Seite, bildet den wesentlichsten Theil des Apparats. Bei der Operation selbst befindet sich dieser Kolben in einer umgekehrten Lage, mit dem Bauche auf dem Rande eines großen gleichweiten cylindrischen Glas- oder Steinzeuggefäßes aufruhend, den Hals dagegen nach abwärts in das Gefäß selbst eingesenkt, worin sich so viel Wasser befindet, um die handhoch über dem Boden befindliche Mündung gerade zu sperren. Die beiden Tubulaturen stehen über den Rand des Untersatzgefäßes zu beiden Seiten hervor, der eine um den Hals der Retorte *b*, der andere um das Dampfrohr der Blase *c* aufzunehmen. Die Retorte *b* dient zur Entwicklung der Calomeldämpfe; um nun zu verhindern, dass die Calomeldämpfe sich in dem obern Theil derselben verdichten, darf der Hals nur eben so lang seyn, dass derselbe gerade noch in *a* reicht, die Retorte selbst aber muss frei in dem Ofen sitzen. Wie die Abbildung zeigt, wählt man deshalb stets einen Windofen mit Kuppel, welche man dergestalt aufstülpt, dass das Feuer von allen Seiten die Retortenwände frei treffen kann. Bei dem Tubulus *e*, welcher sehr heiß wird, lutirt man am besten mit Thon oder Lehm, bei *f* genügt Mandelkleie. Als Dampf erzeugendes Gefäß *c* ist jede gewöhnliche Blase brauchbar, nur muss in dem Dampfrohr zum Reguliren des Ganges ein Hahn angebracht seyn. Die Heizung geschieht anfangs durch die Heitzthür *g* langsam und vorsichtig, so lange bis Ofen und Retorte gleichmäßig einen gewissen Grad der Hitze erreicht haben, worauf man auch von oben, durch die Oeffnung des Doms Kohlen giebt und die Temperatur so regulirt, dass die Calomeldämpfe in einem möglichst langsamen Strome durch *e* in *a* eintreten. Sogleich beim ersten Erscheinen derselben lässt man durch Oeffnen des Dampfrohns einen lebhaften Dampfstrom zuströmen; der Calomel verdichtet sich und erscheint als weißer Niederschlag in *h*. Das Gelingen der Operation wird hierbei einzig und allein durch eine richtige Leitung des Feuers, sowie durch das richtige Verhältniss des gleichzeitig eintretenden Calomel- und Wasserdampfs bedingt, welcher letztere stets bei weitem überwiegend seyn muss.

Die Art und Weise, wie Dann dieses Verfahren modificirt hat, hat sich als unpractisch erwiesen; er substituirt nämlich dem Wasserdampf einen Strom kalter Luft aus einem Blasebalge. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass nach Henry sublimirter Calomel identisch ist mit dem gewöhnlichen, und dass der in der Wirksamkeit bemerkte Unterschied lediglich von der grössern Feinheit des ersteren abhängt.

Auch auf nassem Wege lässt sich Calomel mit Vortheil darstellen. Um zuerst salpetersaures Quecksilberoxydul zu bilden, bringt man 9 Thle. Quecksilber mit 8 Thln. Salpetersäure (specif. Gew. 1,2 bis 1,5) zusammen und befördert die Lösung durch ganz gelinde Wärme. Es ist durchaus notwendig, dass, wie in der Vorschrift, ein Ueberschuss von Quecksilber vorhanden sey, um die Bildung von Oxydsalz gänzlich zu verhindern. Hat die Flüssigkeit in der Digestions-Wärme eine gelbliche Farbe angenommen, so erhitzt man eine verdünnte Kochsalzlösung (8 Thle. Kochsalz in 32 Thln. Wasser), welche man zur Hand hat und gießt beide Flüssigkeiten zusammen. Den entstandenen Niederschlag digerirt man am besten noch einige Zeit mit der Flüssigkeit und wäscht ihn alsdann sorgfältig aus. Die Basen tauschen sich aus, es entsteht Quecksilberchlorür und salpetersaures Natron,  $N_2O_5, Hg_2O + NaCl_2 = Hg_2Cl_2 + NaO, N_2O_5$ . Diese Methode, welche an und für sich ein schönes, gleichförmig zertheiltes und tadelloses Präparat liefert, ist indessen wegen mehrerer zu beobachtender Cautelen in dem Erfolg etwas unsicher und wenigstens weniger geübten Händen nicht zu empfehlen. Wenn sich nämlich bei der Lösung des Quecksilbers Oxyd gebildet hat, so wird dieses bei der Fällung in eine entsprechende Menge Sublimat verwandelt, was theils einen Abgang an Calomel, theils ein längeres Waschen bedingt. Ferner muss, um das Auftreten eines basischen Salzes zu verhindern, die Lösung mit so viel Säure versetzt werden, dass dieselbe beim Verdünnen mit reinem Wasser durchaus nicht getrübt wird. Man fügt entweder, nach Sefström, zur Quecksilberlösung etwas Salpetersäure, oder, nach Chen ev ix, zum Kochsalz eine entsprechende Menge Salzsäure. Da beide Säuren das gefällte Chlorür nicht lösen, so bleibt sich der Erfolg gleich.

Es ist endlich keineswegs gleichgültig, ob man die Kochsalzlösung zur Quecksilberoxydullösung fügt, oder umgekehrt. Das salpetersaure Quecksilberoxydul gehört nämlich zu den Körpern, welche durch Flächenanziehung fein zertheilter Körper ihre Auflöslichkeit gänzlich einbüßen. Wenn man mit einem Ueberschuss der Quecksilberlösung das Kochsalz fällt, so bleibt der entstandene Niederschlag einige Zeit mit dem überschüssigen Oxydulsalz in Berührung und zieht einen Theil desselben so an, dass es durch Waschen nicht gut entfernt werden kann. In wiefern dadurch die medicinische Wirkung eines solchen Calomels auf eine nachtheilige Weise modificirt wird, ist einleuchtend. Schon bei geringeren Dosen eintretender Speichelfluss etc. sind die Erscheinungen, welche man dabei beobachtet. Es muss demnach stets als Regel gelten, die Kochsalzlösung allmählig zur Quecksilberlösung hinzuzufügen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Anstatt des Kochsalzes kann man auch Salzsäure anwenden.

Wenn die Eigenschaften eines Calomels von den oben angegebenen abweichen, so sind in der Regel mehre fremde Beimengungen die Ursache. Am häufigsten sind es in Folge mangelhafter Darstellung anhängender Aetzsublimat, basisch salpetersaure Quecksilbersalze und endlich betrügerischer Weise zugesetzte Substanzen.

Zusätze der letzten Art lassen sich sehr leicht auffinden, indem sie meistens nach der Verflüchtigung des Calomels feuerbeständig zurückbleiben. So hat man im Handel einen solchen vorgefunden, welcher die Hälfte seines Gewichtes schwefelsauren Baryt enthielt. — Im Allgemeinen muss sich der Calomel ohne Rückstand sublimiren und geschmacklos seyn. Entwickeln sich beim Erhitzen rothe Dämpfe, so beweisen diese die Gegenwart von salpetersauren Quecksilbersalzen. Wird damit behafteter Calomel mit Wasser digerirt, wozu man etwas Salpetersäure gesetzt hat, so wird die Flüssigkeit alsdann, bei Zusatz von Alkali, basisches Oxydulsalz fallen lassen. Kalter Aether oder Weingeist dürfen, damit digerirt, keine Bestandtheile auflösen. War dies dennoch der Fall und geben die Flüssigkeiten mit Kalkwasser eine gelbe, oder mit Schwefelwasserstoff eine schwarze Fällung, so ist das aufgelöste Sublimat. Es versteht sich von selbst, dass der Versuch, in der Wärme angestellt, ungültig ist, weil sich alsdann auch Spuren Calomel lösen. Setzt man dem Weingeiste nach der kalten Digestion Aetzkali zu, so wird der etwa aufgenommene Sublimat als gelbes Oxydhydrat niedergeschlagen.

Der Calomel gehört unter die allerwichtigsten officinellen Verbindungen und findet als Arzneimittel eine sehr häufige Anwendung, welche übrigens, bei seiner intensiven Wirkung, eine der Quantität nach nicht beträchtliche Consumption zur Folge hat. Der Bedarf der Charité in Berlin für das Jahr 1835 betrug nur 8 Pfl. Im ausgedehntesten Maafsstabe findet die Darstellung des Calomels und zwar aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kochsalz in der Apothecary-Hall in London statt, eine Anstalt, welche nicht allein die Bevölkerung der Stadt (1,8 Million Menschen), sondern auch die Umgegend und zum großen Theil die Colonien versieht. Nach H. Rose's Bericht (*Ann. d. Chem. et de Phys., Bd. 21. p. 333.*) verbrauchen die Ostindischen Armeen allein 30 Ctr. jährlich.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Quecksilberchlorür (s. d. Art.) durch andere Körper zerlegt wird, erfordert die gleichzeitige Anwendung anderer Arzneimittel von Seiten des Arztes Vorsicht und kann überhaupt nur mit einer gewissen Auswahl geschehen. Die Chlorverbindungen der Metalle, Salzsäure, Salmiak, ebenso Jod, die Mineralsäuren (Schwefel- und Salpetersäure), ferner Magnesia, reine und kohlen-säure, die Alkalien, Ammoniak, Kermes und Goldschwefel in Gegenwart von Feuchtigkeit und endlich die Cyanverbindungen (wozu Kirschchlorbeer- und Bittermandelwasser etc. zu rechnen sind), müssen von den ärztlichen Vorschriften worin Calomel vorkommt, immer ausgeschlossen bleiben. K.

Calorimeter, ein Instrument, welches, obschon sein Name dasselbe bedeutet wie Thermometer, sich doch durch seine Einrichtung und seinen Zweck wesentlich von diesem unterscheidet; es ist bestimmt, die Quantität der Wärme zu messen, während das Thermometer unmittelbar nur die Messung der Intensität der Wärme, d. h. der Temperatur zum Ziele hat.

Um den Gebrauch und Nutzen des Calorimeters gehörig einzusehen, hat man den Unterschied zwischen Temperatur und Wärmemenge wohl aufzufassen. Unter Temperatur, welche bei der Wärme dasselbe bedeutet wie Helligkeit beim Licht, verstehen wir die fühlbare Wärme, für welche wir eben in unserm Gefühl ein rohes und beschränktes, in der Ausdehnung verschiedener Körper, namentlich der Gase, aber ein genaues

und umfangreicheres Maafs besitzen. Wärmemenge ist dagegen die Summe der in einem Körper enthaltenen Wärme; sie kann nicht durch das Gefühl beurtheilt werden, nicht einmal annähernd, wohl aber lässt sie sich messen durch den Wärme-Effect, den sie auf Körper ausübt. Es ist indess zu bemerken, dass, da wir keinem Körper seine Wärme ganz entziehen können, wir auch nicht im Stande sind, absolute Wärmemengen zu messen; es lassen sich nur Unterschiede solcher Mengen oder Wärmemengen zwischen bestimmten Temperaturgrenzen messen.

Körper von gleicher Masse und gleicher Beschaffenheit, aber ungleicher Temperatur enthalten natürlich auch ungleiche Wärmemengen; allein, wenn Masse oder Beschaffenheit oder beide Elemente ungleich sind, können sie selbst bei gleicher Temperatur sehr verschiedene Wärmemengen einschliessen. So, um zunächst bei Ungleichheit der Masse zu verweilen, leuchtet von selbst ein, dass ein Pfund Wasser nur halb so viel Wärme enthalten kann als zwei Pfund Wasser von derselben Temperatur.

Die Erfahrung lehrt aber auch, dass, bei gleicher Temperatur und gleicher Masse mehrerer Körper, die Wärmemenge in ihnen sehr ungleich seyn kann, je nach ihrem Aggregatzustande und der Natur des Stoffs, aus denen sie bestehen.

So ist bekannt, dass, wenn starre Körper zum Schmelzen oder flüssige zum Sieden gebracht werden, während des Schmelzens oder Siedens die Temperatur nicht steigt, ungeachtet dem Körper aus der Wärmequelle, welche diese Vorgänge unterhält, fortwährend Wärme zugeführt wird. Es muss also bei gleicher Temperatur der Körper im flüssigen Zustande eine grössere Wärmemenge enthalten als im starren, und eben so im dampfförmigen eine grössere als im flüssigen. Dem ist auch wirklich so; Wasser von  $0^{\circ}$  enthält mehr Wärme als Eis von  $0^{\circ}$ , und Dampf von  $100^{\circ}$  mehr als Wasser von  $100^{\circ}$ . Diese vom Aggregatzustande bedingten Unterschiede der Wärmemenge in einem Körper nennt man *latente Wärme*.

Endlich sind unter sonst gleichen Umständen die Wärmemengen in den Körpern verschieden nach der Natur derselben. Man erkennt dies an den ungleichen Wärmemengen, welche verschiedenartige Körper, bei übrigens gleichem Aggregatzustande, erfordern, um von einer Temperatur auf eine andere gebracht zu werden. Schüttelt man ein Pfund Wasser von  $10^{\circ}$  mit einem Pfunde Quecksilber von  $100^{\circ}$ , so besitzt das Gemenge, nach Ausgleichung der Temperatur, nicht  $55^{\circ}$  oder die mittlere von beiden Temperaturen, sondern nur  $12^{\circ},9$ . Es ist also klar, dass das Wasser, um sich von  $10^{\circ}$  auf  $12^{\circ},9$ , mithin um nur  $2^{\circ},9$  zu erwärmen, eine eben so grosse Wärmemenge gebrauchte, als das Quecksilber verlor, um von  $100^{\circ}$  auf  $12^{\circ},9$  folglich um  $87^{\circ},1$  zu erkalten. Um einen Grad in Temperatur zu steigen oder zu sinken, braucht demnach dem Quecksilber nur  $\frac{1}{50}$  der Wärmemenge gegeben oder entzogen zu werden, welche eine gleiche Masse Wasser zu derselben Temperaturveränderung erfordern würde. Das ist, was man *Wärmecapacität* oder *specifische Wärme* der Körper nennt.

Diese Erscheinungen, welche den Begriff von Wärmemenge hervorgerufen, haben auch die Mittel geliefert, dieselbe zu messen, und die zu dem Ende construirten Instrumente sind es, welche man mit dem lateinisch-griechischen Namen Calorimeter (Wärmemesser) belegt hat.

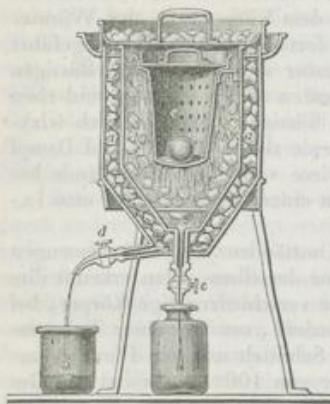
Es giebt zweierlei Instrumente dieses Namens. Bei dem einen be-

nutzt man als Mittel zur Wärmemessung die latente Wärme, bei dem andern die specifische. Ein drittes Instrument, bei dem man von der Wärme-Ausstrahlung Gebrauch macht, wird in der Regel nicht zu den Calorimetern gezählt, obwohl es ganz die Zwecke derselben erfüllt.

Zu der ersten Art gehört das Calorimeter von Laplace und Lavoisier, das älteste von allen \*). Man nennt es auch wohl Eis-Calorimeter, obwohl die Anwendung des Eises nicht das Wesentliche dabei ist. Das Princip desselben liegt in der Benutzung der latenten Wärme oder vielmehr derjenigen Wärme, welche ein starrer Körper, der sich auf seinem Schmelzpunkte befindet, verschluckt, um, ohne Aenderung der Temperatur, in den flüssigen Zustand überzugehen. Dazu könnte mehr als ein starrer Körper gebraucht werden; das Eis ist jedoch am geeignetsten dazu. Der unmittelbare Zweck des Instruments besteht darin, die Wärmemenge, welche ein Körper von höherer Temperatur bis zu seiner Erkaltung auf  $0^{\circ}$  verliert, oder auch die, welche bei chemischen Verbindungen, namentlich Verbrennungsprocessen, entbunden wird, zu messen durch die Eismengen von  $0^{\circ}$ , welche dadurch zu Wasser von  $0^{\circ}$  geschmolzen werden.

Zum erstern Behuf hat das Instrument folgende Einrichtung (Fig. 2.).

Fig. 2.



Drei Gefäße von Blech *a, b, c* umschließen einander, die beiden äußeren sind unten mit Hähnen *d* und *e* versehen, und oben durch einen gemeinschaftlichen Deckel verschlossen; das innerste *c* aber, das keinen Hahn besitzt, hat einen Deckel für sich. Die beiden Zwischenräume der drei Gefäße und der obere schüsselförmige Deckel werden mit zerstoßenem Eise gefüllt und in das Gefäß *c* wird der auf seine Wärmemenge zu untersuchende Körper gebracht, der demnach allseitig von Eis umgeben ist. Die äußere Eishülle dient nur zur Ahhaltung der Temperatur der Umgebung, und was diese von ihr schmilzt, wird durch den Hahn abge-

lassen. Die innere Eishülle dagegen ist bestimmt zur Auffangung der von dem Körper in *c* ausgehenden Wärmemenge, und liefert durch die Eismengen, welche geschmolzen werden und als Wasser von  $0^{\circ}$  durch den Hahn *e* in die darunter gestellte Flasche abfließen, ein genaues Maafs derselben.

Soll das Instrument seinen Zweck erfüllen, so müssen nothwendig drei Bedingungen erfüllt werden. Es muss 1) das Gewicht des zu untersuchenden Körpers und die Temperatur desselben bei Einbringung in das Gefäß *c* genau bekannt seyn; 2) das Eis keine niedrigere Temperatur als  $0^{\circ}$  besitzen, und 3) alles aus der Schmelzung des innern Eises ent-

\*) *Mém. de l'Académie de Paris* 1780. p. 355 oder *Crell's chemische Annal.* 1787. Bd. I. S. 263. 344. 526 u. Bd. II. S. 62.

standene Wasser genau aufgefangen werden, nichts am Eise haften bleiben.

Die erste Bedingung wird durch sorgfältige Wägung des Körpers und durch Erwärmung desselben in einem dazu geeigneten Bade erfüllt. Der zweiten wird schon genügt, wenn die äußere Eishülle einige Zeit in langsamer Schmelzung begriffen ist. Die dritte ist die schwierigste; annähernd wird sie erfüllt, indem man zuvor eiskaltes Wasser auf das Eis gießt, und unten abfließen lässt, was abfließen will. Es bleibt dann ungefähr so viel Wasser am Eise haften, als bei der Schmelzung haften geblieben seyn würde, und das beim Versuch abfließende Wasser ist nahezu das aus der Schmelzung entstandene. Natürlich kann dies nur richtig seyn, wenn die Eismasse durch die Schmelzung nicht merklich verringert wird; allein selbst wenn dies nicht der Fall ist, bleibt hierin eine Quelle von Fehlern und Unsicherheiten, die sich nicht ganz entfernen lässt und welche bewirkt, dass das Instrument in der Wirklichkeit nicht ganz das leistet, was seine so einfache Idee zu versprechen scheint. Deshalb und auch wegen der bedeutenden Dimensionen, in welchen das Instrument ausgeführt werden muss, hat man in neuerer Zeit wenig Gebrauch von ihm gemacht.

Davon abgesehen ist die Eismenge von  $0^{\circ}$ , welche zu Wasser von  $0^{\circ}$  geschmolzen wird, das Maass der Wärmemenge, welche der in  $c$  befindliche Körper verliert, um von einer höhern Temperatur bis  $0^{\circ}$  zu erkalten. Stellt man den Versuch mit gleichen und bis zu gleicher Temperatur erwärmten Massen verschiedenartiger Körper an, so findet man, dass sie im Allgemeinen verschiedene Eismengen schmelzen. Bringt man z. B. nach einander ein Pfund Kupfer und ein Pfund Zinn, beide auf  $75^{\circ}$  C. erwärmt, in den Apparat, so findet sich, dass das erstere 0,095 und das letztere 0,056 Pfund Eis schmilzt. Die zur Schmelzung dieser Eismassen erforderlichen Wärmemengen sind nun identisch mit denen, welche in einem Pfunde von jedem Metall bei  $75^{\circ}$  C. mehr als bei  $0^{\circ}$  enthalten sind.

In der Regel verknüpft man mit diesen Versuchen die Absicht, die spezifische Wärme der Körper zu bestimmen. Dies geschieht mit Hülfe des Satzes, der aus dem vorhin Gesagten einleuchten wird, dass die Wärmemenge  $\omega'$ , welche oberhalb  $0^{\circ}$  in einem Körper enthalten ist, ausgedrückt wird durch das Product aus der Masse  $m'$ , der spezifischen Wärme  $c'$  und der Temperatur  $t'$  (diese von  $0^{\circ}$  an gezählt) des Körpers. Für einem zweiten Körper die analogen Gröfsen mit  $\omega''$ ,  $m''$ ,  $c''$ ,  $t''$  bezeichnend, hat man also:

$$m' c' t' = \omega' ; m'' c'' t'' = \omega''.$$

Da die im Calorimeter geschmolzenen Eismassen den Gröfsen  $\omega'$ ,  $\omega''$  proportional sind, so lässt sich dann aus diesen Gleichungen leicht das Verhältniss der spezifischen Wärme zweier Körper herleiten. Sind Massen und Temperaturen, wie im obigen Beispiele, gleich, so hat man unmittelbar  $c' : c'' :: \omega' : \omega''$ .

Dieselbe Methode ist auch auf flüssige Körper anwendbar. Sie erleidet nicht einmal eine Abänderung, wenn die Flüssigkeit von der Art ist, wie Wasser, Alkohol etc., dass man sie ohne Nachtheil in das innere Blechgefäß schütten darf (wenn dieses nicht durchlöchert oder durch einen Drahtkorb ersetzt ist, was wohl der leichtern Wärmemittheilung zu geschehen pflegt). Man kann auf diese Weise finden, dass ein Pfund Wasser von  $75^{\circ}$  C. gerade ein Pfund Eis schmilzt. Meistens sind aber die

Flüssigkeiten von der Art, dass man sie nicht unmittelbar in den innern Behälter bringen darf, sie in Glasgefäßen einschließen muss und nur mit diesen dem Versuch unterwerfen kann. Dann findet man direct nur die Wärmemenge oder die specifische Wärme des Systems von beiden. Man braucht aber dann nur das Gefäß folgeweis leer und gefüllt in den Apparat zu bringen, und in beiden Fällen die geschmolzenen Eismassen messen. Sind  $m'$ ,  $c'$ ,  $t'$ ,  $w'$  die bezeichneten Größen für die Flüssigkeiten,  $m$ ,  $c$ ,  $t$ ,  $w$  die analogen für das leere Glas und gilt  $t'$  auch für das gefüllte, so erhält man dann  $c'$  mittelst der beiden Gleichungen.

$$mct = w ; mct' + m'c't' = w'.$$

Aehnlich ist der Gebrauch des Calorimeters, wenn man mit demselben die bei chemischen Verbindungen sich entwickelnden oder verschwindenden Wärmemengen bestimmen will. Handelt es sich z. B. darum, die bei der Vermischung von Schwefelsäure und Wasser frei werdende Wärmemenge zu messen, so muss man beide Flüssigkeiten zuvor auf  $0^\circ$  erkalten, und sie in ein Gefäß von solcher Einrichtung einschließen, dass sie, anfangs getrennt, innerhalb des Calorimeters mit einander vermischt werden können. Die bei der Vermischung entbundene Wärmemenge schmilzt dann die entsprechende Menge Eis. Es muss jedoch die specifische Wärme des entstandenen Gemisches berücksichtigt werden, da das entstandene Gemisch in der Regel bei  $0^\circ$  eine andere Wärmemenge enthält als bei derselben Temperatur die Summe seiner Bestandtheile vor der Vermischung. Die Differenz dieser Wärmemengen, aus den specifischen Wärmen des Gemisches und seiner Bestandtheile berechnet, muss, je nach ihrem Zeichen, der durch die Eisschmelzung gegebenen Wärmemenge addirt oder von ihr subtrahirt werden.

Um die bei Vermischung von Substanzen, z. B. bei Auflösung gewisser Salze in Wasser, entstehende Kälte oder verschwindende Wärmemenge zu messen, hätte man analog zu verfahren. Man hätte die Substanzen, zuvor auf die Temperatur  $t$  erwärmt, in das Calorimeter zu bringen, daselbst zu vermischen und die geschmolzene Eismenge  $w$  zu bestimmen, dann das Gemisch herauszunehmen, abermals, auf die Temperatur  $t$  erwärmt, in dem Apparat erkalten zu lassen, und wiederum die Menge  $w'$  des geschmolzenen Eises zu messen. Der Unterschied beider Eismengen repräsentirt die bei der Vermischung verschwindene Wärmemenge, freilich ohne Rücksicht auf den Einfluss, den die specifische Wärme des entstandenen Gemisches dabei ausgeübt haben kann.

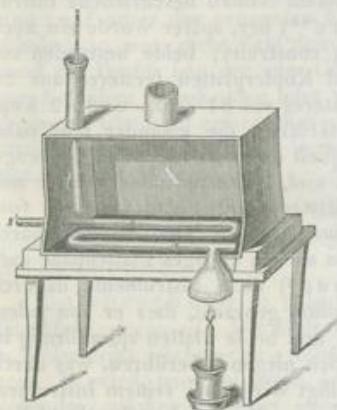
Soll endlich die bei der Verbrennung erzeugte Wärmemenge gemessen werden, so muss der innere Behälter, in welchen der zu verbrennende Körper gebracht wird, mit einem durch die Eishülle gelegten Rohre versehen seyn, um diesem Körper die zur Verbrennung nöthigen Gase (Sauerstoff oder atmosphärische Luft) zuzuführen und zwar abgekühlt auf Null; ebenso muss ein zweites Rohr die gasförmigen Producte der Verbrennung (wenn solche sich bilden) fortleiten. Diese Gattung von Versuchen ist indess mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft und schwerlich ist dabei eine große Genauigkeit zu erreichen. Indess haben Lavoisier und Laplace sie doch auf Wasserstoff, Kohle, Phosphor, Baumöl und Wachs angewandt, und wenigstens annähernde Resultate erhalten.

Auch noch zu anderen Messungen, zur Bestimmung der latenten Wärme von Dämpfen, der beim Athmen entwickelten Wärmemenge u. s. w. ist das beschriebene Calorimeter anwendbar, doch nicht mit der Sicherheit und Bequemlichkeit wie das folgende.

Das zweite Calorimeter beruht, wie schon gesagt, auf Benutzung der specifischen Wärme. Es misst nämlich die Wärmemengen durch die Temperatur-Erhöhungen, welche sie in einem bestimmten Gewichte von Wasser hervorbringen. Man nennt es daher auch Wasser-Calorimeter, wiewohl statt des Wassers auch andere Flüssigkeiten angewandt werden könnten. Es ist im Jahre 1812 von Rumford beschrieben und angewandt\*), und hat von späteren Physikern noch Verbesserungen in einzelnen Punkten erfahren.

Rumford verband mit seinem Instrumente vorzugsweise die Absicht, die bei Verbrennungsprocessen entwickelten Wärmemengen zu messen und hatte ihm dem zufolge nachstehende Einrichtung gegeben

Fig. 3.



(Fig. 3.). Ein Blechkasten, 8 Zoll lang, 4,5 Zoll breit und eben so hoch, steht mittelst eines Holzrahmens auf vier dünnen Füßen. In dem Kasten, zwei Linien über dem Boden, macht eine platte Kühlschlange in einer Horizontalebene drei halbe Umgänge und mündet einerseits nach unten in einem Trichter, andererseits nach oben in einer Röhre. Unter dem Trichter werden die Substanzen verbrannt, deren Wärme-Erzeugung gemessen werden soll. Der Kasten ist mit Wasser gefüllt, das durch die mittlere Oeffnung im Deckel eingegossen wird. Um die Erwärmung desselben zu messen, ist durch eine zweite Oeffnung im Deckel ein Thermo-

meter eingelassen, dessen cylindrischer Behälter fast die ganze Fläche der Flüssigkeit oberhalb des Kühlrohrs einnimmt.

Wenn alle bei der Verbrennung erzeugte Wärme von dem Apparat aufgenommen würde, so wäre sie offenbar gleich

$$(mc + m'c' + m''c'')t,$$

worin, die Gröfsen in der frühern Bedeutung genommen, das erste Product sich auf das Wasser, das zweite auf das Thermometer und das dritte auf die übrigen Theile des Calorimeters bezieht,  $t$  aber die gemeinschaftliche Temperatur aller drei Massen ist. Allein außerdem entweicht ein Theil der Wärme durch die Wände des Instruments in die umgehende, und ein andrer Theil tritt offenbar gar nicht ein, da die Verbrennung nicht innerhalb, sondern auferhalb des Instruments geschieht. Den ersten Fehler vermeidet Rumford dadurch, dass er erstlich den Verbrennungsprocess nur so lange unterhält, dass das Wasser sich nicht um mehr als einen oder ein Paar Grade erwärmt, und dann giebt er diesem zu Anfange des Versuchs eine Temperatur, die um eben so viele Grade unterhalb der Temperatur der umgebenden Luft liegt, als die am Ende des Versuchs stattfindende über derselben liegt. Dadurch werden zwei gleiche Fehler im entgegengesetzten Sinne hervorgerufen, die also einander aufheben. Die Geringfügigkeit der Erwärmung des Wassers macht auch den Fehler unbedeutend, der bei größerem Werth derselben daraus ent-

\*) Giltb. Annal. Bd. 44. S. 1 u. Bd. 45. S. 1.

Handwörterbuch der Chemie. Ed. II.

spricht, dass die specifische Wärme des Wassers mit der Temperatur veränderlich ist.

Der zweite Verlust ist bei Rumford nicht aufgehoben. Dulong hat ihn bei einer neuern Untersuchung dadurch vermieden, dass er die Verbrennung innerhalb eines ähnlichen Apparats bewerkstelligt\*).

Wir erwähnen dieses hier nur vorläufig, um in den Art. Verbrennung, Wärme, Wärme-Entwicklung, Wärme, latente, Wärme, specifische, ausführlich darauf zurückzukommen.

P.

Calorimotor (Deflagrator) nennt man einen zur Hervorbringung starker Wärmewirkungen bestimmten Volta'schen Apparat, bestehend aus einem oder einigen wenigen Plattenpaaren von bedeutender Flächengröße. Das erste unter diesem Namen beschriebene Instrument stammt von dem Amerikaner Hare\*\*) her, später wurde ein noch größeres der Art von Children\*\*\*) construiert; beide bestanden aus einer gewissen Anzahl von Zink- und Kupferplatten (ersteres aus 20 Paaren von 19 Quadrat Zoll Größe, letzteres aus 81 Zink- und 42 Kupferplatten, jede von 32 Quadratfuß Größe), die einander sehr nahe standen, mit einer gut leitenden Flüssigkeit (ersteres mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure, 2 Kochsalz und 7 Wasser oder Wasser mit einer schwachen alkalischen Lösung; letzteres mit einem Gemisch von 50 Thln. Wasser,  $\frac{1}{4}$  Thln. Salpetersäure und  $\frac{1}{4}$  Thl. Schwefelsäure) geladen und so verbunden waren, dass sie ein einziges Plattenpaar darstellten. In neuerer Zeit hat Offerhaus†) diese Instrumente dadurch sehr vereinfacht und auf ein kleines Volum gebracht, dass er von jedem Metalle nur eine einzige Platte nimmt, und beide Platten spiralförmig in einander aufrollt, so jedoch, dass sie sich nirgends berühren, was durch zwischen gelegte Holzstücke bewerkstelligt wird; bei seinem Instrument hielt jede Platte (die negative jedoch nur aus Messing bestehend) 15 Fuß in der Länge und 1,3 Fuß in der Breite. Zwei an beide Platten gelöthete Quecksilbernäpfchen gaben dann das Mittel zur Schließung der Kette. Zur Ladung dieses Instruments bedient man sich am besten des von Faraday ††) empfohlenen Gemisches aus 200 Thln. Wasser, 4,5 Thln. Vitriolöl und 4 Thln. Salpetersäure. Eine stärkere Wirkung bekommt man, nach der vom Engländer Roberts gemachten Erfahrung †††), wenn man das Kupfer in diesem Instrumente durch Eisen ersetzt und zugleich das Zink amalgamirt. Man hat aber dann die Salpetersäure aus der Flüssigkeit fortzulassen, und bloß ein Gemisch von 20 Thln. Wasser mit 1 Thl. Vitriol und Wasser anzuwenden.

Eine ungleich kräftigere und zugleich constante Wirkung bekommt man von den Instrumenten, die nach dem Princip der Ketten mit zwei Flüssigkeiten construiert sind. Die stärkste Wirkung giebt die Grove'sche oder die Bunsen'sche Kette, d. h. diejenige, wo das Zink, amalgamirt, in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter und 9 Thle. Wasser) und das negative Element (Platin oder Kohle) in Salpetersäure

\*) Poggend. Annal. Bd. 45. S. 462.

\*\*) Silliman's American. J. Vol. V. p. 97.

\*\*\*) Gilbert's Ann. Bd. LII. S. 353.

†) Gilbert's Ann. Bd. LXIX. S. 198.

††) Pogg. Ann. Bd. 36. S. 517.

†††) Pogg. Ann. Bd. 50. S. 255.

von mindestens 1,35 specif. Gew. steht, und beide Flüssigkeiten durch ein poröses Thongefäß getrennt sind. Eine Kette dieser Art von wenigen Quadrat Zoll Oberfläche leistet mehr als eine von Quadratfuß Größe nach der ältern Einrichtung.

Dass übrigens ein Volta'scher Apparat von einem oder einigen wenigen Plattenpaaren eine stärkere Glühwirkung zeigt als eine Batterie von gleicher Gesamtfläche der Metalle, aber vielen Plattenpaaren, hat seinen Grund in dem aus dem chemischen Fundamentalgesetz hervorgehenden Satze, dass, bei Gleichheit der Gesamtfläche der Metalle, der Strom das Maximum seiner Stärke besitzt, wenn der Widerstand des Schließdrahtes dem Widerstande in der Batterie gleich ist. Da nun die Temperaturerhöhung zur Stromstärke, als andererseits der letztern Widerstand zur Zahl der Plattenpaare, in einem geraden Verhältniss steht (und zwar unter der genannten Bedingung, in einem quadratischen Verhältniss), so muss diese Zahl desto geringer seyn, je kleiner der Widerstand des Drahts ist, der zum Glühen gebracht werden soll. Daher ist zum Erglühen von Kohlen oder von langen, sehr dünnen Drähten eine grössere Plattenzahl erforderlich, wenn man das Maximum der Wirkung erreichen will, als bei einem kurzen und dicken Drahte von gleicher Masse und gleichem Material.

P.

Calstronbaryt hat Shepard ein nordamerikanisches Fossil genannt, weil es aus kohlensaurem Kalk und Strontian, und schwefelsaurem Baryt bestehen soll.

R.

Campescheholz. (Blauholz; *Lignum campechianum*; *bois de Campêche*; *logwood*.) Das Holz von *Haematoxylon campechianum*, eines in Südamerika wachsenden grossen Baumes aus der Familie der Leguminen. Es wird, wiewohl selten, in der Heilkunde als schwach zusammenziehendes, stärkendes Mittel angewendet. Wichtiger ist sein Gebrauch in der Färberei.

Das Campescheholz enthält nach der Analyse von Chevreul: flüchtiges Oel; einen fetten oder harzigen Stoff; Hämatin; einen braunen unlöslichen Stoff; pflanzenleimartige Substanz; Salze von Kali, Ammoniak und Kalk mit Essigsäure, Kleesäure, Salzsäure und Schwefelsäure; Holzfasern und in der Asche derselben Thonerde, Kieselerde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

Das Hämatoxylin (*Hématine*, *Hämatoxylin*) ist der Farbstoff des Campescheholzes, dessen Eigenschaften das Verhalten und die Anwendung des Holzes bedingen, weshalb davon das Wichtigste hier angeführt wird. Das Weitere findet sich unter Hämatoxylin. Man erhält diesen Farbstoff in rothgelben Krystallblättchen, wenn das wässrige Extract des Campescheholzes mit Alkohol behandelt und diese Auflösung concentrirt und mit etwas Wasser vermischt wird. Das Hämatoxylin ist in 1000 Thln. Wasser löslich; es wird von Säuren, Zinnoxid, Alaun und den essigsauren Salzen roth gefärbt; die Salzbasen ertheilen demselben eine purpurne, violette, blaue Farbe; die Alkalien lösen es mit blauer Farbe; die alkalischen Erden, die Erden und die Metalloxyde bilden damit blaue Niederschläge, wenn die Base vorherrscht, und violette oder purpurfarbene, wenn sie mit Hämatoxylin gesättigt sind. Von neutralen Salzen wird es nicht verändert. Die blaue Verbindung des Hämatoxylins mit Kupferoxyd und Thonerde ist dauerhaft, und auf Wolle befestigt von Indigo nur dadurch zu unterscheiden, dass sie durch starke Mineralsäuren in Gelb verändert wird,

was bei diesem nicht der Fall ist. Das Hämatoxylin fällt die Leimlösung mit rother Farbe; Salpetersäure und kaustisches Alkali zerstören es schnell unter starker Aufnahme von Sauerstoff.

Das Hämatoxylin lässt sich desoxydiren. Durch Schwefelwasserstoff wird seine Auflösung gänzlich entfärbt. Kuhlmann beobachtete, dass wenn zu einem Decoct des Blauholzes ein wenig Salzsäure gesetzt und ein Stück Zink hineingelegt wird, die dunkle Farbe in Braun und in Gelb übergeht, während sich eine Menge von kleinen, weißgrauen Krystallen absetzt, welche entweder reducirtes Hämatoxylin oder eine Verbindung desselben mit Zinkoxyd sind. An der Luft färben sich diese Krystalle roth. Es ist wahrscheinlich, dass das Campescheholz diesen Farbstoff theilweise in desoxydirtem Zustande enthält, da es mit der Zeit eine höhere Farbe annimmt, auch die Scheiten desselben äußerlich schwärzlich braun, innerlich nur gelbroth aussehen.

Der außerdem noch von Chevreul in dem Campescheholze gefundene braune unlösliche Stoff besitzt Aehnlichkeit mit Gerbsäureabsatz. Die Auflösung desselben fällt stark die Leimauflösung. Es ist möglich, dass diese braune Substanz nichts anderes ist, als der Absatz des Farbstoffes selbst, gebildet durch den Einfluss der Luft beim Eindampfen der Campescheinfusion. Dies scheint bestätigt, indem jene braune Substanz stets eine Portion Hämatoxylin enthält, und das im Handel vorkommende Blauholzextract das Holz nicht vollständig ersetzt, weil der bei der Bereitung desselben oxydirte Farbstoff zum Theil unlöslich geworden ist.

Die Farben, welche mit dem Campescheholze auf Stoffen erzeugt werden, sind nicht solide und mehr intensiv als lebhaft. Vermittelst geeigneter Beizmittel dient es auf Wolle, Seide, Baumwolle, violette und blaue Farben hervorzubringen. Es ist ferner mit Eisenbeizen zum Schwarz- und Graufärben ganz besonders geeignet. Das damit auf Kattun befestigte Schwarz ist gegen Luft, Licht und Seife sehr beständig; durch Potasche wird es gelbbraun. Das Campescheholz wird auch zu Nüancen von Braun und Oliv, so wie zur Tintenbereitung benutzt. S.

Camphen ist die allgemeine Benennung für jedes ätherische Oel, welches aus Kohlenstoff und Wasserstoff in den Atomverhältnissen von  $C_9H_8$  zusammengesetzt ist und sich direct mit Salzsäure, entweder zu einer festen camphorähnlichen oder zu einer flüchtigen Verbindung, vereinigt. Camphen insbesondere, heißt noch das Terpentinöl, weil es der Typus der hierher gehörigen Oele ist.

Dumas bezeichnete mit Camphen das Oel, welches durch Zersetzung aus dem festen chlorwasserstoffsäuren Terpentinöl abgetrennt und von Planchet und Sell, Dadyl genannt worden ist. Laurent stellt unter dem Namen Camphen eine Verbindung von  $C_{20}H_{32}$  als Radical einer Reihe auf, deren Glieder das Caryophyllin, das Eugenin und das Nelkenöl sind. (*Annal. de Chim. et de Phys.*, Febr. 1836. p. 126 — 146.)

Die Geschichte der Camphene beginnt mit der Untersuchung über die Zusammensetzung der ätherischen Oele von Saussure (*Ann. d. Chim. et de Phys.* 13, 259 u. 337), Göbel (*Tromsd. n. Journ. d. Pharm.* 5. 2, 16) und Houtou-Labillardière. Die feste krystallinische Verbindung des Terpentinöls mit Salzsäure ist von Kind entdeckt und künstlicher Camphor genannt worden. Dessen Zusammensetzung und die des Terpentinöls wurde auch von Oppermann (*Poggend. Ann.* XXII. 193) untersucht, allein die analytischen Resultate der Ge-

nannten entbehren wegen Unvollkommenheit der Methode der Uebereinstimmung und vollständigen Richtigkeit. Später analysirte Dumas das Terpentinöl und das Citronöl und bestimmte die Dampfdichte des erstern (*Lieb. Ann. Bd. 6. S. 245*). Blanchet und Sell bestätigten in einer ausführlichen Arbeit dessen Resultate und erweiterten wesentlich die Kenntnisse über die Gruppe der sauerstofffreien Oele (*Lieb. Ann. Bd. 6. S. 259*). Soubeiran und Capitaine untersuchten in ihrer Arbeit über die ätherischen Oele namentlich das Verhalten derselben gegen das polarisirte Licht und schlugen als allgemeine Bezeichnung derselben den Namen Camphen vor. (*Lieb. Ann. Bd. 34. S. 811.*) Hieran schließt sich als Vervollständigung die Arbeit von Deville über das Terpentinöl. (*Lieb. Ann. Bd. 37. S. 176.*)

Zu den Camphenen werden bis jetzt die folgenden Oele gerechnet: das Terpentinöl, das Citronöl, das Pomeranzenöl, das Copaiwabalsamöl, das Wachholderbeeröl, das Cubebenöl und das Pfefferöl. Ihrer Zusammensetzung nach gehören hierher auch die indifferenten Oele des Nelkenöls und des Baldrianöls, obgleich Verbindungen derselben mit Salzsäure nicht dargestellt worden sind. Das Bergamottöl scheint das Gemenge eines Camphens mit dem Hydrat desselben zu seyn. Auch das Caoutschin besitzt die größte Analogie mit den Camphen, allein es soll für sich betrachtet werden, weil es kein natürliches Product ist und weil sein Verhalten gegen das polarisirte Licht nicht studirt worden ist.

Die Camphene sind ganz besonders ausgezeichnet dadurch, dass ein jedes der zu denselben gehörigen ätherischen Oele, in Folge einer erlittenen starken chemischen Einwirkung, in eine oder mehre isomere Modificationen übergeführt werden kann. Die aus einem Camphen entstandenen isomeren Modificationen sind unter sich verschieden, je nachdem sie das Product einer einfachen oder einer doppelten successiven Reaction sind.

Die Camphene werden daher nach diesen verschiedenen Zuständen in drei verschiedenen Ordnungen betrachtet.

Die natürlichen ätherischen Oele bilden die Camphene der ersten Ordnung und werden vorzugsweise Camphene genannt. Die isomeren Modificationen, welche durch einfache chemische Reaction aus den Camphenen der ersten Ordnung entstehen, sind die Camphene der zweiten Ordnung und erhalten die allgemeine Bezeichnung Campherene. In ihren einzelnen Benennungen sind sie durch die Endigung *en* ausgezeichnet. Camphene der dritten Ordnung sind endlich diejenigen isomeren Modificationen, welche entweder durch einfache Reaction aus denen der zweiten Ordnung, oder durch doppelte Reaction aus denen der ersten Ordnung entstanden sind. Ihre Namen erhalten die Endigung *ilen* und im Allgemeinen heißen sie Camphilene, z. B.:

## C a m p h e n e

der ersten Ordnung, eigentliche Camphene.	der zweiten Ordnung, Campherene.	der dritten Ordnung, Camphilene.
Terpentinöl,	Tereben,	Terebilen,
Citronöl	Citren	Citrilen
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

In Folge der einfachen Reaction auf ein Camphen können aus dem-

selben gleichzeitig mehre Camphene der zweiten Ordnung und durch weitere Reaction aus diesen wieder mehre Camphene der dritten Ordnung gebildet werden. In diesem Falle sind zur Unterscheidung noch besondere Namen auf passende Weise entlehnt und in ihren Endigungen den obigen analog gebildet worden. So entstehen z. B. aus dem Terpentiniöl zwei Camphene der zweiten Ordnung, das Tereben und das Colophen und aus diesen wieder zwei Camphene der dritten Ordnung, das Terebilen und das Colophilen.

### Camphene der ersten Ordnung.

#### Eigentliche Camphene.

Zusammensetzung. Sämmtliche Camphene bestehen in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff . . . .	88,46
Wasserstoff . . . .	11,54

dem Volumen nach:

	Specif. Gew.
5 Vol. Kohlenstoffdampf . . . .	4,21395
8 Vol. Wasserstoffgas . . . .	0,55040
<hr/>	
1 Vol. Camphendampf . . . .	4,76435

Die einfachste Formel für die Zusammensetzung der Camphene wird demnach durch  $C_5H_8$  ausgedrückt. Ihre Atomgewichte sind aber verschieden groß, weil in ihren chlorwasserstoffsäuren Verbindungen mit 1 At. Chlorwasserstoffsäure, entweder das Doppelte, oder das Dreifache oder das Vierfache von  $C_5H_8$  verbunden ist. Die Zusammensetzung der einzelnen Camphene wird daher durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$4 (C_5H_8) = C_{20}H_{32}$	$3 (C_5H_8) = C_{15}H_{24}$	$2 (C_5H_8) = C_{10}H_{16}$
Terpentiniöl.	Cubebenöl Pfefferöl? Wachholderöl.	Citronöl Pomeranzenöl Capaivaöl.

Darstellung. Die im Großen durch Destillation verschiedener Pflanzenstoffe mit Wasser gewonnenen ätherischen Oele sind stets unreinigt mit Wasser und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Harzen), welche unter dem Einflusse der Luft aus denselben entstehen. Sie werden durch Digestion mit Chlorcalcium und nachheriger Rectification erforderlichen Falls über Kalium in reinem Zustande erhalten.

Eigenschaften. Die reinen Camphene sind leicht flüchtig, flüchtiger, leichter als Wasser; sie sind farblos, allein sie färben sich leicht an der Luft und nehmen eine gelbliche Farbe an; bei Abschluss der Luft destillirt, sind sie fast geruchlos, erhalten aber in Berührung mit derselben einen, meist sehr starken aromatischen Geruch. Ihr Geschmack ist brennend aromatisch.

Als wesentlicher Character der Camphene der ersten Ordnung, im Gegensatz zu denen der zweiten und dritten Ordnung, erscheint: das allen ersteren gemeinsame Vermögen der Circularpolarisation (s. dies. Art.).

Ueber die besonderen Eigenschaften der einzelnen Camphene vergleiche man die Art: ätherische Oele, Terpentinöl, Citronöl u. s. w., und über Dichte, Dampfdichte, Siedpunkt und Rotationsvermögen derselben und ihrer Verbindungen die unten folgende Tabelle.

#### Verbindungen der Camphene.

##### Camphenoxyd.

Das Terpentinöl kommt in dem Terpentin mit einem Harze gemengt vor, welches bei der Destillation als Colophonium zurückbleibt und hinsichtlich seiner Zusammensetzung, nach der Analyse von Blanchet und Sell, als das Oxyd des Terpentinöls anzusehen ist (s. Colophonium).

Ebenso hinterbleibt bei der Destillation des Copaiväols aus dem Copaivabalsam ein Harz, welches nach Rose's Analyse ein Oxyd des Copaiväols ist (s. Copaivabalsamharz).

Die sämtlichen Camphene nehmen mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft auf und verwandeln sich dadurch in harzartige Körper, welche höchstwahrscheinlich ihrer Zusammensetzung nach in derselben einfachen Beziehung zu den Camphenen stehen, wie die genannten Oele zu ihren Harzen.

##### Camphenhydrat.

Wenn Camphene in wasserhaltigem Zustande oder mit Wasser in Berührung längere Zeit aufbewahrt werden, so bilden sich in mehren derselben krystallinische Verbindungen von Camphen mit Wasser. Es ist wahrscheinlich, dass auch mehre der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele Gemenge von Camphenen mit Hydraten derselben sind (Bergamottöl).

Terpentinölhydrat (Terpentinstearopten, Terpentinölcampher). Zusammensetzung (Blanchet und Sell):  $C_{20}H_{32} + 4 H_2O$ . Wird nur aus altem, mit Wasser rectificirtem Terpentinöl erhalten, wenn dasselbe längere Zeit in einem Destillirapparate einer Temperatur von  $50^\circ$  ausgesetzt wird, entweder als Sublimat oder indem es sich aus dem Destillate scheidet. Es krystallisirt in graden, rechtwinkligen oder rhomboidischen, büschelförmig vereinten Säulen; es schmilzt bei  $150^\circ$  und verdampft bei  $150^\circ$  bis  $155^\circ$  ohne Zersetzung, ist leicht sublimirbar und verdampft in der Lichtflamme oder auf glühenden Kohlen, ohne sich zu entzünden. Es ist löslich in 200 Thln. kaltem, in 20 Thln. kochendem Wasser, in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen; aus Mohnöl ist es krystallisirbar, aus Terpentinöl unkrystallisirbar, aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Wasser gefällt.

Dumas und Peligot untersuchten einen krystallinischen Körper, welchen sie aus dem Terpentinöl, aus dem Oel von Ocimum basilicum und aus dem von Cardamomum minus erhielten, und fanden dessen Zusammensetzung gleich  $C_{20}H_{44}O_6$  oder  $C_{20}H_{32} + 6 H_2O$ , wonach er eine Verbindung von 1 At. Camphen mit 6 At. Wasser wäre.

Citronöl, unter Luftzutritt längere Zeit aufbewahrt, giebt mit Wasser gekocht nach dem Sättigen der sauer reagirenden Flüssigkeit, beim Erkalten auf  $0^\circ$  ein Stearopten, das auch erhalten wird, wenn Citronöl in Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt, und die wässrige Flüssigkeit bei  $36^\circ$  bis  $40^\circ$  verdampft wird, worauf glänzende, ungefärbte und

durchsichtige Nadeln anschliessen. Dieses Hydrat hat grosse Aehnlichkeit mit dem Terpentinölhydrat.

Wenn das bei der Bereitung des Wachholderöls zugleich übergegangene Wasser mit Aetzkali versetzt wird, so fällt eine krystallinische Substanz nieder, welche ein Hydrat des Oels zu seyn scheint. Sie wurde auch erhalten, als das Oel mit Wasser einige Wochen lang in einer verschlossenen Flasche gelassen wurde, wobei das Hydrat auf der Oberfläche des Oels anschoss.

Chlorwasserstoffsäures Camphen. (Fester oder flüssiger künstlicher Camphor.) Nur das Wachholderöl verbindet sich mit der Chlorwasserstoffsäure vollständig ohne Veränderung. Von dem Terpentinöl und Cubebenöl verbindet sich ein Theil mit derselben Säure unverändert, ein anderer Theil indem er in ein Camphen zweiter Ordnung verwandelt wird. Die übrigen Camphene werden bei ihrer Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure vollständig in die zweite Modification verändert.

## Zusammensetzung:

$C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$	$C_{15}H_{24} + Cl_2H_2$
Chlorwasserstoffsäures Camphen (Syn. Salzsäures Dadyl; salzsaures Terpentinöl; fester Terpentin- camphor).	Chlorwasserstoffsäures Wachholderöl, (Wachholdercamphor); Chlorwasserstoffsäures Cubebenöl (Fester Cubebenamphor).
20 At. Kohlenst. 1528,70 . 70,01	15 At. Kohlenst. . 1146,52 . 65,47
34 » Wasserst. 212,15 . 9,71	26 » Wasserst. 162,23 . 9,26
2 » Chlor . . 442,65 . 20,28	2 » Chlor . . 442,65 . 25,27
2183,60 . 100,00	1751,40 . 100,00

Die Verbindung des Pfefferöls mit Salzsäure nähert sich in ihrer Zusammensetzung der Formel  $C_{15}H_{24} + Cl_2H_2$ .

Darstellung. Das chlorwasserstoffsäure Camphen wird erhalten, indem Chlorwasserstoffgas so lange in gereinigtes Terpentinöl geleitet wird, als noch Absorption stattfindet und durch Ruhe und Erkältung noch etwas Festes abgeschieden werden kann. Im Verlaufe der Operation bilden sich in dem Oele braune Flocken, welche sich vermehren, bis endlich die Flüssigkeit aus einem flüssigen und festen Theile besteht. Wenn der letztere aufhört sich zu vermehren, wird er durch ein Filtrum und Pressen zwischen Fließpapier von dem Flüssigen geschieden. Die fast farblose Masse wird in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem sie sich beim Erkalten krystallinisch absetzt. Sie wird auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen im Wasserbade mit gepulvertem Aetzkalk gemischt und sublimirt, worauf sie vollständig rein ist.

Das chlorwasserstoffsäure Cubebenöl wird auf dieselbe Weise dargestellt.

Der in beiden Fällen erhaltene flüssige Theil ist eine Verbindung

von Salzsäure, mit Camphenen der zweiten Ordnung, die noch einen Theil der festen Verbindung aufgelöst enthält.

Das chlorwasserstoffsäure Wachholderöl ist dickflüssig und farblos. Das rohe gefärbte Product wird durch Chlorcalcium entwässert und durch Thierkohle, die mit etwas Kreide bedeckt ist, filtrirt, wodurch es entfärbt und von überschüssiger Salzsäure befreit wird.

Auf dieselbe Weise werden alle festen und flüssigen Verbindungen der Camphene der zweiten und dritten Ordnung mit Salzsäure dargestellt.

**Eigenschaften.** Die chlorwasserstoffsäuren Camphene besitzen dasselbe Rotationsvermögen wie die ätherischen Oele, aus welchen sie entstanden sind.

Das chlorwasserstoffsäure Camphen ist nach der Sublimation flockenartig, ohne erkennbare Krystallform, vollkommen weiß, fast geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es knetbar und verflüchtigt sich an der Luft, wie der natürliche Camphor. Erwärmt schmilzt es bei  $115^{\circ}$  und siedet bei  $165^{\circ}$ , indem es unter Entweichung von Salzsäure-Gas zersetzt wird, und verbrennt mit einer grün eingefassten Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in drei Theilen Alkohol und in Aether und wird aus denselben krystallisirt erhalten.

Das chlorwasserstoffsäure Cubebenöl bildet lange, rechteckige Prismen: es ist geruchlos, geschmacklos, leicht löslich in Wasser und schmilzt bei  $131^{\circ}$ .

**Zersetzungen der chlorwasserstoffsäuren Camphene.** Dieselben zersetzen sich, wenn ihre Dämpfe über erhitzten Aetzkalk geleitet werden, unter Abscheidung von Kohle und eines Oeles, welches kein Rotationsvermögen besitzt und ein Camphen der dritten Ordnung bildet (s. dieses). Es gelingt nicht, ein ätherisches Oel aus seiner Verbindung mit Salzsäure unverändert wieder abzuscheiden.

Weitere Zersetzungen, welche die chlorwasserstoffsäuren Camphene erleiden, sind nur bei dem chlorwasserstoffsäuren Terpentingöl näher untersucht worden. Dasselbe wird von concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von salpetriger Säure aufgelöst. Es entsteht dabei ein weißer, krystallinischer Körper, welcher fähig ist, mit Basen gelb gefärbte Verbindungen zu bilden. Concentrirte Schwefelsäure übt in der Kälte keine Einwirkung und zersetzt es beim Erhitzen unter Entwicklung von schwelliger Säure und Abscheidung von Kohle. Die Lösung desselben in Alkohol wird weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd zersetzt. In trockenem Ammoniak sublimirt es unverändert.

Durch Chlor wird das chlorwasserstoffsäure Camphen unter Bildung eines neuen Körpers, des Chlorocamphens, zersetzt.

**Chlorocamphen.** Zusammensetzung:  $C_{20}H_{24}Cl_8$ .

Wenn man chlorwasserstoffsäures Camphen sehr lange mit Chlor behandelt, so entsteht eine durch Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Zutritt der Luft plötzlich, fast mit Explosion, in Chlorwasserstoffgas und in krystallinisches Chlorocamphen zersetzt. Letzteres entsteht nach folgender Gleichung:  $C_{20}H_{32} + Cl_2H_2 + Cl_{16} = 4 Cl_2H_2 + (C_{20}H_{24}Cl_8 + Cl_2H_2)$ . Die flüssige Verbindung  $C_{20}H_{24}Cl_8 + Cl_2H_2$  zerlegt sich beim Zutritt der Luft in Chlorocamphen und entweichende Salzsäure.

Das Chlorocamphen hat ganz das Ansehen des chlorwasserstoffsau-  
ren Camphens, und einen schwachen Geruch nach Reinetäpfeln. Sein  
specif Gew. ist 1,50, sein Rotationsvermögen gleich 0. Es schmilzt ohne  
sich zu verflüchtigen bei 110° bis 115°. Allmählig höher erhitzt zersetzt  
es sich in Salzsäure, in Monochlorotereben (s. dieses), welches mit etwas  
unverändertem Chlorocamphen überdestillirt, und in rückständige  
Kohle.

Bromwasserstoffsäures Camphen. Zusammensetzung:  
 $C_{20}H_{32} + Br_2H_2$ .

In Darstellung und Eigenschaften ist dieser Körper ganz analog dem  
chlorwasserstoffsaueren Camphen. Seine alkoholische Lösung färbt sich an  
der Luft leicht roth durch ausgeschiedenes Brom. Das Rotationsvermö-  
gen bleibt unverändert.

Jodwasserstoffsäures Camphen Zusammensetzung:  $C_{20}H_{32}$   
 $+ J_2H_2$ . Ungefärbte Flüssigkeit von 1,509 specif. Gew., die sich an  
der Luft schnell unter Ausscheidung von Jod zersetzt, wodurch sie schwarz  
wird, weshalb ihr Rotationsvermögen sehr schwierig zu bestimmen ist.  
Es ist jedoch gewiss, dass sie dasselbe, zum Theil wenigstens, beibehält.  
Diese Flüssigkeit ist vielleicht ein Gemenge von jodwasserstoffsaueren  
Camphen mit jodwasserstoffsaueren Tereben.

Verbindungen der übrigen Camphene mit Bromwasserstoffsäure und  
Jodwasserstoffsäure sind nicht dargestellt worden.

#### Zersetzungen der Camphene.

Nur das Terpentinöl ist in seinen Zersetzungen genauer und voll-  
ständiger untersucht worden. Einzelne Beobachtungen machen es wahr-  
scheinlich, dass die übrigen Camphene sich demselben analog verhalten.

Das Chlor wird von dem Terpentinöl unter ziemlich starker Er-  
hitzung und Entwicklung von Salzsäure absorbirt. Als Product der voll-  
endeten Einwirkung erhält man eine sehr dickflüssige, farblose Flüssig-  
keit von camphorartigem Geruch und gleichzeitig süßem und bitterem  
Geschmack. Ihr specif. Gewicht ist 1,36. Ihre Zusammensetzung ist:  
 $C_{20}H_{24}Cl_8$ , mithin gleich der des Chlorocamphens. Dem polarisirten Lichte  
ausgesetzt, dreht sie die Polarisationssebene nach der rechten Seite, wäh-  
rend das unveränderte Terpentinöl und dessen Verbindungen dieselbe  
links ablenken.

Diese Verbindung der Destillation unterworfen, liefert Salzsäure,  
chlorwasserstoffsäures Camphen, Chlorotereben, Monochlorotereben, chlor-  
wasserstoffsäures Tereben und als Rückstand Kohle. Dies sind dieselben  
Producte, welche ein Gemenge von Chlorocamphen mit Chlorotereben  
liefern würde, wofür folglich das Product der Einwirkung des Chlors  
auf Terpentinöl anzusehen ist.

Dieses Gemenge, mit concentrirter Salpetersäure zusammengedestillirt,  
wird äußerst schwierig angegriffen, indem endlich ein farbloses krystalli-  
nisches Product entsteht, das mit Basen gelb gefärbte, in Wasser wenig  
lösliche Verbindungen einzugehen vermag. Als Rückstand bleibt eine  
harzartige, in starker Salpetersäure lösliche Substanz, die durch Wasser  
aus der Lösung gefällt wird.

Als Product der Einwirkung des Broms auf das Terpentinöl erhält  
man eine rauchende Flüssigkeit von dunkelrother Farbe, welche durch

Kohle ein wenig vermindert wird. Entwässert und entsäuert ist sie dickflüssig von 1,975 specif. Gew. und ihrer Zusammensetzung nach, die durch  $C_{20}H_{24}Br_8$  ausgedrückt wird, ist sie isomer mit dem Bromtereben (s. dieses). Sie scheint eine Rotation nach rechts zu besitzen.

Das Jod üfsert auf Terpentinöl eine heftige Einwirkung, welche in geeigneten Verhältnissen einer schwachen Explosion gleichkommt. Dasselbe Verhalten zeigen die übrigen Camphene, und das Jod ist als Unterscheidungsmittel derselben empfohlen worden. Allein andere ätherische Oele, z. B. Lavendelöl, besitzen dieselbe Eigenschaft.

Jod, in einen Ueberschuss von Terpentinöl gebracht, ertheilt demselben eine dunkelgrüne Farbe. Dabei findet scheinbar keine Zersetzung statt, da weder Kohle noch ein Gas abgeschieden werden. Ueberschüssiges Jod, mit Terpentinöl erwärmt, erzeugt neben Jodwasserstoffsäure ein dickflüssiges, schwarzgefärbtes Product, welches mit Jod überdestillirt, durch verdünnte Kalilösung entfärbt, an der Luft aber sehr schnell wieder zersetzt wird. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht worden.

Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss und längere Zeit auf den Terpentinöl einwirkend, scheint dasselbe nicht zu verändern. Das Rotationsvermögen der sich etwas gelb färbenden Flüssigkeit bleibt unvermindert.

Fluorkieselgas scheint ebenso wenig auf Terpentinöl einzuwirken. Die concentrirte Schwefelsäure verändert das Terpentinöl und bildet daraus zwei Camphene der zweiten Ordnung, das Tereben und das Colophen. Die wasserfreie Schwefelsäure scheint auf gleiche Weise einzuwirken.

Die glasige Phosphorsäure scheint, außer der rothen Färbung, welche sie dem Terpentinöl ertheilt, dasselbe weiter nicht zu verändern.

Concentrirte Salpetersäure bewirkt mit Terpentinöl eine heftige Reaction, die bei geeigneten Verhältnissen eine Entzündung veranlasst. Wird eine schwächere Säure mit dem Oel destillirt, so ist Essigsäure unter den Destillationsproducten. Sehr verdünnte Salpetersäure mehre Tage lang mit Terpentinöl erhitzt, verwandelt dieselbe unter Entwicklung von Stickstoffgas, Kohlensäure und Kohlenoxydgas in eine gelbe, harzartige Substanz, die mit Basen salzartige Verbindungen darzustellen scheint und dem Geruche nach Ameisensäure enthält.

Die gasförmige salpetrige Säure verwandelt das Terpentinöl in eine schwarze, brüchige, harzartige Substanz, deren Consistenz die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Während derselben destillirt ein rothes Oel über, welches nach Terpentinöl und bitteren Mandeln riecht.

Die krystallisirte Essigsäure ist in der Kälte ohne alle Einwirkung auf das Terpentinöl. Zusammen erhitzt destilliren beide gleichzeitig und scheiden sich beim Erkalten unverändert von einander. Terpentinöl, Schwefelsäure und geschmolzenes essigsäures Kali zusammen destillirt, geben Essigsäure, schwellige Säure, Tereben und Colophen.

Kohlensäure wirkt in der Kälte nicht auf das Terpentinöl ein. In einer höhern Temperatur, die jedoch noch unter der dunkeln Rothglühhitze liegt, geht aber damit eine Zersetzung vor, indem brenzliche Producte, eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende, dem Aceton ähnliche Flüssigkeit, Kohlenoxyd und Wasser entstehen.

Das Aetzkali verbindet sich nicht mit dem Terpentinöl, allein die-

ses hinterlässt, wenn es über das Alkali destillirt wird, stets einen flockigen, schwärzlichen Rückstand.

Camphene der zweiten Ordnung,

Campherene,

Zusammensetzung: Die Campherene besitzen dieselbe Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte wie die Camphene, aus welchen sie entstanden sind.

$C_{20}H_{32}$	$C_{15}H_{24}$	$C_{10}H_{16}$
Tereben, Colophen.	Cubeben (?), (Ist nicht analysirt worden).	Citren, Hesperiden*), Copaiven.

Darstellung. Die Campherene entstehen durch die chemische Einwirkung mehrerer starker Säuren auf die Camphene. Dabei geschieht es öfter, dass die neu entstandene Modification sich mit der Säure, die ihre Bildung veranlasste, verbindet und mehrere derselben, wie das Citren, Hesperiden und Copaiven, sind nur in ihren Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure bekannt. Dagegen sind das Tereben und das Colophen isolirt dargestellt worden.

Das Tereben wird erhalten, indem man Terpentinöl mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichtes Schwefelsäure unter beständiger Abkühlung des Gefäßes vermischt, wohl umschüttelt und vier und zwanzig Stunden der Ruhe überlässt. Es entsteht eine dunkelrothe, zähe Flüssigkeit, welche von einem schwarzen Bodensatz, der viel überschüssige Säure enthält, abgossen und der Destillation unterworfen wird. Dabei entwickeln sich anfangs einige Gasblasen von schwelliger Säure, worauf die Flüssigkeit sich entfärbt und in ein Gemenge von Tereben und Colophen verwandelt. Das flüchtige Tereben destillirt bei  $210^{\circ}$  bis  $220^{\circ}$  und wird, wenn es noch einiges Rotationsvermögen, von etwas unverändertem Terpentinöl herrührend, zeigt, nochmals über ein wenig Schwefelsäure rectificirt. Verunreinigungen des Terebens mit schwelliger Säure oder Wasser werden durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Kali und Chlorcalcium entfernt. Der Rückstand von der Destillation des Terebens liefert das Colophen.

Das Tereben entsteht ferner in Verbindung mit Salzsäure bei der Darstellung des chlorwasserstoffsauren Camphens (s. unten zweifach chlorwasserstoffsaures Tereben).

Das Colophen wird aus dem Rückstande von der oben beschriebenen Destillation des Terebens durch weiteres Erhitzen desselben über  $220^{\circ}$  erhalten. Wenn das dickflüssige Destillationsproduct gelb gefärbt ist, so rührt dies von einem Gehalt an Schwefel her, der durch Rectification über eine Legirung von Kalium und Antimon entfernt werden muss. Diese Verunreinigung ist sehr beträchtlich, wenn der schwarze Bodensatz, der beim Vermischen von Terpentinöl und Schwefelsäure entsteht, nicht abgeschieden, sondern ebenfalls der Destillation mit unterworfen wird.

\*) Das Camphenen des Pomeranzenöls, weil dieses von einem Baume der Familie der Hesperideen kommt.

Das Colophen wird ferner in großer Menge, jedoch weniger rein erhalten, wenn Colophonium über freiem Feuer etwas rasch destillirt wird.

Die Entstehung des Colophens aus dem Colophonium erklärt sich, wenn man das Colophonium als Camphenoxyd ( $C_{20}H_{32}O_2$ ) betrachtet, durch die folgende Gleichung:  $8 (C_{20}H_{32}O_2) = C_{20} + 7 (C_{20}H_{32}) + 16 (H_2O)$ .

Eigenschaften Die Campherene besitzen sowohl für sich als in ihren Verbindungen kein Rotationsvermögen.

Das Tereben ist farblos und hat einen angenehmen, nicht an Terpentinöl, sondern an Thymian erinnernden Geruch. Sein Siedpunkt und specifisches Gew. stimmen vollkommen mit denen des Terpentinöls überein.

Das Colophen im durchfallenden Lichte betrachtet, ist farblos; im reflectirten Lichte betrachtet, namentlich gegen einen dunkeln Körper gehalten, erscheint es dunkel indigblau. Dieser Dichroismus ist fast allen Verbindungen des Colophens eigen und nur, wenn diese im durchfallenden Lichte eine gelbe Farbe besitzen, geht die blaue Farbe bei reflectirtem Lichte in Grün über. Auch die gelbe Auflösung des reinen Colophoniums in Aether besitzt auf diese Weise eine zweite, sehr rein grüne Farbe.

Das specif. Gew. des Colophens bei  $9^\circ$  ist 0,940 und bei  $25^\circ$  gleich 0,9394. Sein Siedpunkt liegt zwischen  $310^\circ$  und  $315^\circ$ , daher seine Dampfdichte schwierig zu bestimmen ist. Sie wurde gleich 11,13 gefunden.

#### Verbindungen der Campherene.

Das Verhalten derselben gegen Sauerstoff ist nicht untersucht worden.

Mit Wasser bildete das Tereben nach zehnmonatlicher gegenseitiger Berührung kein Hydrat, während in Terpentinöl unter gleichen Umständen Campherhydrat entstanden war.

Mit Chlorwasserstoffsäure bilden die Campherene feste und flüssige Verbindungen.

#### Chlorwasserstoffsäure Campherene.

##### Zusammensetzung:

$C_{20} H_{32} + Cl H$	$C_{10} H_{16} + Cl_2 H_2$
Einfach chlorwasserstoffsaures Tereben.	Chlorwasserstoffsaures Citren. " " Hesperiden. " " Copaiven.
20 At. Kohlenst. 1528,70 78,16	10 At. Kohlenstoff . 764,35 57,97
33 " Wasserst. 205,91 10,53	18 " Wasserstoff . 112,31 8,51
1 " Chlor . . 224,32 11,31	2 " Chlor . . . . 442,65 33,52
1955,93 100,00	1319,31 100,00
$C_{20} H_{32} + Cl_2 H_2$	
Zweifach chlorwasserstoffsaures Tereben.	

**Darstellung und Eigenschaften.** Die festen und die flüssigen chlorwasserstoffsäuren Campherene werden ganz auf dieselbe Weise dargestellt und gereinigt, wie dies bei den analogen Verbindungen der Camphene beschrieben worden ist. Sie besitzen kein Rotationsvermögen.

**Chlorwasserstoffsäures Tereben.** Das Tereben verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Salzsäure.

**Einfach chlorwasserstoffsäures Tereben.** ( $C_{20}H_{32} + ClH$ ) wird erhalten, wenn Chlorgas direct in Tereben geleitet wird. Es ist eine dünnflüssige Flüssigkeit von 0,902 spez. Gew. bei  $20^{\circ}$  und riecht dem Tereben ähnlich, zugleich etwas camphorartig.

**Zweifach chlorwasserstoffsäures Tereben.** ( $C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$ ) ist die bei der Bereitung des chlorwasserstoffsäuren Camphens durch Auspressen der Krystalle erhaltene Flüssigkeit, für welche Soubeiran und Capitaine ein specif. Gew. von 1,017 und ein Rotationsvermögen von  $-19,920$  gefunden haben. Sie enthält indess stets eine beträchtliche Menge des festen chlorwasserstoffsäuren Camphens aufgelöst, die selbst nach der Erkältung auf  $-15^{\circ}$  und nach mehrmaliger Rectification, noch 0,19 ihres Gewichts betragen kann. Dieser Einnengung muss das beobachtete Rotationsvermögen zugeschrieben werden, wenn die Flüssigkeit als eine Verbindung von Tereben mit  $Cl_2H_2$  betrachtet werden soll.

**Chlorwasserstoffsäures Colophen.** Die rohe Flüssigkeit hat eine schön indigblaue Farbe, allein beim Reinigen mit Kreide wird die Verbindung zersetzt.

**Chlorwasserstoffsäures Citren.** Die Salzsäure bildet mit dem Citronöl eine feste und eine flüssige Verbindung, welche beide die oben angegebene Zusammensetzung besitzen. Das feste chlorwasserstoffsäure Citren krystallisirt in silberglänzenden Blättchen und hat einen starken, der Tüberrose ähnlichen Geruch; es schmilzt bei  $43^{\circ}$ , sublimirt bei  $50^{\circ}$  und siedet bei  $160^{\circ}$  unter Zersetzung. Es wird nicht durch salpetersaures Bleioxyd zersetzt, dagegen von salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd schon in der Kälte.

**Chlorwasserstoffsäures Hesperiden.** Das Pomeranzenöl bildet mit Salzsäure ebenfalls eine feste und eine flüssige Verbindung. Die feste Verbindung ist leicht zersetzbar und schmilzt bei  $50^{\circ}$ .

**Chlorwasserstoffsäures Copaiven.** Das Copaivaöl wird durch Chlorwasserstoffgas vollständig in eine feste Verbindung verwandelt, welche in kurzen, rechteckigen, vollkommen durchsichtigen Prismen krystallisirt, bei  $77^{\circ}$  schmilzt, bei  $185^{\circ}$  siedet, während schon früher, bei  $140^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  Zersetzung eintritt. Es ist weniger in Alkohol, dagegen leicht löslich in Aether und wird durch Silber- und Quecksilbersalz zersetzt.

Die Einwirkung des Chlors auf die chlorwasserstoffsäuren Campherene ist nicht untersucht worden. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das chlorwasserstoffsäure Citren ähnlich wie das chlorwasserstoffsäure Camphen. Durch starke Alkalien unter Mitwirkung der Hitze werden sie zersetzt und liefern die Camphene der dritten Ordnung, die Camphilene.

**Bromwasserstoffsäures Tereben.**

Die Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Tereben in zwei

Verhältnissen und bildet damit das einfach bromwasserstoffsäure Tereben ( $C_{20}H_{32} + BrH$ ) und das zweifach bromwasserstoffsäure Tereben ( $C_{20}H_{32} + Br_2H_2$ ).

Das erstere ist flüchtig und wird durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in Tereben erhalten. Es hat kein Rotationsvermögen.

Das zweifach bromwasserstoffsäure Tereben bleibt als flüssiger Theil bei der Darstellung des bromwasserstoffsäuren Camphens, von welchem es nicht vollständig befreit werden kann.

#### Jodwasserstoffsäures Tereben.

Das einfach jodwasserstoffsäure Tereben ( $C_{20}H_{32} + JH$ ) wird durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Tereben dargestellt. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird entsäuert, entwässert, von überflüssigem Jod durch verdünnte Kalilösung befreit und bildet alsdann eine farblose, angenehm camphorartig riechende Flüssigkeit von 1,084 specif. Gew. bei  $21^{\circ}$ , die kein Rotationsvermögen besitzt und an der Luft sich zersetzt, indem sie sich roth färbt.

Das zweifach jodwasserstoffsäure Tereben kann nur mit jodwasserstoffsäurem Camphen (s. d.) erhalten werden, wenn Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl geleitet wird.

Verbindungen des Colophens und der übrigen Campherene mit Brom- und Jodwasserstoffsäure sind nicht dargestellt worden. —

#### Zersetzungen der Campherene.

Das Tereben wird durch Chlor auf analoge Weise zersetzt wie das Terpentinöl. In den dadurch erzeugten Producten ist eine Anzahl der Wasserstoffatome des Terebens durch gleichviel Atome Chlor ersetzt.

**Chlorotereben.** Zusammensetzung:  $C_{20}H_{24}Cl_3$ . Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf Tereben.

Es ist eine dickflüssige farblose Flüssigkeit, von eigenthümlich, camphorartigem Geruche und von 1,360 specif. Gew. bei  $15^{\circ}$ , ohne Rotationsvermögen. Zersetzt sich beim Erwärmen unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure, indem eine Flüssigkeit überdestillirt, die farblos ist, wenn man langsam operirt, im entgegengesetzten Fall aber in jeder Periode der Destillation das Ansehen ändert, indem sie aus dem Rosenfarbhen ins Indigblaue und Braunschwarze übergeht. In der Retorte bleibt reine Kohle. Die Producte der Destillation sind: unzersetztes Chlorotereben, Monochlorotereben und chlorwasserstoffsäures Tereben.

**Monochlorotereben.** Zusammensetzung:  $C_{20}H_{28}Cl_4$ . Flüssiges Zersetzungsproduct bei der Destillation des Chloroterebens von 1,137 specif. Gew. bei  $23^{\circ}$ , wird bei weiterer Destillation in Salzsäure, Kohle und eine Flüssigkeit zersetzt, welche in ihrer Zusammensetzung dem zweifach chlorwasserstoffsäuren Tereben sich nähert.

**Bromotereben.** Zusammensetzung:  $C_{20}H_{24}Br_3$ . Brom bildet mit Tereben, neben Bromwasserstoffsäure, eine dickflüssige, rothe Flüssigkeit von 1,978 specif. Gew. bei  $20^{\circ}$ , die sich in der Wärme analog verhält wie das Chlorotereben.

Die Einwirkung des Jods auf das Tereben ist nicht so einfach wie die des Chlors und Broms. Es treten dabei genau dieselben äußeren

Erscheinungen auf, welche oben bei der Zersetzung des Terpentins durch Jod beschrieben worden sind.

**Chlorocolophen.** Colophen, mit Chlor behandelt, verwandelt sich, ohne Gasentwicklung, in ein dem Colophonium ähnliches Harz, welches in absolutem Alkohol löslich und in kleinen gelben Nadeln krystallisirbar ist. In seiner Zusammensetzung nähert es sich der Formel  $C_{20}H_{32}Cl_4$ , welches die dem Colophonium entsprechende Verbindung wäre, worin der Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Wird dieser Körper in geschmolzenem Zustande weiter mit Chlor behandelt, so erhält man, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, eine gelbe, an Chlor reichere Verbindung, die beim Erhitzen in Kohle, Salzsäure, Colophen und chlorwasserstoffsäures Colophen zu zerfallen scheint.

Die Einwirkung von Brom und Jod auf das Colophen, sowie die der drei Salzbilder auf die übrigen Campherene ist nicht studirt worden.

#### Camphene der dritten Ordnung.

##### Camphilene.

**Zusammensetzung:** Die Camphilene sind isomer mit den Camphenen der ersten und zweiten Ordnung, aus welchen sie entstanden sind.

**Darstellung:** Alle Camphilene werden erhalten, wenn man die Dämpfe der chlorwasserstoffsäuren Camphene oder Campherene so lange durch eine mit Aetzkalk gefüllte, und in einem Oelbad auf  $160^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  erhitzte Glasröhre leitet, bis das ölartige Product frei ist von Salzsäure. Dasselbe wird durch Chlorcalcium getrocknet, nochmals über Aetzkalk destillirt und wenn es gefärbt ist, über Kalium rectificirt.

**Eigenschaften:** Die Camphilene besitzen für sich und in ihren Verbindungen kein Rotationsvermögen.

**Camphilen.** (Syn. Regenerirtes Terpentinsöl. Camphen (D.) Daryl. (Bl. u. S.). Wird durch Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Terpentins erhalten und hat daher die Formel  $C_{20}H_{32}$ . Es ist farblos, riecht aromatisch, dem Terpentinsöl sehr ähnlich, und ist sehr leichtflüchtig. Sein specif. Gew. ist bei  $15^{\circ}$  gleich 0,87. Sein Siedpunkt ist bei  $135^{\circ}$  constant und steigt gegen das Ende der Destillation auf  $145^{\circ}$  bis  $154^{\circ}$ . Dieser Körper zeigt eine so grosse Uebereinstimmung mit dem Terpentinsöl, dass er für die Basis desselben gehalten worden ist. Die geringen Abweichungen, welche ihn von jenem unterscheiden, werden nach der Beobachtung von Dumas aufgehoben, wenn derselbe über Antimonkalium rectificirt wird. Das Camphilen erhält jedoch auf keine Weise wieder das dem Terpentinsöl eigenthümliche Rotationsvermögen und muss daher hinsichtlich seiner Molecularconstitution als wesentlich verschieden betrachtet werden.

**Terebilen.** (Peucyl. Bl. u. S.). Formel  $C_{20}H_{32}$ . Wird durch Zersetzung des zweifach chlorwasserstoffsäuren Terebens, oder auch durch Zersetzung des jodwasserstoffsäuren Terebens durch Kali in der Wärme und nachherige Rectification über Antimonkalium dargestellt. Sein specif. Gew. bei  $20^{\circ}$  ist 0,843. In seinen Eigenschaften stimmt es mit dem Camphilen überein.

**Colophilen.** Das durch Destillation von rohem chlorwasserstoffsäurem Colophen über Baryt erhaltene Colophilen scheint nicht den bei dem Colophen beobachteten Dichroismus zu besitzen.

**Citrilen.** (Citryl. Bl. u. S.). Formel:  $C_{10}H_{16}$ . Durch Zersetzung sowohl des festen als flüssigen chlorwasserstoffsäuren Citrens werden Oele erhalten, welche in Ansehn und Geruch nur wenig von dem Citronöl verschieden sind. Unter einander unterscheiden sie sich nach *Soubeyran* und *Capitaine* dadurch, dass das aus dem festen chlorwasserstoffsäuren Citren erhaltene Citrilen, hinsichtlich seines specif. Gew., Siedpunktes und seiner Dampfdichte fast identisch mit dem Citronöl ist, während das aus dem flüssigen, chlorwasserstoffsäuren Citren dargestellte Citrilen hierin wesentlich abweicht. (S. die Tabelle.)

**Copaivilen.** Dasselbe lässt sich nicht darstellen, indem das chlorwasserstoffsäure Copaiven schon zersetzt wird, noch ehe es ins Sieden geräth.

Hesperidilen, Cubebilen und Juniperilen sind nicht dargestellt worden.

#### Verbindungen der Camphilene.

Verbindungen der Camphilene mit Sauerstoff, sowie Hydrate derselben sind nicht beobachtet worden.

**Chlorwasserstoffsäures Camphilen** (Regenerirter Terpentin-Camphor). Formel:  $C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$ . Das Camphilen verhält sich gegen Salzsäure wie das Terpentinöl, und bildet damit eine feste, krystallisirbare Verbindung, welche mit Ausnahme des Rotationsvermögens, alle Eigenschaften des chlorwasserstoffsäuren Camphens besitzt.

**Chlorwasserstoffsäures Terebilen.** Formel:  $C_{20}H_{32} + Cl_2H_2$ . Das Terebilen verbindet sich mit der Salzsäure, bildet aber damit durchaus keine feste Verbindung.

**Chlorwasserstoffsäures Citrilen.** Formel:  $C_{10}H_{16} + Cl_2H_2$ . Das Citrilen verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie das Citronöl und bildet damit eine feste, krystallisirbare und eine flüssige Verbindung, von gleicher Zusammensetzung.

**Jodwasserstoffsäures Camphilen.** Flüssige, nicht näher untersuchte Verbindung.

Weitere Verbindungen der Camphilene, sowie ihr Verhalten gegen Chlor, Brom, Jod, Säuren und Alkalien sind nicht untersucht worden.

Uebersicht der Camphene, ihrer Verbindungen und Zersetzungsproducte.  
 A. Camphene der ersten Ordnung,  
 Eigentliche Camphene.

	Formel.	Specificches Gewicht,	Siedpunkt.	Beobachtete Dampfdichte	Rotationsvermögen für den gelben Strahl bei einer Dicke von 100 <sup>m</sup> und einer idealen Dichtigkeit von 1.
Terpentinöl, Camphen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	0,860 bei 20°	150°	4,763	— 0,43048
Cubebenöl . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,929	250° bis 260°	—	— 0,40156
Wachholderöl . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,855	155° — 163°	4,83	— 0,03521
Pfefferöl . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> (C)	0,864	167°	4,73	— ?
Citronöl . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,85 bis 0,84	167° — 173°	4,81	+ 0,80484
Pomeranzenöl . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,837 — 0,835	180°	4,69	+ 1,27430
Copaivaiöl . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,898 — 0,881	245°	—	+ 0,34180
Camphenoxyl } Colophonium . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + O <sub>2</sub>	—	—	—	+ 0,28553
} Copaivabalsambarz . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> + O	—	—	—	+ 0,10864
Camphenhydrat, Terpentintilstearopten	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	—	—	—	—
Chlorwasserstoffsäures Camphen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	—
(Syn. Salzsäures Dadyl, künstlicher Campher.)					
Chlorwasserstoffsäures Wachholderöl	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,029	—	—	— 0,02866
"                  " Cubebenöl . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	— 0,57892
Bromwasserstoffsäures Camphen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	— 0,2282
Jodwasserstoffsäures Camphen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + J <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,5097 bei 15°	—	—	— 0,2236?
Chlorocamphen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub>	1,50 bei 8°	—	—	— 0,0000

B. Camphene der zweiten Ordnung,

Camphene.					
Tereben . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	0,864 bei 8°	—	4,763	0,0000
Colophen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	0,939 bei 25°	—	9,526?	0,0000
Citren, Hesperiden, Copaiven . . . . .					
(sind nicht isolirt dargestellt.)					
Einfach chlorwasserstoffsaures Tereben	CHH	0,902 bei 20°	—	—	0,0000
Zweifach " " "	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,017	160°	—	0,0000
Chlorwasserstoffsaures Citren, festes	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0000
fluissiges	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0000
" " " Hesperiden . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0000
" " " Copaiven . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0000
Einfach bromwasserstoffsaures Tereben	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,021 bei 24°	—	—	0,0000
Zweifach " " "	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Br <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,279 bei 21°	—	—	0,0000
Jodwasserstoffsaures Tereben . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + JH	1,084 bei 21°	—	—	0,0000
Monochlorotereben . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub>	1,137 bei 20°	—	—	0,0000
Chlorotereben . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub>	1,360 bei 15°	—	—	0,0000
Bromotereben . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>8</sub>	1,975 bei 20°	—	—	0,0000

C. Camphene der dritten Ordnung,

Camphilene.					
Camphilen (Regenerirtes Terpenin- öl, Camphen, Dadyl.) . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	0,860	145°	4,763	0,0000
Terebilen (Pencyl) . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	0,860	134°	4,763	0,0000
Citrilen aus festen (chlorwasserstoff- aus flüssigem) saurem Citren . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,847	165°	4,73	0,0000
Chlorwasserstoffsaures Camphilen (Regenerirtes Terpenincamphor.)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,880	168° bis 175°	5,08	0,0000
Chlorwasserstoffsaures Terebilen . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0000
" " " Citrilen . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> + Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0000

s.

Camphogen, *camphogene*. — Mit diesem Namen bezeichnete Dumas den Kohlenwasserstoff, den man durch Destillation des Japan-Camphors mit wasserfreier Phosphorsäure erhält. Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 175° siedet; ihr specif. Gew. im flüssigen Zustande ist 0,860 bei 13°, in Dampfgestalt = 4,78 was 4 Vol. Dampf entspricht, wenn man die Formel  $C_{20}H_{28}$  annimmt. Er enthält alsdann die Elemente des Camphors minus 2 Atom Wasser.

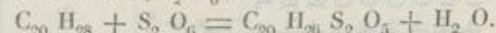
Erwärmt man das Camphogen mit etwas überschüssiger rauchender Schwefelsäure, so erzeugt sich eine neue Säure, welche Delalande Camphogenschwefelsäure (s. d. Art.) genannt hat.

Nach Gerhardt und Cahours findet sich das Camphogen fertig gebildet in dem ätherischen Oel des römischen Kümmels (s. Cuminsäure).

WZ.

Camphogenschwefelsäure, *acide sulfocamphique*. — Von Delalande entdeckt. — Formel der Säure in ihren Salzen:  $C_{20}H_{26}S_2O_5$ .

Entsteht bei Behandlung von Camphogen (durch wiederholte Destillation von Camphor mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten) mit rauchender Schwefelsäure. — Erwärmt man Camphogen mit einem geringen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, so verschwindet das Camphen, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, nach und nach. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd erhält man lösliche Salze, die nach dem Erkalten des etwas concentrirten Filtrats krystallisiren. Die Camphogenschwefelsäure selbst, deren Zusammensetzung nur durch die Analyse des Blei- und Barytsalzes von Delalande ausgemittelt wurde, erhält man durch Zersetzung des camphogenschwefelsauren Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen der filtrirten Auflösung im leeren Raum, als kleine zerfließliche Krystalle. — Bei der Bildung der Camphogenschwefelsäure tritt aus dem Camphogen,  $C_{20}H_{28}$ , 1 Aeq. Wasserstoff an 1 Aeq. Sauerstoff von 2 At. Schwefelsäure,  $S_2O_6$ ; es entsteht Wasser und die neue Säure.



Camphogenschwefelsaures Bleioxyd,  $C_{20}H_{26}S_2O_5$ ,  $PbO + 4 aq.$

## Zusammensetzung. (Delalande):

			Verechnet.	Gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1530,40	34,4	—	34,2
34 „ Wasserstoff	212,16	4,5	—	4,6
2 „ Schwefel	402,32	9,0	—	9,4
9 „ Sauerstoff	900,00	20,7	—	31,8
1 „ Bleioxyd	1395,00	31,4	—	20,0
	4439,88	—100,0	—	100,0

Man erhält es durch Sättigen der vorher etwas verdünnten Auflösung des Camphens in Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd. Die beim Verdampfen des Filtrats erhaltenen Krystalle bilden, nach nochmaliger Krystallisation aus heißem Wasser perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 120° 4 At. Wasser = 10,1 Proc. verlieren.

Camphogenschwefelsaurer Baryt,  $C_{20}H_{26}S_2O_5$ ,  $BaO + 4 aq.$

Zusammensetzung: (Delalande).

20 At.	Kohlenstoff	1530,40	37,20	—	36,0
34 „	Wasserstoff	212,16	5,13	—	5,3
1 „	Baryt	1069,41	26,00	—	26,1
2 „	Schwefel	402,32)			
9 „	Sauerstoff	900,00)	31,67	—	32,6
		4114,29	100,00	—	100,0

Wird auf gleiche Art wie das vorhergehende Salz, in krystallinischen Schuppen erhalten. Besitzt einen anfänglich sehr unangenehm bittern, hintennach süßen, dem Lakritz ähnlichen Geschmack. Die Camphogenschwefelsäure und ihre Salze, sowie das Campholen selbst, sind mit der von Gerhardt und Cahours aus dem römischen Kümmelöl dargestellten Cymenschwefelsäure, ihren Salzen und dem Cymen selbst absolut identisch (s. Cymen). Wl.

**Campholen, campholene.** — Ein von Delalande durch Destillation von Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltener flüssiger Kohlenwasserstoff. Er siedet bei  $135^{\circ}$ , und ist nach der Formel  $C_{18}H_{32}$  zusammengesetzt; das specif. Gew. des Dampfs ist 4,353 (berechnet 4,344). — Bei der Analyse fand Delalande 87,2 — 87,3 Kohlenstoff und 12,9 — 12,7 Wasserstoff. — Das Campholen entsteht aus der Campholsäure, indem sich von der letztern die Elemente von 2 Atom Wasser und 2 At. Kohlenoxyd trennen,  $C_{20}H_{36}O_4 - H_4O_2 - C_2O_2 = C_{18}H_{32}$ . Wl.

**Campholon, campholone.** — Durch trockene Destillation von campholsaurem Kalk erhielt Delalande eine Flüssigkeit, deren Eigenschaften nicht näher angegeben sind, und die ihm bei der Analyse 82,8 Kohlenstoff, 11,6 Wasserstoff und 5,6 Sauerstoff gab. — Die Formel des Campholons,  $C_{19}H_{34}O = C_{20}H_{34}O_3 - CO_2$ , verlangt 82,3 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 5,7 Sauerstoff. Wl.

**Campholsäure, acide campholique.** — Formel:  $C_{20}H_{34}O_3 + aq$ .

Zusammensetzung: (Delalande).

			berechn.	gefund.
20 At.	Kohlenstoff	1530,4	71,02	70,83
36 „	Wasserstoff	225,0	10,40	10,63
4 „	Sauerstoff	400,0	18,58	18,54
1 „	Campholsäure	2155,4	100,00	100,00

Von Delalande entdeckt. Entsteht beim Zusammenkommen von Camphor mit Kalihydrat in höherer Temperatur, indem ersterer von letzterem die Elemente von 2 At. Wasser aufnimmt. Man erhält die Campholsäure, indem man in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre, worin ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Kalk und Kalihydrat auf ungefähr  $300^{\circ}$  —  $400^{\circ}$  erhitzt ist, Camphordämpfe mehrmals hin und herreibt. Die gebildete Säure verbindet sich mit dem Kali, ohne dass bei dem ganzen Process eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Gemenge wird mit kochendem Wasser behandelt; aus dem Filtrat setzt sich, beim Sättigen mit einer Säure, die Campholsäure weiß und krystallinisch ab. Sie lässt sich, nach dem Waschen und Trocknen, ohne Rückstand destilliren, sie schmilzt bei  $80^{\circ}$  und siedet bei  $250^{\circ}$ . In Was-

ser ist sie unlöslich, ertheilt demselben aber doch einen schwachen, aromatischen Geruch; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Campholsäure krystallisirt besonders leicht aus einem Gemenge von Alkohol und Aether, und sieht dann dem Camphor ähnlich. Sie röthet schwach Lackmus und neutralisirt die Basen vollkommen. Das specif. Gew. des Dampfs der Campholsäure ist 5,938 (gefunden wurde 6,058) (Delalande).

Campholsaures Silberoxyd,  $C_{20}H_{31}O_3, AgO$ , erhält man durch Fällen von neutralem campholsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen käsigen Flocken.

Campholsaurer Kalk,  $C_{20}H_{34}O_3, CaO$ , aq, ist ein schneeweisses, krystallinisches, in kaltem Wasser viel leichter lösliches Salz als in heissem. Wl.

Camphor, Camphora, *camphre*. — In dem auf Sumatra und Borneo wachsenden Camphorbaum (*Dryobalanops Camphora*) sowie im Camphorbaum auf Japan (*Persea Camphora*) findet sich krystallinischer Camphor und Camphoröl, gewöhnlich an den Stellen in dem Innern der Bäume, die bei harzreichen mit Harz ausgefüllt sind. Der camphorführende Baum wird in Stücke gespalten und der Camphor heraus genommen; die grössten Mengen gewinnt man durch Destillation des zerschnittenen Holzes mit Wasser. Ganz auf gleiche Weise wird das Camphoröl gewonnen. — Der rohe Camphor wird durch Sublimation gereinigt.

Nach den Untersuchungen von Pelouze ist der Japanische Camphor von dem von Borneo chemisch verschieden.

Camphor von Japan, *camphre du Japon*. — Formel:  $C_{10}H_{16}O = 2$  Vol. Dampf.

Zusammensetzung: (Dumas, Blanchet und Sell).

		in 100 Th.
10 At. Kohlenstoff	, 764,35	. 79,28
16 » Wasserstoff	. 99,83	. 10,36
1 » Sauerstoff	. 100,00	. 10,36
1 • Camphor =		964,18 — 100,00

Der im Handel vorkommende Camphor wird vorzugsweise in Japan aus *Persea (Laurus) Camphora* gewonnen.

Nach Proust enthalten die ätherischen Oele mehrerer Labiaten ebenfalls Camphor, obwohl in geringer Menge, und Dumas überzeugte sich, dass die aus Lavendelöl sich absetzende krystallinische Materie mit dem gewöhnlichen Camphor identisch ist. Nach den Beobachtungen von Gerhardt und Cahours liefern das Baldrianöl, Wurmsamenöl und Rainfarnöl, bei ihrer Behandlung mit Salpetersäure, Camphor.

Der im Handel vorkommende gereinigte Camphor stellt eine weisse, feste, zusammenhängende, etwas zähe, durchscheinende, in kleinen Stücken durchsichtige, häufig krystallinische Masse dar, von starkem eigenthümlichem Geruch; er krystallisirt bei der Sublimation oder aus gesättigten alkoholischen Auflösungen in Octaëdern oder sechsseitigen Octaëdersegmenten; er ist schwer für sich, leicht bei Benetzung mit Alkohol zu Pulver zu zerreiben; sein specif. Gew. ist 0,9857 — 0,996; er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, wobei er ohne Rückstand sublimirt. Das specif. Gew. seines Gases ist 5,317 (Dumas). An der Luft verdampft

er leicht, bei  $+15,5^{\circ}$  ist seine Tension im leeren Raume 4 Millimeter. — Auf Wasser geworfen verdampfen Camphorstücke schneller wie an der Luft, sie kommen in eine ziemlich rasche, rotirende Bewegung, eine Folge der gleichzeitigen Bildung von Wasser- und Camphorgas; angezündet brennt er mit rufsender Flamme.

Der Camphor löst sich in 1000 Th. Wasser, aus der gesättigten Auflösung schlägt Kalilauge Camphor nieder. Unter einem hohen Druck mit Wasser im Sieden erhalten, soll er sich vollständig lösen; 10 Th. Alkohol von 0,806 lösen 12 Th. Camphor bei  $12^{\circ}$ ; die Auflösung wird durch Wasser gefällt; er löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Branntwein (Camphorspiritus), in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff und lässt sich mit Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen. Mit Jod vereinigt er sich zu einer braunen in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung; in Chlorgas wird er flüssig, ohne eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Destillirt man Camphor mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man einen flüssigen Kohlenwasserstoff, das Camphogen (s. d. Art.) (Dumas, Delalande). — Leitet man Camphordampf über ein erhitztes Gemenge von Kali und Kalk, so nimmt er 2 At. Wasser auf, indem das Hydrat einer neuen Säure entsteht, welche Delalande Camphorsäure genannt hat.

Claus beschreibt, als Zersetzungsproducte des Camphors durch Phosphorchlorid 6 Verbindungen, in welchen 1 — 6 Aeq. Wasserstoff des Camphors durch 1 — 6 Aeq. Chlor ersetzt sind. Durch Einwirkung von Jod auf Camphor erhielt er Camphin,  $C_{18}H_{32}$ , Colophen, einen kreosotähnlichen Körper, das Camphokreosot und eine von ihm Camphorosin genannte Verbindung,  $C_{22}H_{24}$ , deren Zusammensetzung indessen sehr der Bestätigung bedarf. In dem Camphin lassen sich durch Chlor ebenfalls 6 Aeq. Wasserstoff abscheiden und ersetzen. (*Bullet. scientif. de St. Petersb., T. LX. 15 — 16.*)

Der Camphor löst sich in concentrirter Schwefelsäure in großer Menge und wird bei Zusatz von Wasser zum großen Theil wieder gefällt. Beim Erwärmen der Auflösung entwickelt sich schwefligsaures Gas und es destillirt ein nach Pfeffermünze und Camphor riechendes leichtflüssiges Oel. Erwärmt man ein Gemenge von Camphor mit dem 10-fachen Gewicht Schwefelsäure im Wasserbade mehre Stunden lang, so erleidet der Camphor eine interessante moleculare Veränderung; es entwickelt sich fast keine schweflige Säure, und auf Zusatz von Wasser zu dem Gemenge scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches absolut die nämliche Zusammensetzung wie der concrete Camphor besitzt (Delalande).

Der Camphor löst sich in Salpetersäurehydrat ohne Veränderung zu einem ölähnlichen Gemisch, aus welchem Wasser Camphor fällt. Beim Sieden mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure, welche sich in Wasser löst; die Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren der Camphorsäure bleibt, ist syrupartig; mit Ammoniak neutralisirt schlägt sie Bleisalze nieder; bei der Destillation geht eine ölartige Flüssigkeit, zuletzt wasserfreie Camphorsäure über (Laurent). Die ersten Krystalle von Camphorsäure, die sich aus der Salpetersäure absetzen, riechen in ihrer heißen, wässrigen Auflösung nach Camphor; sie ändern ihre Zusammensetzung, bei weiterem Kochen mit Salpetersäure, bis zuletzt Camphorsäurehydrat entsteht, was durch Salpetersäure nicht weiter verändert wird. Berzelius bemerkt hierzu, dass der Camphorsäure wahrscheinlicher Weise die Bildung einer intermediären Oxydationsstufe, z. B.  $C_{10}H_{16}O_2$ ,

vorangehe, die man freilich auch aus 1 At. Camphor und 1 At. Camphorsäure zusammengesetzt betrachten könne. Da der Camphor im Allgemeinen die Fähigkeit besitzt, Verbindungen mit Säuren einzugehen, in denen seine Löslichkeit im Wasser zunimmt, so ist wohl letztere Ansicht die wahrscheinlichste. — Der Camphor löst sich in seinem halben Gewicht Eisessig, absorbiert, indem er flüssig wird, 144 Vol. Chlorwasserstoff und lässt sich mit Aetzsublimat zusammenschmelzen zu einem in Alkohol leicht löslichen Gemisch.

Camphor von Borneo, *camphre de Borneo*. — Nach Pelouze liefert der auf der Insel Borneo wachsende Camphorbaum, *Dryobalanops Camphora*, einen festen und einen flüssigen Camphor, die von dem eben beschriebenen abweichen.

Formel des festen Camphors:  $C_{10}H_{18}O$  oder  $C_{20}H_{36}O_2 = 4$  Vol. Dampf.

Zusammensetzung: (Pelouze.)

		in 100 Thln.
10 At. Kohlenstoff . . .	764,35	78,25
18 » Wasserstoff . . .	112,32	11,51
1 » Sauerstoff . . .	100,00	10,24
1 » Borneo-Camphor =	976,67	100,00

Der feste Borneo-Camphor bildet kleine weiße durchsichtige, leicht zerbrechliche Krystalle, von einem Geschmack, der zugleich an den des Pfeffers und des Japanischen Camphors erinnert. Er ist schwerer als Wasser, nur sehr wenig darin löslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Seine Krystallform scheint ein sechsseitiges Prisma mit rhombischer Basis zu seyn. Er schmilzt bei  $195^{\circ}$ , kommt bei  $212^{\circ}$  ins Sieden und destillirt ohne Rückstand über. Bei schwachem Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure liefert er einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$  oder auch  $C_{20}H_{32} = 4$  Vol. Dampf.

Der flüssige Borneo-Camphor hat einen eigenthümlichen nicht camphorartigen, dem des Terpentinöls sehr ähnlichen Geruch. Er ist leichter als Wasser und fast unlöslich darin. Er siedet bei  $165^{\circ}$  und hat dieselbe Zusammensetzung wie der Kohlenwasserstoff, den man durch Behandlung des festen Borneo-Camphors mit Phosphorsäure erhält. An der Luft zieht er Sauerstoff an. J. L.

Camphoröl. Formel:  $C_{20}H_{32}O$ .

Zusammensetzung: (Martius, Macfarlane)

		in 100 Th.
20 At. Kohlenstoff . . . . .	1528,74	83,61
32 » Wasserstoff . . . . .	199,64	10,92
1 » Sauerstoff . . . . .	100,00	5,47
1 » Camphoröl . . . . . =	1828,38	100,00

Ueber das Vorkommen des Camphoröls s. Camphor.

Das im Handel vorkommende rohe Oel ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, den es beim Verdunsten an der Luft in Krystallen absetzt. Durch oft wiederholte Rectificationen erhält man es wasserklar, dünnflüssig, von stark lichtbrechender Kraft und starkem Geruch zwischen Camphor und Cajeputöl; sein specif. Gew. ist 0,910, sein Siedpunkt höher, als der des Wassers; es hinterläßt beim Verdunsten keine Cam-

phorkrystalle und absorbiert an der Luft Sauerstoffgas. Mit Salpetersäure lange bei gelinder Wärme digerirt, entwickelt sich salpetrige Säure und es geht bei der Destillation krystallisirter Camphor über.

Camphoröl und krystallisirter Camphor unterscheiden sich beide durch 1 At. Sauerstoff, den der letztere mehr enthält. Durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure erhält man Camphorsäure. Das Camphoröl verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer schweren, butterartigen, wachsgelben, neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Alkohol mischbaren, bei der Destillation zersetzbaren Verbindung. Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen, Aether und Alkohol; es löst Phosphor, Jod und Schwefel auf und vereinigt sich mit gepulvertem Copal zu einer festen Gallerte.

J. L.

Camphor, künstlicher s. Camphen.

Camphorsäure-Hydrat, *acide camphorique hydratée*. —

Formel:  $C_{10}H_{14}O_3 + aq$ . Symb.  $\bar{Ca} + aq$ .

Zusammensetzung: (Malaguti, Laurent.)

	in 100 Th. oder:		in 100 Th.	
10 At. Kohlenstoff . . . . .	764,37	60,46	Säure . 1151,72	91,11
16 » Wasserstoff . . . . .	99,83	7,89	Wasser 112,48	8,89
4 » Sauerstoff . . . . .	400,00	31,65		
1 » Camphorsäurehydrat	1264,20	100,00	1264,20	100,00

Entdeckt von Kosegarten; die wasserfreie Säure wurde zuerst dargestellt und untersucht von Malaguti und Laurent. — Die Camphorsäure entsteht durch Behandlung des Camphors mit Salpetersäure.

Uebergießt man in einer Retorte Camphor mit seinem zehnfachen Gewicht concentrirter Salpetersäure, so schmilzt er beim Erwärmen zu einer dunkelgelben, öartigen Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Digestion, unter häufiger Erneuerung der Säure, nach und nach völlig verschwindet. Die Salpetersäure hinterlässt alsdann beim Abdampfen oder Abkühlen krystallisirte Camphorsäure, die man mit Wasser zum Sieden bringt und nach und nach so viel kohlen-saures Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust. Es scheidet sich hierbei meistens eine Portion nicht oxydirten Camphors ab, den man von derselben trennt; man concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, vermischt sie mit überschüssiger Salpetersäure, und lässt erkalten, wo Camphorsäure heraus krystallisirt. Man wäscht die Krystalle mit Wasser ab und reinigt sie völlig durch wiederholte Krystallisationen.

Das Camphorsäurehydrat krystallisirt aus Wasser in kleinen, feinsblättrigen, durchsichtigen farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, von saurem, hintennach bitterem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem leichter löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich, sowie auch in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt beim Erhitzen, bei  $170^{\circ} C.$ , ohne Verlust zu erleiden; bei der trockenen Destillation wird es zersetzt in Wasser und eine krystallinische Substanz, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Camphorsäure besitzt; es bleibt hierbei ein schwacher Rückstand von Kohle. Das Camphorsäurehydrat löst sich in concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure ohne Veränderung.

J. L.

4\*

Camphorsäure, wasserfreie, *acide camphorique anhydre*.  
Formel:  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Zusammensetzung: (Malaguti, Laurent, Walter.)

	in 100 Th.	
10 At. Kohlenstoff . . . . .	764,37	66,36
14 " Wasserstoff . . . . .	87,35	7,58
3 " Sauerstoff . . . . .	300,00	26,06
1 " wasserfreie Camphorsäure	1151,72	100,00

Geschichte s. Camphorsäurehydrat.

Was die Constitution der sogenannten wasserfreien Camphorsäure betrifft, so fehlen alle Untersuchungen darüber. Die Existenz von wasserfreien, organischen Säuren ist höchst unwahrscheinlich und ihre Annahme offenbar daraus entsprungen, dass man die wahre Constitution ihrer Hydrate nicht kennt. Aus dem Verhalten des Brechweinsteins und der Existenz des von Fehling entdeckten bernsteinsäuren Bleioxyds geht offenbar hervor, dass die als wasserfrei betrachtete Weinsäure und Bernsteinsäure noch eine gewisse Quantität durch Basen ersetzbares Wasser enthalten. Auf ähnliche Weise mag es sich mit der sogenannten wasserfreien Camphorsäure verhalten. Alle diese sogenannten wasserfreien Säuren stehen zu ihren Hydraten offenbar in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure; es geht wenigstens aus den Untersuchungen von Malaguti hervor, dass die sogenannte wasserfreie Camphorsäure mit Basen Salze von anderen Eigenschaften bildet.

Man erhält reine wasserfreie Camphorsäure, wenn das feste, butterartige Destillat des Camphorsäurehydrats oder des sauren camphorsauren Aethoxyds mit kaltem Alkohol abgewaschen, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen wird.

Die wasserfreie Camphorsäure bildet farblose glänzende, platte, prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, von 1,194 specif. Gew. bei 20,5°; sie ist nicht sauer, geschmacklos, verursacht beim Verschlucken ein Kratzen im Schlunde wie Benzoësäure, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heissem löslich. Die siedend gesättigte wässrige Lösung setzt den Ueberschuss in kleinen weissen, wasserfreien Krystallen beim Erkalten wieder ab. Mit Wasser zwei Stunden lang gekocht wird sie nicht in Hydrat verwandelt (Malaguti), setzt man das Kochen mehre Stunden lang fort, so löst sie sich zuletzt auf und verwandelt sich in Camphorsäurehydrat (Laurent). In kaltem Alkohol ist sie leichter als in Wasser, in siedendem in grosser Menge löslich. Sie schmilzt bei 217°, sublimirt aber schon bei 130° in schönen weissen Nadeln ohne Rückstand. Beim Pulvern werden die Krystalle sehr elektrisch; in einem Ströme Ammoniakgas destillirt giebt sie eine, nicht weiter untersuchte, gelbliche Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden leicht in Wasser und Alkohol löslichen Masse erstarrt, welche um so mehr einer Untersuchung werth ist, da sie, mit Kali gekocht, kein Ammoniak entwickelt. Dasselbe gilt von ihrer (nicht untersuchten) Verbindung mit Aethoxyd. J. L.

Camphorsäure, wasserfreie; Verbindungen mit Basen.

Die Salze der wasserfreien Camphorsäure unterscheiden sich von denen des Camphorsäurehydrats in ihrer Form und in vielen ihrer Eigenschaften. Eine weingeistige Auflösung von wasserfreier Camphorsäure

fällt z. B. nicht das essigsäure Bleioxyd, sowie dies von dem Hydrate geschieht; Kupfer-, Blei- und Silbersalze werden von dem Ammoniaksalz der wasserfreien Säure ebenfalls nicht gefällt.

Das Ammoniaksalz der wasserfreien Säure erhält man bei der Auflösung der letztern in kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak, und gelindem Abdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt; seine Zusammensetzung wird genau durch die Formel  $C_{10}H_{14}O_3 + AdH_4O$  ausgedrückt (Malaguti). Diese Verbindung ist schmelzbar bei  $100^\circ$ , leicht löslich in Wasser, bei Zusatz von Mineralsäuren wird kein Camphorsäurehydrat daraus gefällt, sondern eine terpeninähnliche, saure Masse, welche bald erhärtet und sich leicht in Alkohol löst.

Das Kalisalz der wasserfreien Säure besitzt alle chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen camphorsauren Kalis, allein es krystallisirt in breiten, perlmutterartigen Flittern, während das letztere in feinen zarten, zu Gruppen vereinigten Nadeln anschießt.

Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Kupferoxyd, welche man durch Fällung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält, ist nach der Formel:  $C_{10}H_{14}O_3, CuO$  zusammengesetzt (Malaguti).

J. L.

Camphorsäure, wasserfreie; Verhalten zu rauchender Schwefelsäure.

Walter beobachtete, dass feingepulverte, wasserfreie Camphorsäure sich in rauchender Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer farblosen, zuweilen strohgelben Flüssigkeit löst. Wird diese gesättigte Auflösung im Wasserbade erwärmt, so stellt sich eine heftige Entwicklung von reinem Kohlenoxydgas ein; wenn die Entwicklung dieses Gases völlig aufhört, so lässt sich die saure Flüssigkeit mit Wasser ohne Trübung mischen; vor diesem Zeitpunkte scheidet sich, beim Zusatz von Wasser, Camphorsäure aus. Nach Walter entsteht hierbei eine eigenthümliche Säure, welche die Elemente von gleichen Atomen wasserfreier Schwefelsäure und Camphorsäure, minus 1 At. Kohlenoxyd enthält, eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt; es trennt sich nach seiner Voraussetzung 1 At. Kohlenstoff von der Camphorsäure, der sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxydgas verbindet. Diese Entwicklung erklärt das Freiwerden von schwefliger Säure nicht, welche sich bei der ersten Auflösung bildet.

Die bis zur beendigten Gasentwicklung erhitzte Auflösung der Camphorsäure in rauchender Schwefelsäure ist braun oder blaugrün gefärbt; mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bleibt das Barytsalz der ebenerwähnten neuen Säure in Auflösung; wird aus dieser Flüssigkeit der Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure vorsichtig gefällt, so hat man eine saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle giebt; sie wird übrigens beim Abdampfen in der Wärme oder in der Leere zersetzt und freie Schwefelsäure gebildet, von der man nicht weiß, wo sie herkommt.

Die Zusammensetzung der Säure in den Salzen wird von Walter durch die Formel:  $C_9H_{14}O_3SO_2$  ausgedrückt; hiermit stimmt weder die Analyse des Kali- noch des Kalk-Salzes überein. Das Barytsalz gab bald 11—19—20—27—28 Proc. Kohlenstoff (berechnet 28,01 Proc.) das Bleisalz 22,1—23,5 (berechnet 23,9), das Kalisalz 31,31 Proc. (berechnet 33,3

Proc.) Kohlenstoff, das Kalksalz 34,6 (anstatt 37,5) Proc. Kohlenstoff. Die Quantität der in allen diesen verschiedenen Salzen durch die Analyse erhaltenen Basen stimmte genau mit der berechneten Menge. Die Salze sind nicht krystallisirbar, in Wasser löslich, die Auflösung des Baryt- und Bleisalzes reagirt sauer; beide werden beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelsäure frei wird. Es ist wahrscheinlich, dass man durch die Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsaure eine beständigere und hauptsächlich reinere Verbindung erhält.

Wydler und Keller erhielten beim Erhitzen des Barytsalzes mit kohlensaurem Kali und Salpeter eine Salzmasse, die nach dem Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit Salpetersäure einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt hinterließ. Enthielt das Barytsalz 1 Aeq. Baryt und 1 Aeq. Schwefel, so ist es klar, dass die salpetersaure Auflösung weder Baryt noch Schwefelsäure enthalten durfte. Sie gab aber, auf Zusatz eines Barytsalzes, einen neuen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, was beweist, dass das Salz mehr als 1 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Baryt enthielt.

J. L.

Camphorsaure Salze, *Camphorates*. — Die in Wasser löslichen camphorsauren Salze geben bei Zusatz von Säuren im concentrirten Zustande einen weissen krystallinischen Niederschlag von Camphorsäurehydrat. — Camphorsaures Kali und -Natron sind äußerst löslich, schwierig krystallisirbar. Camphorsaurer Baryt, -Strontian, -Bittererde, -Manganoxydul sind leicht löslich krystallisirbar. Die meisten übrigen Metallsalze geben mit camphorsauren Alkalien schwerlösliche Niederschläge.

Camphorsaures Ammoniak,  $\bar{C}a, AdH_4O$  (Malaguti), erhält man durch gelindes Erwärmen von Camphorsäurehydrat in trockenem Ammoniakgas. Es ist leicht löslich in Wasser, geschmack- und geruchlos; die wässrige Auflösung reagirt schwach sauer.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Camphorsäurehydrat mit doppelt kohlensaurem Ammoniak und dampft gelinde ab, so erhält man kleine, sehr weisse, in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen, von saurer Reaction und Geschmack; es ist nach der Formel:  $3 \bar{C}a, \frac{2AdH_4O}{H_2O} + 9 aq.$  zusammengesetzt und verliert, in einem trockenen Luftstrom bei  $100^\circ$ , 9 At. = 19 Proc. Wasser. (Malaguti.)

Camphorsaures Aethyloxyd, saures, (Camphorweinsäure)  $2 \bar{C}a, \frac{Ae O}{H_2 O}$  (Malaguti). Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 Theile Camphorsäurehydrat, 20 Theile Alkohol und 5 Theile Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis die Hälfte der Masse überdestillirt ist; man gießt alsdann Wasser auf den Rückstand in der Retorte, wo sich die Verbindung in Gestalt einer ölartigen, syrupdicken Flüssigkeit niederschlägt. Sie kann durch Auflösung in einer schwachen Kalilauge, in der sie löslich ist, und Zusatz von Salzsäure, wodurch sie gefällt wird, Waschen mit Wasser und Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäurehydrat rein erhalten werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das saure camphorsaure Aethyloxyd durchscheinend, farblos, von Syrupconsistenz; sein specif. Gew. ist 1,095 bis 20,5°, es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und bitteren, unangenehmen, nicht sauren Geschmack; es röthet nach

längerer Zeit Lackmus, ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch Kochen mit Wasser wird es in Camphorsäurehydrat und Camphoräther zersetzt. Es verliert bei 130° nichts von seinem Gewichte, geräth bei 196° ins Sieden, wobei es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zersetzt wird. Es destilliren Alkohol und brennbare Gase und ein flüchtiger, weißer, krystallinischer Körper von der Consistenz der Spießglanzbutter über, welcher in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten Krystalle von sogenannter wasserfreier Camphorsäure giebt, während eine Mutterlauge bleibt, die neutrales camphorsaures Aethyloxyd enthält.

Das saure camphorsaure Aethyloxyd bildet mit Alkalien und Metalloxyden eine Reihe von Doppelverbindungen, in denen das Atom Wasser, welches es enthält, durch ein Aequivalent Metalloxyd ersetzt wird. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die übrigen können in Gestalt von schwerlöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Camphorsaures Aethyloxyd-Kupferoxyd, welches man durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst camphorsaurem Aethyloxyd-Ammoniak erhält, ist ein anderthalbbasisches Salz mit 4 At. Wasser (i).

Camphorsaures Aethyloxyd-Silberoxyd,  $2 \overline{\text{Ca}} \begin{matrix} \text{Ae O} \\ \text{Ag O} \end{matrix}$  (Malaguti), ist wasserfrei; es stellt einen weißen gallertartigen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag dar.

Camphorsaures Aethyloxyd, neutrales,  $\overline{\text{Ca}}, \text{Ae O}$  (Malaguti). Das in heißem Alkohol gelöste Destillat des sauren camphorsauren Aethyloxyds setzt beim Erkalten, wie oben erwähnt, Krystalle von wasserfreier Camphorsäure ab; werden die alkoholhaltigen Mutterlauge weiter verdampft und, wenn sie keine Krystalle mehr geben, mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein schwerer, ölartiger Körper nieder; dies ist neutrales, camphorsaures Aethyloxyd. Zu seiner völligen Reinigung von anhängender Säure muss es mit einer schwachen Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet und einer Rectification unterworfen werden.

Reines camphorsaures Aethyloxyd ist flüssig, ölartig, von etwas dunkler Farbe und höchst unangenehmem, bitterem Geschmack; sein Geruch ist eigenthümlich, in Dampfgestalt unerträglich ekelhaft; sein specif. Gew. bei 16° ist 1,029; es siedet bei 285 — 287°, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird; es ist schwer entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Brom, Jod und Ammoniakgas, die sich in Camphoräther reichlich lösen, scheinen keine zersetzende Wirkung auszuüben. Mit Chlor behandelt entsteht Chlorcamphoräther (Malaguti).

Camphorsaures Silberoxyd,  $\overline{\text{Ca}}, \text{AgO}$ , (Malaguti). Weißer, im Wasser unlöslicher Niederschlag. J. L.

Camphorweinsäure s. saures camphorsaures Aethyloxyd  
Art. camphorsaure Salze.

Camphoryl nannte Laurent ein Product der Zersetzung des camphorsauren Kalks in höherer Temperatur. Das neben Wasser übergehende ölige Destillat ist nach der Rectification, wobei nur die bei 170 — 180° übergehenden Antheile genommen werden, farblos, in Alkohol

und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Bei der Analyse erhielt L. 80,0 Kohlenstoff, 9,7 Wasserstoff und 10,3 Sauerstoff, worauf er die Formel  $C_{10}H_{14}O$  berechnete (*Ann. de Chim. et de Phys. Juill. 1837. p. 324*).

Wl.

Camphron, *Camphrone*. Formel:  $C_{30}H_{42}O$ .

Zusammensetzung (Fremy):

		in 100 Th.
30 At. Kohlenstoff . . . . .	2293,05 . . . . .	86,36
42 „ Wasserstoff . . . . .	262,07 . . . . .	9,87
1 „ Sauerstoff . . . . .	100,00 . . . . .	3,77
	<hr/>	
	2655,12 . . . . .	100,00

Treibt man die Dämpfe von Camphor über gebrannten Kalk, welcher zur schwachen Rothglühhitze erwärmt wird, so erhält man unter anderen Producten eine schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Rectification von einem constanten Siedpunkt erhalten wird; sie ist in diesem Zustande farblos, leicht flüchtig, siedet bei  $75^{\circ}$ , von starkem, von dem des Camphors verschiedenen Geruch (Fremy). Bei der Analyse erhielt Fremy 85,9 Kohlenstoff, 10,24 Wasserstoff und 3,86 Sauerstoff, worauf er die Formel  $C_{30}H_{44}O$  berechnet, welche mehr Wasserstoff als die Analyse giebt (10,3 Proc.). — Wahrscheinlich ist diese Flüssigkeit identisch mit dem ölartigen Product, welches man durch Destillation des Camphors mit 6 Th. Thon, oder beim Durchtreiben des Camphors durch eine glühende Porzellanröhre erhält. Wird Camphor über Aetzkalk bei einer der Weisglühhitze nahen Temperatur geleitet, so erhält man Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff und als bemerkenswerthestes Product eine große Menge farbloses und reines Naphtalin. Das Naphtalin enthält auf die nämliche Menge Kohlenstoff halb soviel Wasserstoff, wie der Camphor. Vier At. Camphor,  $C_{40}H_{64}O_4$ , enthalten die Elemente von 1 At. Naphtalin,  $C_{20}H_{16}$ , 8 At. ölbildendem Gas,  $C_8H_{16}$ , 8 At. Sumpfgas  $C_8H_{22}$  und 4 At. Kohlenoxyd  $C_4O_4$  (Fremy).

J. L.

Canerinit ist ein zuerst von G. Rose beschriebenes Mineral vom Ilmengebirge bei Miask, derb, von rosenrother Farbe, spaltbar nach den Flächen des regulären sechsseitigen Prismas; specif. Gew. = 2,453. Vor dem Löthrobre schmilzt er zu einem weissen blasigen Glase. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung ist der Canerinit dadurch merkwürdig, dass er eine Verbindung eines Silicats, von Nephelin nämlich, mit einem Carbonat, Kalkspath, darstellt, denn nach G. Rose wird seine Zusammensetzung durch  $(2 NaO \cdot SiO_3) + 2 (Al_2O_3 \cdot SiO_3) + CaO \cdot CO_2$  bezeichnet.

R.

Candis. Candiszucker nennt man, in Gegensatz zu Melis, einen Zucker, welchen man, anstatt zu einer krystallinischen Masse oder Broden gestehen zu lassen und durch Decken zu reinigen, unmittelbar aus dem Syrup in großen aneinander hängenden wohlausgebildeten Krystallen darstellt.

Syrupe, welche weniger reich an krystallisirbarem Zucker sind, also noch mehr Schleimzucker enthalten, eignen sich am besten zur Anfertigung von Candiszucker, insofern das Anschleifen der Krystalle alsdann langsam von Statten geht und dieselben Zeit finden, sich gehörig auszubilden. Gefärbter Candis ist daher ungleich leichter darzustellen, als die feineren farblosen Sorten, welche in der Regel kleinere Krystalle

liefern. Das Material der erstern Sorte sind Rohzucker mittlerer Qualität, welche zuvor geklärt und filtrirt werden, wie die Art. »Zucker« und »Zuckerraffinerie« lehren; zu den feinsten Sorten wendet man dagegen gedeckten Hutzucker an, welchen man geradezu auflöst. In beiden Fällen hängt das Gelingen der Operation von der richtigen Concentration ab, welche man den Syrupen durch Eindampfen ertheilt. Gefärbte braune Syrupe zu ordinärem Candis werden so lange eingekocht, bis aus einer gezogenen Probe, durch starkes Blasen auf die Oberfläche, sich einzelne abgesonderte Blasen losreißen und in die Luft erheben. Farblose Syrupe concentrirt man nicht ganz so weit. Die eingedickten Syrupe vertheilt man nun in mehre kleinere Krystallisationsgefäße aus blankem Kupfer, denen man eine conische Gestalt giebt, um das Ablösen des angeschossenen Zuckers zu erleichtern. In die Wände sind feine Oeffnungen gebohrt, um die Fäden durchzuziehen, welche man in den Gefäßen mehrmals querdurch spannt. Von Auisen aufgeklebte Papierstreifen verhindern den Syrup, aus diesen Oeffnungen auszusickern. Nachdem man die Kupfergefäße so vorbereitet und gefüllt hat, so überläßt man dieselben, auf Breitergerüsten aufgestellt, in einer Trockentube, worin übrigens kein Luftwechsel stattfinden darf, der Krystallisation und sucht die Temperatur des Lokals möglichst gleichförmig auf 35° bis 40° zu erhalten. Plötzliche Abkühlung, Bewegung oder Erschütterung müssen vermieden werden. —

Nach Verlauf von 5 bis 6 Tagen ist die Operation gewöhnlich beendet. Die Krystalle sitzen an der ganzen innern Oberfläche, an den eingespannten Fäden und bilden endlich eine Kruste an der Oberfläche der Flüssigkeit. Den größten Theil des eingeschlossenen Syrupus läßt man unmittelbar durch theilweises Einstoßen der Kruste und Neigung des Gefäßes ablaufen. Sobald nichts mehr abtropft, löst man die Brode aus dem Gefäße dadurch, dass man diese einige Augenblicke in siedendes Wasser taucht und den Rand nicht heftig, aber kurz aufstößt; aus den aufrecht auf Balken oder Lattengerüsten aufgereihten Broden tropft der Rest des Syrupus aus. Um den Krystallen die Klebrigkeit zu benehmen, spült man das Anhängende mit wenig Wasser ab, um sie in dem warmen Lokale völlig abtrocknen zu lassen; sie sind alsdann für den Handel fertig.

Die gefärbten ordinären Sorten unterscheiden sich von Melis hauptsächlich dadurch, dass sie nicht gedeckt sind, folglich in dem Umfange der großen Krystalle Schleimzucker einschließen. Daher seine Anwendung bei leichten Irritationen des Schlundes und der Brust im gewöhnlichen Leben.

K.

Candit. Syn. von Spinell.

Caneelstein. Syn. von Granat.

Canellin nennen Petroz und Robinet eine von ihnen aus dem weißen Zimmet (*Canella alba*) erhaltene, in Nadeln krystallisirte Substanz. Sie schmeckt süßlich, ist nicht gährungsfähig, leicht in Wasser und Weingeist, kaum in absolutem Alkohol löslich. (*Journ. de pharm. T. VIII. S. 197.*)

Wl.

Cannelkohle (*Candle-coal*, Kännelkohle, Licht- oder Leuchtkohle) wird in England eine der vier Hauptkohlsorten genannt, welche nach Thomson außerdem noch unterschieden werden in: Caking-, Splint- und Cherry-Kohle. Die Cannelkohle, besonders die von New-

castle, ist eine der vorzüglichsten Steinkohlen. Ihre Farbe ist satt schwarz, glänzend, der Bruch grobmuschlig. Sie ist nicht sehr spröde, sondern lässt sich zersägen und zu allerlei Geräthen und Gegenständen des Luxus verarbeiten, da sie auch Politur annimmt. Sie brennt mit großer, weißer Flamme, woher ihr Name (vergleiche Steinkohle und Brennstoffe). S.

Cantharidin, Cantharidencamphor. — Von Robiquet in den Canthariden (*Lytta ruficollis*, auch *Gigas* und *vittata*) entdeckt. Formel:  $C_{10}H_{12}O_4$  (?).

Zusammensetzung: (Regnault.)

10 At. Kohlenstoff	764,35	. .	61,68
12 » Wasserstoff	74,87	. .	6,04
4 » Sauerstoff	400,00	. .	32,28
	1249,22		100,00

Zur Darstellung des Cantharidins zieht man die Insecten mit Wasser aus, verdampft zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heißem Alkohol. Diese Lösung wird ebenfalls verdampft und mit Aether extrahirt, der beim freiwilligen Verdampfen das Cantharidin in glimmerartigen Blättchen niederfallen lässt, welche man durch Waschen mit kaltem Alkohol von einer noch anhängenden gelben Materie befreit. Es ist unlöslich in Wasser, in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber davon gelöst. Es ist leicht in heißem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es leicht auf. Von Essig und Salzsäure wird es nicht gelöst. Beim Erhitzen schmilzt es, bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig (L. Gmelin). Dieser Substanz verdanken die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung.

Wl.

Canton's Phosphor nannte man einen der Hauptmasse nach aus Schwefelcalcium bestehenden Leuchtstein. Nach der ursprünglichen Vorschrift von Canton wird ein Gemenge von 3 Th. gesiebten, calcinirten Austerschalen und 1 Th. Schwefelblumen einem einstündigen heftigen Feuer ausgesetzt. Nach Grotthuss erhält man einen leuchtendern Phosphor, wenn man die gebrannten Austerschalen im ganzen Zustande mit Schwefel schichtet und mäsig glüht. Ihres Bittererdegehalts wegen werden die Austerschalen dem reinen Kalk zur Bereitung eines guten Canton'schen Phosphors vorgezogen. Nach Dessaigne glüht man garadezu Gyps mit etwas Mehl. — S. auch den Art. Leuchtsteine.

Wl.

Canirammin, der für das Alkaloid Brucin vorgeschlagene Name, da man fand, dass die falsche Angusturarinde, worin dasselbe entdeckt wurde, nicht die Rinde der *Brucea ferruginea* (woher der Name Brucin), sondern der *Strychnos nux vomica* ist. Diesen aus den lateinischen Wörtern *canis* (Hund) und *ira* (Wuth) gebildeten Namen erhielt das Alkaloid wegen der ihm zugeschriebenen Wirksamkeit gegen die Hundswuth. Die Benennung Brucin ist demselben jedoch in den bedeutendsten, neueren Werken geblieben. (S. Brucin.) S.

Caniraminsalze s. Brucinsalze.

Caoutschen. Destillationsproduct aus dem Caoutschuk.

Formel:  $CH_2$ .

Zusammensetzung: (Bouchardat.)	In 100 Theilen.	
	Berechnet.	Gefunden.
1 At. Kohlenstoff . . . 76,440 . . .	85,96 . . .	85,41 . . .
2 At. Wasserstoff . . . 12,479 . . .	14,04 . . .	14,59 . . .
	88,919	100,00

Bouchardat erhielt das Caoutschen, indem er zerschnittenes Flaschencautschuk für sich der Destillation unterwarf und die Producte in mehreren erkälteten Vorlagen auffing. Die erste Flasche enthielt eine reichliche Menge von Caoutschuköl; in zwei weiteren Vorlagen, die mit einer Kältemischung aus Schnee und salzsaurem Kalk umgeben waren, fand er eine geringe Menge (1 Unze von 1 Pfd. Caoutschuk) einer flüchtigen, gelblichen Flüssigkeit, welche nach seiner Beobachtung ein Gemenge von Eupion, flüssigem Doppelkohlenwasserstoff und Caoutschen ist. Wenn das Destillat einige Tage in der Kälte steht, so scheidet sich aus demselben das Eupion als helle, durchsichtige Flüssigkeit aus, welche obenauf schwimmt. Man nimmt dieselbe ab und erwärmt den Rückstand vorsichtig in einem Destillirapparate auf  $+ 10^{\circ}$ . Der flüssige Doppelkohlenwasserstoff geht zuerst über und später folgt, zwischen  $+ 10 - 18^{\circ}$ , eine Flüssigkeit, welche, allein gesammelt, in der Kältemischung in Gestalt von feinen, weissen, ineinander verflochtenen Nadeln erstarrt, die man von anhängender Flüssigkeit durch Pressen zwischen Fließpapier befreit. Dieser feste Körper ist das Caoutschen, welches noch leichter erhalten werden kann durch rasches Verdampfen des obigen Gemenges, indem die Kälte, welche durch das Verflüchtigen des Doppelkohlenwasserstoffs entsteht, das Caoutschen zum Erstarren bringt, worauf man es schnell zwischen kaltem Fließpapier presst.

Das gepresste Caoutschen stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar, von 0,65 specif. Gew. bei  $- 2^{\circ}$ . Bei  $- 10^{\circ}$  schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die bei  $+ 14,5^{\circ}$  und 0,752<sup>mm</sup> Druck kocht. Das Caoutschen ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether. Wässrige Alkalien äusseren keine Wirkung auf dasselbe; concentrirte Schwefelsäure verhält sich damit, wie gegen den flüssigen Doppelkohlenwasserstoff.

S.

*Caoutschin.* Himly legte diesen Namen einem Körper bei, welchen er aus dem Caoutschuköl abschied. Seine Zusammensetzung entspricht nach Himly der Formel:  $C_5H_8$ , welches die des Dadyls und der übrigen sauerstofffreien ätherischen Oele ist.

Zur Darstellung des Caoutschins nimmt man bei der Rectification des rohen Caoutschuköls nur das bei  $140^{\circ} - 280^{\circ}$  Uebergehende und schüttelt es mit wässriger Schwefelsäure, so lange sich diese noch färbt. Das Oel wird alsdann mit Wasser und Aetzkali gewaschen; es hat jetzt einen eigenthümlich ätherischen Geruch und wird mit Wasser rasch destillirt. Das durch Chlorcalcium von allem Wasser befreite Destillat wird wiederholten Destillationen unterworfen und nur die Producte zwischen  $160^{\circ}$  und  $170^{\circ}$  aufgesammelt. Man hat jetzt Caoutschin, gemengt mit einem noch flüchtigern Körper, welchen man durch Erhitzen in einer Retorte entfernt. Sobald die Flüssigkeit  $166^{\circ}$  erreicht hat, destillirt man rascher und fängt nur die zwischen  $168^{\circ}$  und  $171^{\circ}$  übergende Flüssigkeit auf. Diese Operation wird mehrmal wiederholt. Das erhaltene Oel wird nun in einem erkälteten Gefäße mit trockenem salzsauren Gas

bis zur Uebersättigung behandelt und die nach einigen Tagen aus dem salzsauren Oele sich abscheidende, braune, harzartige Materie entfernt. Das Oel wird in absolutem Alkohol gelöst, mit wässrigem Weingeist wieder daraus geschieden, sodann mit Wasser und endlich mit Chlorcalcium behandelt. Das so gereinigte, salzsaure Caoutschin wird zerlegt, indem es zweimal über ätzenden Kalk oder Baryt vorsichtig destillirt wird, worauf man das Oel, nach dem Trocknen durch Chlorcalcium, noch einigemal über Kalium rectificirt.

Das Caoutschin ist wasserhell, ölarzig, von Geruch fast wie Pomeranzenöl und von eigenthümlich brennend-gewürzhaftem Geschmack. Bei  $+ 16^{\circ}$  ist sein specif. Gew. 0,8423; das specif. Gew. seines Dampfes 4,461. Der Siedpunkt des Caoutschins ist constant bei  $171,5^{\circ}$ . Es ist in absolutem Alkohol, ätherischen und fetten Oelen und in Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen löslich.

S.

**Caoutschuk.** (Federharz, elastisches Harz; *Gummi elasticum*, *Resina elastica*; *Gomme élastique*; *Elastic gum*, *India rubber*.)

Zusammensetzung (Faraday):	In 100 Theilen.	
	Berechnet.	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff . . . . .	305,75 . . . . .	87,5 — 87,2
7 At. Wasserstoff . . . . .	43,67 . . . . .	12,5 — 12,8
	349,42 —	100,0 — 100,0

Das Caoutschuk ist ein eigenthümlicher, unmittelbarer Pflanzenstoff. Wie das Gummi, die Stärke und die Harze kommt das Caoutschuk in vielen Pflanzen verschiedener Familien vor und zwar in dem Milchsafte derselben. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es verschiedene Modificationen desselben giebt. Die Pflanzen, welche es in größter Menge und namentlich den technischen Zwecken liefern, sind: *Siphonia elastica*, *S. Cahuchu* (heißt auch *Hevea Caoutchouc*, *H. Guianensis*, *Jatropha elastica*) in Südamerika, *Gujana*; sodann *Urceola elastica*, auf Sumatra, Java; ferner *Ficus elastica*, *indica*, *religiosa* in Ostindien und *Artocarpus incisa*, *integrifolia* in Westindien. Außerdem werden noch erwähnt: *Castilleja elastica*, *Cecropia peltata*, *Hippomane biglandulosa* u. a. m.

Man führt endlich das Caoutschuk als einen Bestandtheil des Milchsaftes der Papaveraceen, der Euphorbiaceen, des Lattichs, des Löwenzahns und anderer Pflanzen mit an. Nach den Beobachtungen von Nees v. Esenbeck u. Clamor Marquart ist das Caoutschuk nur in dem Saft des Stammes der *Ficus elastica* enthalten. Im Saft der Blätter und Zweige fanden sie statt dessen ein Klebharz (*Viscin*), welches sie als eine Modification des Caoutschuks betrachten, in welches dieselbe später verwandelt werde. Sie vermuthen, dass dieses *Viscin* der Stoff sey, der in den Milchsaften unserer einheimischen Pflanzen unter dem Namen des Caoutschuk gewöhnlich angeführt wird. Der das Caoutschuk liefernde Milchsaft ist in den sogenannten Lebenssaftgefäßen (*Vasculis laticis*) der Pflanzen enthalten.

Das Caoutschuk wurde zu Anfange des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt. Die erste wissenschaftliche Abhandlung darüber ist von la Condamine und 1751 gedruckt erschienen. Das Caoutschuk ist nachher der Gegenstand vieler Untersuchungen geworden, unter welchen

als die neueste und bedeutendste die von Faraday angeführt werden muss.

Der Handel liefert das Caoutschuk in dreierlei Form: als flüssigen Saft, als Flaschencautschuk und in Gestalt von Tafeln als sogenannten Gummispeck.

Der Caoutschuksaft kommt von Amerika in Flaschen von Kupfer oder in Caoutschukflaschen. Er überzieht sich in denselben mit einer dünnen Haut von erstarrtem Caoutschuk. Der Saft selbst ist dicklich, blassgelb, dem Rahme ähnlich. Er riecht säuerlich, faulig. Nach der Analyse von Faraday besteht derselbe in 100 Thln aus: 31,70 Caoutschuk; 1,9 Pflanzeneiweiß und Spuren von Wachs; 7,13 eines eigenen, bitteren stickstoffhaltigen Stoffes, der in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe sich löst, und von salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird; 2,9 einer in Wasser und in Alkohol unlöslichen Substanz; und 56,37 Wasser, mit einer geringen Menge freier Säure, die Bleisalze fällt und Eisensalze grün färbt, ohne Fällung. Das specif. Gew. des Saftes ist 1,01174. Beim Erhitzen und durch Zusatz von Alkohol gerinnt derselbe augenblicklich, weil das Eiweiß coagulirt wird, welches das Caoutschuk als Emulsion suspendirt erhält. In dem frischen Saft schwimmt das Caoutschuk in der Form von mikroskopisch kleinen Kügelchen umher. Wird der von Faraday untersuchte Saft in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, so verhärtet er bald und liefert ein zähes elastisches Caoutschuk von brauner Farbe, das 45 Proc. vom Gewichte des Saftes beträgt. Ueberlässt man den Saft für sich der Ruhe, so scheiden sich die emulsiven Bestandtheile desselben in Form eines Rahms oben ab, während die unten befindliche Flüssigkeit braun und klar wird. Mit Wasser lässt er sich in jedem Verhältnisse vermischen, indem er dabei keine weitere Veränderung erleidet, als dass er mehr verdünnt wird.

Das Caoutschuk, welches in Form von größeren und kleineren Flaschen zu uns kommt, wird auf die Weise zubereitet, dass man den ausgeflossenen Saft auf Formen von trockenem Thon streicht, ihn über rauchendem Flammenfeuer, woher die schwarze Farbe, trocknen lässt, wieder überstreicht, trocknet und damit fortfährt, bis der Ueberzug die erforderliche Dicke erhalten hat, worauf man die innere Form zerschlägt, oder durch Aufweichen in Wasser entfernt. Dieses Caoutschuk enthält mit Abrechnung des Wassers dieselben Bestandtheile, wie der Saft, wenn auch nicht stets in gleichem Verhältnisse. Es ist verunreinigt durch den Rufs, der ihm seine schwarze Farbe ertheilt und manche Stoffe, die beim Gerinnen eingeschlossen werden. Sein specif. Gew. ist 0,9335, mithin größer, als das des reinen Caoutschuks.

Das sogenannte Speckgummi kommt in 2 bis 3 Zoll dicken Tafeln vor, welche außen rau und braunschwarz, innerlich porös, undurchsichtig, weiß, dem Käse sehr ähnlich sind, und von dem nicht vollständig ausgetrockneten Eiweiß beim Zerschneiden einen fauligen Geruch verbreiten. Dasselbe wird wahrscheinlich so bereitet, dass man den Milchsaft in kleine flache Gruben leitet, welche sich am Fusse des Stammes befinden, und hier eintrocknen lässt.

Zur Darstellung des reinen Caoutschuks bediente sich Faraday des Saftes. Derselbe wird mit seinem vierfachen Volumen Wassers vermischt und nach 24 Stunden, wenn das Caoutschuk als Rahm sich auf der Oberfläche gesammelt hat, die darunter stehende Flüssigkeit fast ganz abgezapt. Man wiederholt diese Operation, so lange als das Wasser noch

etwas aufnimmt. Da in reinem Wasser das fein zertheilte Caoutschuk leichter suspendirt bleibt, so kann man zur Erleichterung der Abscheidung demselben etwas Kochsalz oder Salzsäure zusetzen, welche man zuletzt durch reines Wasser hinwegnimmt. Nach Vollendung des Auswaschens erhält man das Caoutschuk rein. Es ist nur noch von Wasser durchdrungen und darin so fein zertheilt, dass es beim Umrühren damit sogleich eine Milch bildet, aus der es nur langsam sich wieder abklärt. Es ist in diesem Zustande milchweifs. Man entfernt das Wasser durch Verdunstung oder durch Einsaugen mittelst Fließpapier oder eines Ziegelsteins. So wie das Caoutschuk anfängt Zusammenhang zu bekommen, lässt sich ein großer Theil des Wassers durch Pressen aus demselben entfernen. Es bildet bald eine weisse, undurchsichtige, elastische Haut, welche nach vollständigem Austrocknen wie Hausenblasengelée, durchsichtig und farblos wird. Man kann nach diesen Erscheinungen annehmen, dass die in dem Milchsaft der Pflanzen schwimmenden Kügelchen von Caoutschuk durch ihr Benetztseyn mit Wasser verhindert sind, aneinander zu kleben, und dass dieses stattfindet, sobald jenes entfernt wird.

Die Eigenschaften des reinen Caoutschuks sind folgende: es ist durchsichtig, farblos, in dickeren Lagen gelblich. Es behält mehre Monate lang die Eigenschaft an Gegenständen zu kleben, und frische Schnittflächen desselben haften, wenn sie, ohne berührt zu seyn, zusammengedrückt werden, sogleich wieder mit der ursprünglichen Kraft aneinander. Das Caoutschuk ist vollkommen elastisch und nimmt nach dem Ausziehen wieder sein vorheriges Volum ein. Beim Ausziehen wird es unklar, perlfarben und faserig, erhält aber beim Zusammenziehen seine ersten Eigenschaften wieder. Es ist Nichtleiter der Elektrizität. Sein specif. Gew. ist 0,925 und kann durch Zusammenpressen nicht bleibend erhöht werden. In der Kälte wird es hart, schwierig biegsam, jedoch nicht spröde. Die Wärme verleiht ihm seine vollkommne Dehnbarkeit wieder, und einmal durch dieselbe erweicht, verliert es seine Biegsamkeit nicht plötzlich, wenn es heftig erkaltet wird. Nach neueren Angaben lässt sich das eingetrocknete Caoutschuk durch längere Digestion in Ammoniak wieder in den emulsiven Zustand zurückführen.

Gegen Auflösungsmitel ist das Verhalten des reinen und des ordinären Caoutschuks gleich. In Wasser ist das Caoutschuk unlöslich; wird es damit gekocht, so quillt es auf und ist den Lösungsmitteln zugänglicher. Das schwarze Caoutschuk wird dabei an den Kanten durchscheinend. In Alkohol ist das Caoutschuk ebenfalls ganz unlöslich. In Aether, den man durch mehrmaliges Schütteln gänzlich von Alkohol befreit hat, ist das Caoutschuk löslich. Die Menge des von Aether wirklich gelösten Caoutschuks ist äußerst gering (2 Drachmen auf 16 Unzen). Das meiste ist in dem Aether nur aufgequollen, und derselbe wird mit Hinterlassung des Caoutschuks eingesaugt, wenn man die Auflösung auf einen Ziegelstein streicht. Es wird angegeben, dass durch den Zusatz einer geringen Menge von Schwefelsäure zum Aether dessen Fähigkeit, das Caoutschuk aufzulösen, bedeutend vermehrt werde.

Die Auflösung des reinen Caoutschuks ist ungefärbt, die des schwarzen hinterlässt den Rufs und andere Verunreinigungen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Caoutschuk mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück und behält dabei für längere Zeit eine haftende Oberfläche. Die ätherische Auflösung wird durch Alkohol gefällt. Dem Aether

ganz analog verhalten sich gegen das Caoutschuk die meisten ätherischen Oele. Es schwillt darin auf das 50 bis 60fache seines Volumens auf, während nur ein geringer Theil sich wirklich löst. Dies ist der Fall bei dem Steinöl, Theeröl, Steinkohlentheeröl, sodann bei rectificirtem Terpentinöl, Rosmarinöl, Lavendel-, Cajeput-, Sassafras-Oel und dem Oel des Copaivabalsams. Das aus jungen Fichtensprossen mit Wasser destillirte Oel soll ein besseres Lösungsmittel als das Terpentinöl seyn. Diese sämtlichen Oele hinterlassen das Caoutschuk mit schmieriger, nur schwer austrocknender Oberfläche. Doch gelingt es, mittelst erhitzter Wasserdämpfe die Lösungsmittel zu entfernen, allein das Caoutschuk hat dann oft seine wesentlichste Eigenschaft verloren, es ist spröde, brüchig geworden und zu technischen Zwecken völlig unbrauchbar. Den verharzenden ätherischen Oelen, namentlich dem Terpentinöl, gereicht dabei der geringste Gehalt an Harz zu großem Nachtheil, indem dies die Auflösung erschwert und das Austrocknen unmöglich macht. Die Anwendung frisch destillirter Oele, namentlich wenn die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure geschehen ist, soll diese Nachteile beträchtlich vermindern. Nach *Lüdersdorff* erhält man ein verbessertes Lösungsmittel des Caoutschuks, wenn man in frisch rectificirtem Terpentinöl 3 Proc Schwefel in der Hitze auflöst. Von dem klaren, gelben, Schwefel haltenden Oele werden je nach dem Zwecke auf 1 Thl. Caoutschuk 2, 5 bis 10 Theile angewendet. Dasselbe soll nach dem Eintrocknen das Caoutschuk weder klebrig noch spröde hinterlassen. Am meisten ist als Auflösungsmittel des Caoutschuks das aus der Destillation desselben gewonnene Caoutschuköl gerühmt und auch technisch im Großen angewendet worden.

In den oben nicht erwähnten ätherischen Oelen, und in fetten Oelen löst sich das Caoutschuk, nach vorherigem Aufquellen, unter Verlust seiner Eigenschaften auf. Ueberhaupt nicht löslich ist es nach *Achard* in Nelken-, Zimmt-, Lein- und Mohn-Oel, so wie in brenzlichem Thieröl (Dippelsöl). 20 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen 1 Thl. Caoutschuk zu einer milchigen Flüssigkeit auf. Nach dem Austrocknen bleibt das Caoutschuk durchsichtig und elastisch zurück (*Lampadius*).

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Caoutschuk gegen ätzendes Ammoniak. Das Verfahren, es mittelst desselben in emulsionartigen Zustand zu versetzen, besteht nach einem von *Sumers* in London darauf genommenen Patente darin, dass fein zerschnittenes Caoutschuk mit concentrirtem Ammoniak übergossen und 4 Monate lang in einem verschlossenen Gefäße damit digerirt wird. Der alsdann aufgelöste Theil wird abgessen, das Ammoniak durch Verflüchtigung entfernt, worauf das Caoutschuk in emulsionartigem Zustande sich ausscheidet und zwar in so feiner Vertheilung, dass es ähnlich wie in dem frischen Saft des Caoutschuks eine Art Milch oder Rahm bildet und ganz auf gleiche Weise, wie jener zu Ueberzügen und Instrumenten verwendbar seyn soll.

Von verdünnten Säuren wird das Caoutschuk nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe nur langsam, ohne Bildung von Gerbstoff, auf; in der Hitze entwickelt sich schwellige Säure, und das Caoutschuk wird in eine terpentinartige Masse verwandelt. Von rauchender Salpetersäure wird es rasch unter Entwicklung von Stickoxydgas angegriffen und aufgelöst. Die aus dieser Auflösung durch Wasser niedergeschlagenen gelben Flocken lösen sich in Alkohol, Säuren und Alka-

lien, aber nicht in ätherischen Oelen. In der concentrirten Aetzkalilösung zeigt sich das Caoutschuk selbst beim Kochen unlöslich.

An der Luft ist das Caoutschuk unveränderlich. Es wird auch von den meisten Gasen wenig oder gar nicht angegriffen, wie z. B. von Chlorgas, schwelligsaurem, salzsaurem Gas, Ammoniakgas, Kieselfluorwasserstoffgas. Dagegen wird es von salpetrigsaurem Gas ziemlich schnell zerstört.

In der Hitze wird das Caoutschuk erweicht. Es schmilzt bei  $+120^{\circ}$  und kann alsdann, ohne zersetzt zu werden, noch eine bedeutend höhere Temperatur ertragen. Es bleibt nach dem Erkalten flüssig, schmierig und trocknet nur in ganz dünner Schicht nach Jahresfrist wieder. Es ist in Alkohol und kaustischen Alkalien kaum merklich löslich. Beim stärkeren Erhitzen beginnt das Caoutschuk einen starken, nicht unangenehm riechenden, höchst entzündlichen Dampf auszustoßen. Bei reinem Caoutschuk bilden sich während der Destillation neben den brennbaren Gasen weder Kohlensäure noch Ammoniak, während das ordinäre Caoutschuk, wegen der darin enthaltenen Verunreinigungen, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser liefert. Das Hauptproduct der Destillation ist das brenzliche Caoutschuköl (Caoutschukin, s. diesen Art.). Ueber das Caoutschuk und seine Zersetzungsproducte vergleiche man: *De Caoutschuk ejusque destillationis siccae productis et ex his de Caoutschino, novo corpore ex hydr. et carb. comp. disserit. Fr. C. Himly. Götting. 1835. u. Annal. d. Pharm. Bd. 27. S. 40.*

Die technische Anwendung des Caoutschuks ist mannigfaltig und bedingt durch die angeführten, ausgezeichneten Eigenschaften desselben, seine Dehnbarkeit, Undurchdringlichkeit und Unveränderlichkeit in Berührung mit den meisten Agentien. Der Caoutschuksaft wird zur Verfertigung verschiedener, wasserdichter Geräthe, wie Ueherschuhe, Stiefel, zu biegsamen Schläuchen und Röhren angewendet. Zu letzterem Zwecke wird er, mit Wasser verdünnt, auf Formen von Gyps gestrichen, welche das Wasser schnell einsaugen. Er dient ferner zur Darstellung der etwa eine Linie dicken, sehr biegsamen Caoutschukplatten, welche in dem Handel unter dem Namen von Resina elastica tabulata vorkommen. Dieselben eignen sich zum Verbinden von Gefäßen, namentlich aber zur Anfertigung der biegsamen Caoutschukröhren, welche als elastische Verbindungsglieder chemischer Apparate von unschätzbarem Werthe sind. Man verfertigt sich diese kleinen Caoutschukröhren, indem man ein Stück der Platte von erforderlicher Größe nimmt, es über eine Glasröhre, von deren Weite man die Caoutschukröhre wünscht, so zusammenlegt, dass beide Längsränder der Platte flach aufeinander liegen, worauf man mit einer glatten und scharfen Scheere die beiden Ränder auf einmal abschneidet. Die frischen Schnittflächen haften sogleich aneinander; wo dies nicht vollkommen der Fall ist, geschieht es bei leichtem Andrücken, man zieht die Röhre einigemal etwas in die Länge und die Vereinigung ist vollkommen. Es ist schon bei dem Artikel »organische Analyse« erwähnt worden, welche wichtige Dienste gerade zu diesen Zwecken die Caoutschukröhren leisten. Die Caoutschukflaschen lassen sich, wenn sie in Aether gelegt und aufgeweicht werden, mit bedeutender Vergrößerung ihres Volumens aufblasen. Man versieht zu diesem Zwecke den aufzublasenden Beutel mit einem Sperrhahn, und bläst langsam und allmählig, wodurch es gelungen ist, aus einer wallnussgroßen Flasche einen Ballon von 10 bis 15 Zoll Durchmesser darzustellen. Man muss dabei etwas Lykopo-

dium oder feine Stärke in den Ballon bringen, damit dessen innere Wände nicht aneinander kleben. Man benutzt diese aufgeblasenen Flaschen als Gasbehälter, oder zerschnitten als Caoutschukplatten. Die bedeutendste Anwendung des Caoutschuks ist jedoch die zur Darstellung wasserdichter, elastischer Zeuge, zu welchem Ende Caoutschuksaft oder eine dicke Auflösung des Caoutschuks zwischen zwei Stoffe gebracht wird, welche man durch Walzen vereinigt und austrocknet. Wie schwierig die Darstellung einer Caoutschuklösung ist, welche eintrocknet und die erforderlichen Eigenschaften beibehält, ist oben zu sehen, wo von dessen Lösungsmitteln die Rede ist. Die besten Lösungsmittel, wie die Theeröle, haben den unangenehmen Geruch, andere, wie das Caoutschuköl, den hohen Preis gegen sich, da das Lösungsmittel unter allen Umständen verloren wird. Man wird zu diesem Ende auf die Anwendung des frischen Saftes zurückkommen, wenn sich nicht die Methode der Auflösung mit Ammoniak im Großen bewährt. Das durch Hitze geschmolzene Caoutschuk ist wenig anwendbar, weil es so lange schmierig bleibt. Doch dient es in manchen Fällen, z. B. bei Destillationen von Säuren, um Fugen luftdicht zu machen, wo die hohe Temperatur und die sauren Dämpfe ein anderes Lutum nicht zulassen. S.

**Caoutschuköl.** (Caoutschukin.) Das Caoutschuköl wird im Großen durch die Destillation des Speckgummis oder des Caoutschuks in Beuteln bereitet, indem diese zerschnitten und in kupfernen oder gusseisernen Retorten erhitzt werden. Die Producte der Destillation werden in geeigneten Dampfverdichtungsapparaten aufgefangen, die wegen der großen Menge des dabei auftretenden höchst entzündlichen Dampfes, in einem besondern, von der Feuerstelle getrennten Raume aufgestellt sind. Man erhält anfangs ein helles, später ein schwarzes Oel, und als Rückstand eine glänzende Koble. Das Caoutschuk liefert 80 — 84 Proc. rohes braungefärbtes Oel von 0,89 — 0,84 specif. Gew. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen, durch zweimalige Rectification (mit Kalkmilch?) gereinigt. Man giebt an, dass die Reinigung des Oels auch durch Schwefelsäure oder Thierkohle geschehe. Trommsdorf erhielt bei der Reinigung durch Destillation nur 16 — 20 Proc. reines Oel.

Das gereinigte Caoutschuköl ist wasserhell, von starkem, nicht unangenehmen Geruch. Es ist flüchtig und seine Dämpfe sind schwer, so dass sie sich aus einem Gefäße in das andere gießen lassen. Sein specif. Gew. ist 0,680. An der Luft verändert sich seine Farbe in gelb, roth, braun. Der Siedpunkt dieses Oels ist bei 34° und steigt nach und nach bis auf 65°, woraus man erkennt, dass es ein Gemenge verschiedener Oele ist. Das Caoutschuköl enthält keinen Sauerstoff, seine Zusammensetzung entspricht der des ölbildenden Gases.

Das Caoutschuköl wird als das beste Lösungsmittel des Caoutschuks (s. dies) empfohlen. Dasselbe löst ferner die Harze, den Mastix, das Dammarharz, den Schellack und geschmolzenen Bernstein zu brauchbaren Firnissen.

Das Caoutschuköl ist der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen geworden. Bouchardat zerlegte es durch die Destillation in einen flüchtigern Theil, der aus Eupion, flüssigem Doppelkohlenwasserstoff und Caoutschuk besteht, und in einen weniger flüchtigen, bei 315° siedenden, welchen er Heveën (von Hevea Guianensis) genannt hat. Himly, der das Caoutschuköl ebenfalls durch Fraktionierung der Destil-

lationsproducte in verschiedene Theile zerlegte, nannte den zwischen  $+33^{\circ}$  —  $44^{\circ}$  übergehenden Theil Faradayin. Derselbe ist nichts anders als das oben beschriebene gereinigte Caoutschuköl. Das bei  $+168^{\circ}$  —  $171^{\circ}$  übergehende Oel nennt er Caoutschin. Es besitzt Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Hevéen, unterscheidet sich jedoch durch seine Zusammensetzung. Vielleicht ist das Caoutschin ein Gemenge des Hévéens mit Caoutschuköl. (Vergl. A. Bouchardat: *Ann. d. Pharm.* Bd. 27. S. 30. u. Himly's beim Art. Caoutschuk citirte Dissertation.)

*S.*  
 Capacität, ein Wort, das in der Chemie in mehrfachem Sinne gebraucht wird und bald durch Geräumigkeit, bald durch Fähigkeit oder Vermöglichkeit übersetzt werden kann. In ersterer Bedeutung gebraucht man es, wenn man von der Capacität eines Gefäßes spricht; man meint damit den Rauminhalt, das innere Volum desselben. Unter Sättigungs-Capacität (Sättigungsvermögen) einer Säure versteht man die Fähigkeit derselben, eine Base zu neutralisiren oder mit derselben ein neutrales, in der Regel auf Pflanzenfarben nicht einwirkendes Salz zu bilden. Als Maafs derselben nimmt Berzelius die Sauerstoffmenge, die in so viel einer Base enthalten ist, als zur Sättigung von 100 Thln. der wasserfreien Säure erfordert wird. So sagt er, das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure sey 19,96, weil 100 wasserfreier Schwefelsäure ein Quantum Alkali, Erde oder Metalloxyd sättigen, worin 19,96 Thle. Sauerstoff enthalten sind. Es ist leicht einzusehen, dass die zum Maafs des Sättigungsvermögens gewählte Zahl abhängt von dem Atomgewicht der Säure und dem Sauerstoffverhältniss zwischen Säure und Base in den Neutralsalzen, einem Verhältniss, wonach man eben, wenn es angeht, das Atomgewicht der Säure zu reguliren pflegt. — Capacität für die Wärme, Wärmecapacität, ist synonym mit specifischer Wärme, worüber schon in dem Artikel Calorimeter einiges gesagt, und in einem eigenen Artikel das Ausführlichere mitgetheilt werden wird. *P.*

Capelle (Sandkapelle). Die Capelle ist ein gusseiserner Kessel, welcher den Retorten und Kolben als Sandbad dient. Die Grösse der Capelle richtet sich nach dem Zwecke. Gewöhnlich ist ihr weitester Durchmesser 12 Zoll und ihre Tiefe 10 Zoll. Sie hat einen etwa zwei Finger breiten, umgeschlagenen Rand, mit welchem sie dem gemauerten Heerde aufsitzt. Der Rand hat einen halbzirkelförmigen Ausschnitt, in welchen, bei Arbeiten mit Retorten, der Hals dieser gelegt wird. Die Capelle enthält die erforderliche Menge fein gesiebten Sandes, denn eingemengte gröbere Steinchen veranlassen leicht einen Bruch der Glasgefäße. Letzteren unterbreitet man beim Einsetzen in die Capelle in der Regel eine 2 bis 3 Finger starke Lage von Sand und füllt damit den Zwischenraum von Retorte und Capelle bis zur Höhe des Inhaltes der ersteren an. In vielen Fällen, besonders bei Destillationen wenig flüchtiger Körper, ist es sehr zweckmäfsig, die Capelle mit einem kesselförmigen Gefäße (Dom) zur bessern Zusammenhaltung der Wärme zu bedecken.

Die Feuerung geschieht unter der Capelle in einem geschlossenen, gemauerten Feuerraum, der mit Zug, Rost und Aschenfall versehen ist. Es ist dazu jedes Brennmaterial anwendbar, doch sind Kohlen vorzuziehen. Man muss beim Feuere unter der Capelle stets darauf Rücksicht

nehmen, dass die derselben einmal ertheilte Temperatur lange anhält und nicht schnell, durch Hinwegnahme des Feuers, wieder herabgestimmt werden kann. Dieser Umstand, dass man nämlich bei Arbeiten mit der Capelle in der Regulirung der Temperatur allzu sehr beschränkt ist, hat ihre Anwendung in den chemischen Laboratorien selten gemacht.

S.

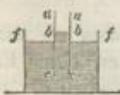
**Caphopicit.** Von Henry für das Rhabarbarbitter (Rhein) vorgeschlagener Name.

**Capillarität.** Wenn ein starrer Körper in eine Flüssigkeit getaucht wird, so bleibt die Oberfläche dieser in der Nähe des Körpers ganz in der Regel nicht horizontal, sondern sie hebt oder senkt sich selbst. Noch mehr ist dies der Fall in dem Zwischenraum, der gebildet wird, wenn man zwei in eine Flüssigkeit getauchte Körper einander nähert, und am vollständigsten ausgebildet tritt die Erscheinung auf innerhalb einer eingetauchten offenen Röhre, da dann ein Theil der Flüssigkeit ringsum von einem festen Körper berührt wird. Das Sinken oder Steigen der Flüssigkeit in der Röhre ist hierbei, unter sonst gleichen Umständen, desto größer, je enger die Röhre. Sehr enge Röhren, deren Durchmesser sich mit dem eines Haares vergleichen lassen, nennt man *Capillarröhren*, *Haarröhrchen*; da nun solche Röhrchen die erwähnte Eigenschaft in ausgezeichnetem Grade zeigen, so hat man diese mit dem Namen *Capillarität* (*Haarröhrigkeit*) belegt, die daraus hervorgehenden Erscheinungen *Capillarphänomene* genannt, und die Ursache derselben *Capillarkraft*, *Haarröhrchenkraft*.

Als erste Ursache der Capillar-Erscheinungen muss man eine von dem festen Körper ausgehende, in unmessbar kleine Ferne auf die Flüssigkeit wirkende Anziehungskraft annehmen, dieselbe, von welcher wir auch die Phänomene der Adhäsion oder des Anhaftens der Flüssigkeiten an starren Körpern ableiten. Die Capillarphänomene bilden demnach nur eine specielle Klasse von den Adhäsionsphänomenen und ihre eigenenthümliche Gestalt verdanken sie einem Zusammenwirken jener Adhäsionskraft mit der gegenseitigen Anziehungskraft (*Cohäsionskraft*) der Flüssigkeitstheilchen und, unter den gewöhnlichen Umständen, auch der Schwere.

Es kann hier begreiflich nicht der Ort seyn, die Theorie der Capillarität vollständig zu entwickeln; sie erfordert einen sehr hohen mathematischen Calcul und ist überdies, trotz des Nachdenkens der ersten Analytiker, noch nicht zur Vollkommenheit gebracht. Wir wollen hier

Fig. 4.



nur von einem der einfachsten Fälle eine annähernd exacte Idee geben. Gesetzt, es stehe eine offene cylindrische Röhre *aacc* in einer Flüssigkeit *ff*, die darin durch Capillarwirkung bis *bb* emporsteige. Dieses Aufsteigen erfolgt erstlich aus der Anziehung der dicht über *bb* liegenden Röhrentheile auf diese Flüssigkeitsoberfläche *bb*, und zweitens aus der ähnlichen Anziehung, welche die dicht über *cc* liegenden Röhrentheile auf die Flüssigkeitsoberfläche *cc* ausüben. Die Anziehung der zwischen *bb* und *cc* liegenden Röhrentheile auf die zwischen diesen beiden Ebenen befindlichen Flüssigkeitstheilchen heben einander auf. Jede der beiden nicht aufgehobenen Anziehungen kann man proportional setzen dem Product aus dem Umfang der Röhre  $2r\pi$  und einer Größe  $\alpha$ , welche die Anzie-

hung der Röhre auf ein zur Einheit angenommenes Stück des Umfangs ausdrückt, also zusammen  $= 2 \cdot 2 r \pi \alpha$ . Diesen Anziehungen entgegen, wirkt nun 1) die Anziehung der dicht unterhalb  $cc$  befindlichen Flüssigkeitstheilchen auf die dicht darüber liegenden, eine Anziehung, die man analog  $= 2 r \pi \alpha'$  setzen kann, und 2) das Gewicht der über  $ff$  gehobenen Flüssigkeitssäule, welches gleich ist dem Product  $r^2 \pi r d g$ , worin  $r^2 \pi$  und  $h$  Querschnitt und Höhe dieser Säule,  $d$  die Dichtigkeit der Flüssigkeit und  $g$  die Intensität der Schwerkraft bezeichnet.

Man hat also:

$$2 r \pi (2 \alpha - \alpha') = r^2 \pi h d g \text{ also } h = \frac{2 \alpha - \alpha'}{d \cdot g} \cdot \frac{2}{r}$$

Hieraus erhellt, dass die Capillarböhe  $h$  umgekehrt proportional ist dem Durchmesser  $r$  der Röhre, und dass sie positiv, Null oder negativ seyn, d. h. eine Hebung (*Ascension*), keine Niveauperänderung oder eine Senkung (*Depression*) eintreten kann, je nachdem von  $2 \alpha - \alpha'$  dasselbe gilt, d. h. je nachdem die doppelte Anziehung der Röhrenwand auf die Flüssigkeit größer, eben so groß oder kleiner ist, als die einfache Anziehung zwischen den Flüssigkeitstheilchen.

Die Versuche von Gay-Lussac haben den ersten Satz bestätigt, wie aus folgender Tafel erhellen wird.

Substanzen.	Dichte.	Temperatur.	Steigen der Flüssigkeiten.			
			Röhrendurchmesser.			
			1 <sup>mm</sup> ,2944	1 <sup>mm</sup> ,9038	10 <sup>mm</sup> ,508	berechnet für 1 <sup>mm</sup> .
Wasser . . .	1,0000	8°, 5 C.	23 <sup>mm</sup> ,1634	15 <sup>mm</sup> ,5861		29 <sup>mm</sup> ,79
Weingeist .	0,8196	8	9,1823	6,4012		12,18
„	0,8595	10	9,301			12,01
„	0,9415	8	9,997			12,91
„	0,8135	16	7,078		0,3835	9,15
Terpentinöl.	0,8695	8	9,8516			12,72

Diese Versuche lehren zugleich, was auch aus zahlreichen Beobachtungen älterer und neuerer Physiker (wie Muschenbroek, Link, Emmett, Frankenheim u. A.) hervorgeht, dass die Capillarwirkung verschieden ist nach der Natur der Flüssigkeit, deren Dichtigkeit und deren Temperatur.

Dagegen weiß man aus anderweitigen Erfahrungen, dass sie unabhängig ist von dem Luftdruck, dem man in älteren Zeiten einen Einfluss zuschrieb, und von der Wanddicke der Röhre, was eben die unmeßbare Kleinheit des Wirkungskreises der Capillarkraft beweist. Auch die Natur der Röhrenwand hat keinen oder keinen merklichen Einfluss auf die Erscheinung, in so fern eine und dieselbe Flüssigkeit in Röhren oder zwischen Platten von verschiedener Substanz meistens um dieselbe Größe gehoben oder gesenkt wird. Indess spielt doch die Beschaffenheit der Oberfläche des festen Körpers dabei eine wichtige Rolle, wie man dies namentlich am Quecksilber zu beobachten Gelegenheit hat, das in Glas-

röhren für gewöhnlich herabgedrückt wird, wenn man es aber eine Zeitlang darin gekocht hat, hängen bleibt, wie Wasser oder eine andere Flüssigkeit, welche das Glas benässt. Diese Erscheinung, welche auch bedingt, dass man zur Erlangung eines sicheren Resultats bei allen Capillaritätsversuchen die Röhren erst mit der Flüssigkeit benässen muss, wenn sie benässbar sind, hat, wenigstens in den meisten Fällen, wahrscheinlich ihren Grund in anhaftender Luft oder Fettigkeit.

Unter den gewöhnlichen Umständen ist die Steig- oder Sinkhöhe der Flüssigkeit in capillaren Räumen eine begrenzte, weil die Schwerkraft entgegen wirkt. Hebt man indess diese Wirkung auf, indem man z. B., wie es neuerlich *Plateau* gethan, Oel mit einem wasserhaltigen Weingeist von gleichem specif. Gew. übergießt, und bis in das Oel eine Röhre steckt, so steigt dieses in derselben, sie mag eng oder weit seyn (0,1 Linie bis 4 Zoll), bis zu oberst, wenn nur die Röhre zuvor inwendig mit Oel benässt worden ist und nicht zum Weingeist herausragt.

Die Capillarphänomene lassen sich am leichtesten in Röhren, besonders in Glasröhren, beobachten und messen, daher man auch diesen Weg in der Regel eingeschlagen hat. Für undurchsichtige, feste Körper muss man seine Zuflucht zu Platten nehmen, die einander parallel durch Schrauben beliebig genähert werden können. Einen solchen Apparat hat früher *Gay-Lussac* und neuerlich *Link* angewandt. Die Capillarwirkung undurchsichtiger Körper, z. B. Metalle, kann man auch untersuchen, indem man in einer Platte aus denselben ein kleines Loch macht und die Kraft misst, welche zum Eintreten der Flüssigkeit in dasselbe erforderlich ist. Das Maass dieser Kraft liefert die Höhe einer Säule aus derselben Flüssigkeit. Einen solchen Apparat hat neuerlich *Oersted* beschrieben.

Die Capillarphänomene äufsern sich in sehr mannigfacher Gestalt in einer großen Zahl von Fällen, wo ihr Einfluss manchmal wichtiger, als man gemeinlich glaubt. Sie bewirken unter anderm, dass Flüssigkeiten in Röhren, die sie benässen, eine concave, und in solchen, die sie nicht benässen, eine convexe Oberfläche annehmen; dass schwimmende Körper, welche die Flüssigkeit herabdücken, einander abzustofsen scheinen, wenn sie genähert werden, und solche, welche die Flüssigkeit heben, umgekehrt einander scheinbar anziehen; dass alle rissigen, porösen oder pulverigen Körper, wenn sie von der Art sind, dass sie von der Flüssigkeit benässt werden, diese bis zu ihrer Oberfläche aufsaugen u. s. w. Die capillare Anziehung, welche pulverförmige Körper auf Flüssigkeiten ausüben, spielt namentlich in der Chemie eine bedeutende Rolle, denn sie ist die Ursache, dass manche Niederschläge erst nach wiederholten Auswaschungen von der letzten Spur der Mutterlauge befreit werden können. Eine ähnliche Anziehung, wie zwischen festen und flüssigen Körpern, findet auch zwischen festen und gasigen Körpern statt, und diese giebt Veranlassung zu der zahlreichen und wichtigen Klasse von Erscheinungen, welche in dem Art. *Absorption* beschrieben wurden.

Besonders interessant und wichtig, aber auch noch lange nicht vollständig genug untersucht sind die Capillarphänomene in den Fällen, wo capillare Räume von zwei verschiedenartigen entweder tropfbaren oder gasigen Flüssigkeiten begrenzt werden. Diese wollen wir unter dem Art. *Diffusion* näher betrachten.

P.

Caprinsäure, *acide caprique*. — Formel der Säure in dem Bleisalz:  $C_{18}H_{28}O_3$

Zusammensetzung: (Chevreul)

		in 100 Th.		Gefunden.
		Berechnet.	Gefunden.	
18 At.	Kohlenstoff . . . .	1375,83	74,35	74,00
28 »	Wasserstoff . . . .	174,71	9,44	9,75
3 »	Sauerstoff . . . .	300,00	16,21	16,25
1 »	wasserfreie Caprins. =	1850,54	100,00	100,00

Von Chevreul in der Kuhbutter entdeckt.

Darstellung s. Buttersäuren, Thl. I. S. 997.

Das Caprinsäurehydrat ist, bei 18° C., in seinen Eigenschaften dem Hydrat der Capronsäure ähnlich. Sein specif. Gew. bei dieser Temperatur ist = 0,9103. Wird es bei 11,5° geschüttelt, so gerinnt es zu einer Masse von feinen Nadeln, welche bei 16,5° ihren Zustand behaupten und bei 18° vollkommen flüssig werden. Die Caprinsäure riecht der Capronsäure ähnlich, mit einem Beigeruch nach Ziegenböcken; sie löst sich in 6 Th. Wasser von 20°, in Alkohol in allen Verhältnissen.

Caprinsäure Salze, *Caprates*. — Sie verhalten sich den capronsäuren ähnlich.

Caprinsäurer Baryt krystallisirt aus kalt gesättigten Auflösungen, an der Luft, in hantkörnigergrößen, rundlichen Krystallen; aus gesättigt heißen Auflösungen in feinen, sehr leichten, fettglänzenden Schuppen, welche in der Leere ihren Glanz behalten. Die Krystalle besitzen einen schwachen Geruch nach Caprinsäure, schmecken schwach alkalisch, bitter, nach Caprinsäure und lösen sich in 200 Thln. Wasser von 20°; die Auflösung reagirt alkalisch und wird an der Luft, durch Bildung von kohlen-säurem Baryt, trübe; in verschlossenen Gefäßen zersetzt sie sich, es schlägt sich kohlen-säurer Baryt nieder und die rückständige Flüssigkeit riecht genau wie Roqueforter Käse. Das Salz enthält 36,08 Proc. Baryt. (Chevreul) J. L.

Capronsäure, *acide caproïque*. — Formel der Säure im Bleisalz:  $C_{12}H_{18}O_3$ . Formel des Capronsäurehydrats  $C_{12}H_{18}O_3 + aq$ .

Zusammensetzung: (Chevreul)

Der wasserfreien Säure:

		in 100 Thln.		
		Berechnet.	Gefunden.	
12 At.	Kohlenstoff . . . .	917,22	68,99	68,33
18 »	Wasserstoff . . . .	112,31	8,45	9,00
3 »	Sauerstoff . . . .	300,00	22,56	22,67
1 »	wasserfreie Säure	1329,53	100,00	100,00

Des Hydrats:

		in 100 Thln.	
12 At.	Kohlenstoff . . . .	917,22	63,61
20 »	Wasserstoff . . . .	124,79	8,65
4 »	Sauerstoff . . . .	400,00	27,74
1 »	Capronsäurehydrat	1442,01	100,00

Von Chevreul in der Kuh- und Ziegenbutter entdeckt.

Ueber ihre Darstellung s. Buttersäuren, Thl. I. S. 997.

Das Capronsäurehydrat stellt eine wasserklare, öartige Flüssigkeit dar, riecht sauer, nach Schweiß, schmeckt beissend, hintennach süßlich nach Aepfeln; ein Tropfen davon, auf die Zunge gebracht, hinterläßt einen weissen Fleck; sein specif. Gew. ist bei 26° = 0,922; bei 9° wird es noch nicht fest, verdampft an der Luft, und besitzt einen höhern Siedpunkt als Wasser; für sich destillirt, wird das Capronsäurehydrat zersetzt; es löst sich bei 7° in 96 Thln. Wasser, ist mischbar mit Alkohol, Aether und Oelen, löslich in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, wiewohl in geringer Menge, entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. — Die Capronsäure ist, wie auch die Caprinsäure in der Butter ohne Zweifel mit Glyceryloxyd verbunden, in der Form von eigenthümlichen Fetten, die man als Capron- und Caprinfett zu unterscheiden hätte.

J. L.

Capronsäure Salze. — Die capronsäuren Salze, *Caproates*, besitzen den Geruch der Säure und werden durch trockne Destillation, unter Rücklassung von Kohle, zersetzt. Das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Strontian- und Baryt-Salz sind in Wasser löslich. —

Capronsaurer Baryt. — Krystallisirt in sechsseitigen perlmutterglänzenden Blättchen; beim Liegen an der Luft werden sie, unter Wasserverlust, undurchsichtig und talkartig. In der Hitze schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Schwärzung. 100 Thle. Wasser von 10,5° lösen 8,02 Thle. capronsäuren Baryt. — Er enthält 42 Proc. Baryt (Chevreul).

J. L.

Capsicin. Scharfer Stoff des spanischen Pfeffers, von *Capsicum annuum*.

Das Capsicin ist von Braconnot aus dem Pericarpium des spanischen Pfeffers dargestellt worden, indem er dasselbe mit Alkohol behandelte, welcher den scharfen Stoff, Wachs, eine stickstoffhaltige Materie und etwas Chlorkalium auszieht. Beim Verdampfen des Alkohols scheidet sich das Wachs ab, worauf der Rückstand noch weiter zur Extractdicke verdampft und mit Aether behandelt wird. Der Aether löst den scharfen Stoff des Pfeffers und hinterläßt ihn beim Verdampfen. Er beträgt 1,9 Proc. der Samenhülsen.

Das Capsicin ist eine gelb- oder rothbraune, weiche Substanz, ähnlich einem Oel oder weichen Harze; es schmeckt anfangs schwach balsamisch, veranlasst jedoch später in der ganzen Mundhöhle ein uneträchtliches, peinliches Brennen, welches Gefühl sehr anhält. Das Capsicin wird beim Erwärmen dünnflüssig und raucht beim stärkern Erwärmen. Dieser Rauch verursacht Husten und Niesen und ein Gran Capsicin ertheilt beim Erhitzen diese Eigenschaft der ganzen Luft eines grossen Zimmers. Das Capsicin erhärtet, wenn es längere Zeit dem Einflusse der Luft oder des Sonnenlichts ausgesetzt wird; von Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas löslich, besonders unter Mitwirkung der übrigen im spanischen Pfeffer enthaltenen Stoffe, daher die brennende Schärfe beim Kauen desselben. Von Alkohol, Aether, Terpentinöl und Aetzkali wird das Capsicin leicht und mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Mit Baryterde bildet es eine unlösliche, scharf schmeckende Verbindung. In Essig ist es etwas auflöslich und der spanische Pfeffer ist häufig angewendet worden, um demselben betrügerischerweise einen scharfen Geschmack zu ertheilen. — Nach Wittig, welcher das Capsicin reiner dargestellt zu haben scheint, ist es pulverig, krystallisirbar,

luftbeständig, unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Er giebt ferner an, dass es mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze bilde, die in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind und aus denen durch Alkalien das Capsicin abgeschieden werde. Diesem Verhalten nach würde es den organischen Basen anzureichen seyn. — Verdient eine nähere Untersuchung.

S.

Caput mortuum (*Caput mortuum vitrioli*; *Colcothar*; Englisch Roth). Ist das unreine Eisenoxyd, welches bei der Bereitung der rauchenden Schwefelsäure durch Destillation des gemeinen Eisenvitriols als Rückstand bleibt. Dasselbe enthält noch etwas Schwefelsäure und die fremden Metalle des käuflichen Vitriols. Es wurde früher unter diesem Namen in der Medicin angewendet und dient jetzt als englisches Roth zu Putz- und Polirpulver.

S.

Caramel. In hoher Temperatur geschmolzener Zucker.

Zusammensetzung (Peligot):

	In 100 Theilen.			
	Berechnet.		Gefunden.	
24 At. Kohlenstoff . . . .	1834,44	47,5	47,5	
36 » Wasserstoff . . . .	224,63	5,9	6,2	
18 » Sauerstoff . . . .	1800,00	46,6	46,3	
	3859,07	100,0	100,0	

Wenn der gewöhnliche, raffinirte Rohrzucker bis auf 180° erhitzt wird, so schmilzt er, ohne verändert zu werden, zu einer klebrigen, ungefärbten Flüssigkeit. Wird die Temperatur höher gesteigert, so bräunt er sich und verliert Wasser; bis auf 210° — 220° erhitzt, und einige Zeit in dieser Temperatur erhalten, bläht sich der Zucker auf, seine Farbe wird immer dunkler braun, es entweichen Wasserdämpfe, welche eine Spur von Essigsäure und eine ölarartige Materie von dem eigenthümlichen Geruche des verbrannten Zuckers enthalten. Es treten dabei durchaus keine gasförmigen Producte auf. Man erhält einen schwarzen, glänzenden Rückstand, der dem Anthracit ähnlich ist und aus Caramel, etwas unzersetztem Zucker und einer bitteren Substanz besteht, die sich dabei zufällig bildet. Diese beiden letzteren lassen sich durch Alkohol entfernen.

Der Caramel ist in Wasser vollkommen löslich; die Lösung ist sepia Braun, geschmacklos, der Gährung nicht fähig. Die Zusammensetzung des Caramels ist die des Zuckers, weniger 4 Atom Wasser. Er spielt die Rolle einer schwachen Säure, indem er reichlich das ammoniakalische, essigsaure Bleioxyd fällt und mit Barytwasser einen braunen, unlöslichen Niederschlag bildet.

Stärkezucker, Harnzucker und Traubenzucker liefern, auch unter denselben Umständen der Hitze ausgesetzt, ein dem Caramel ähnliches Product. Doch schmelzen der Traubenzucker und der Stärkezucker schon bei 100°, indem sie 9 Proc. Wasser abgeben, worauf sie sich bei zunehmender Temperatur bräunen und zersetzen.

Wenn der Caramel noch über 220° erhitzt wird, so zersetzt er sich unter Verlust von Wasser unter Bildung eines unlöslichen Productes, welches von dem Caramel durch Wasser getrennt werden kann.

Die Auflösung des Caramels wird angewendet, um den Weinen

und Confitüren gelbe Farbe zu ertheilen, wozu er, wegen seiner intensiv braunen Farbe und seiner Geschmacklosigkeit, sehr gut sich eignet. Es wird zu diesem Zwecke nicht besonders gereinigt. Auch war früher eine Auflösung von 1 Thl. Caramel in 4 Thln. Wasser unter dem Namen der *Tinctura sacchari* officinell.

S.

*Caranna* (*Gummi s. Resina Carannae*). Ein Harz, welches von *Bursera gummifera*, auch von *Amyris* (*Icica*) *Caranna* abgeleitet wird. Es kommt in Stücken vor, die mit Rohrblättern umwickelt sind, ist außen schwärzlich grau, innen dunkelbraun, glänzend, in dünnen Stücken durchscheinend, spröde, pulverisirbar. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und riecht anfangs nach Ammoniakgummi, später angenehm balsamisch; sein Geschmack ist bitterlich harzig. Im Allgemeinen hat es Aehnlichkeit mit dem Guajakharz und man findet zuweilen Stücke von schwarzgrünlicher Farbe, auch ganz helle, durchsichtige Stücke.

Das Carannaharz wurde früher in der Medicin zum Räuchern gegen Gicht angewendet, auch ein davon destillirtes Oel (*Oleum Carannae*) innerlich gegeben.

S.

*Carapa moluccensis* (Decand.). Indische Pflanze, deren Wurzelrinde verwundet ein weißliches Gummi ausschwitzt; dieselbe ist bitterlich adstringirend und wird nach Rumph gegen Cholera, so wie gegen andere gallige Krankheiten gegeben.

S.

*Carapa*-Oel. Bitteres fettes Oel der Fruchtkerne von *Carapa guianensis*. Wird von den Indianern zum Einreiben des Körpers benutzt, um sich gegen den Stich der Insecten zu schützen.

Das Carapa-Oel wird durch Auspressen in der Sonnenwärme gewonnen. Es wird bei  $+ 4^{\circ}$  fest und schmilzt bei  $+ 10^{\circ}$ . In Weingeist ist es wenig, in Aether leicht löslich. Durch Alkalien wird es verseift. Sein bitterer Geschmack ist ihm nicht wohl zu nehmen. Durch weiteres Auspressen der Früchte in der Hitze liefern dieselben ein Schmalz.

S.

*Carapa*-Rinde. Die Rinde eines in Guiana und Hispaniola einheimischen Baumes (*Carapa guianensis*, Aublet. *Personia Guaireoides*, W. *Xylocarpus Carapa*, Spr.). Dieselbe ist dick, außen grau, runzlich, hier und da mit grünem Moos bedeckt, innen dunkelrothbraun, im Bruch eben, harzig, splittrig, von bitterm, china-artigem Geschmack. Nach Petroz und Robinet verhält sich die Abkochung derselben gegen Reagentien ähnlich dem der grauen China. Sie fanden in dieser Rinde: ein organisches Alkali (?) (*Carapin*), Chinasäure (?), Chinarothe (?), rothen, farbigen Extractivstoff, grünes Fett und ein Kalksalz. Das Carapin ist weiß, perlfarben, schmeckt sehr bitter, schmilzt unter Verbreitung eines widerlichen Geruches; leichtlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch und wird durch Gerbsäure gefällt. Das salzsaure und essigsäure Salz krystallisirt und löst sich in Wasser (*Journ. de Pharm.* 1821 p. 293. 349). — Wird von Mille gegen Wechselfieber angerühmt. Das schönmaserige Holz desselben Baumes wird zu Möbelarbeiten geschätzt.

S.

*Carapin s. Carapa*-Rinde.

Carbamid. Zersetzungsproduct der Chlorkohlensäure durch Ammoniak. Von Regnault entdeckt. Formel;  $\text{CO}, \text{N}_2\text{H}_4$  (Regnault).

## Zusammensetzung:

		in 100 Thln.
1 At. Kohlenstoff	76,43	20,20
1 „ Sauerstoff	100,00	26,43
2 „ Stickstoff	177,04	46,78
4 „ Wasserstoff	24,96	6,59
1 „ Carbamid	378,43	100,00

Das Carbamid ist im reinen Zustande nicht bekannt, sondern nur mit Salmiak gemengt. — Leitet man in einen und denselben Ballon trockne Chlorkohlensäure und Ammoniakgas, so condensiren sich beide zu einem festen, weißen krystallinischen Körper, der, nach Regnault, ein Gemenge von Carbamid und Salmiak ist. Ein At. Chlorkohlensäuregas und 2 Aeq. Ammoniak erzeugen 1 At. Carbamid und 1 Aeq. Salmiak:  $\text{CO}, \text{Cl}_2 + \text{Ad}_2\text{H}_4 = \text{CO}, \text{Ad} + \text{Cl}_2, \text{AdH}_2$ . — Das Carbamid ist löslich in Wasser; die Auflösung wird weder durch Baryt-, noch durch Kalksalze gefällt. Durch Behandlung mit Essigsäure oder anderen organischen Säuren scheint es nicht zersetzt zu werden, wenigstens findet kein Aufbrausen statt. Starke Mineralsäuren verwandeln es, bei Gegenwart von Wasser, in kohlen-saures Ammoniak, welches sein Ammoniak an die Mineralsäure abtritt, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht.

J. L.

Carbobenzid s. Benzon.

Carbyl s. Carbylsulphat.

Carbylschwefelsäure.

## Zusammensetzung: (Magnus.)

4 At. Schwefel	804,660	32,54
4 „ Kohlenstoff	305,740	12,36
10 „ Wasserstoff	62,397	2,52
13 „ Sauerstoff	1300,000	52,58
1 „ Carbylschwefelsäure	2472,797	100,00

Die von Magnus unter dem Namen Aethionsäure (s. Bd. I. S. 143.) beschriebene Verbindung ist ein Gemenge von Aetherunterschweifelsäure mit Carbylschwefelsäure. Wenn dasselbe zum Sieden erhitzt wird, so geht die Carbylschwefelsäure nach und nach in Aetherunterschweifelsäure über. Noch ehe diese Umwandlung ganz vollendet war, sättigte Magnus mit Baryt und erhielt, neben ätherunterschweifelsaurem Baryt, ein neues Barytsalz, welches 44,033 Baryt und 55,967 Säure enthielt. Spätere Versuche zeigten, dass beim Sättigen einer wässrigen Lösung von Carbylsulphat mit Baryt ein Salz von genau derselben Zusammensetzung erhalten wird. Auf die Säure dieses Salzes übertrug Magnus den Namen Aethionsäure. Es ist jedoch passender, dieselbe Carbylschwefelsäure zu nennen, da weder ihre Entstehung aus dem Carbylsulphat, noch ihr Verhalten auf einen nothwendigen Zusammenhang mit Aether hinweist, wie dies durch den Namen Aethionsäure geschieht.

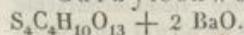
Die Carbylschwefelsäure entsteht beim Auflösen des Carbylsulphats in Wasser und wird in reinem Zustande durch die Zerlegung des carbylschwefelsauren Baryts mittelst Schwefelsäure erhalten. Nach der Entfernung des schwefelsauren Baryts hat man eine stark saure Flüssigkeit,

welche sich, bis zu einem gewissen Punkt, ohne Zerlegung abdampfen lässt.

Die Carbylschwefelsäure enthält die Bestandtheile von 4 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether ( $4 \text{ SO}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ), allein sie selbst und ihre Salze liefern bei Zersetzungen auf keine Weise weder Aether noch Alkohol, so dass als Ausdruck ihrer Zusammensetzung eine andere Gruppierung ihrer Atome erforderlich ist. Aus der Zusammensetzung ihrer Salze könnte man annehmen, dass zwei Atome des in der Carbylschwefelsäure befindlichen Schwefels, mit 6 At. Sauerstoff zu 2 At. Schwefelsäure verbunden, darin enthalten sind, welche ihre Sättigungscapazität unverändert beibehalten haben. Die übrigen Sauerstoff- und Schwefelatome wären alsdann mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu einer Verbindung vereinigt, welche keinen Einfluss auf die Sättigungscapazität der Carbylschwefelsäure äußert. Mit Wasser erhitzt zerlegt sich die Carbylschwefelsäure in Schwefelsäure und in Aetherunterschwefelsäure (Isaethionsäure)  $\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{13} + 3\text{q.} = (\text{S}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_2) + 2 \text{ SO}_3, \text{aq.}$  Auf gleiche Weise zerlegen sich die Auflösungen ihrer Salze in der Hitze in Schwefelsäure und in ein unterschwefelsaures Salz. In trockenem Zustande erhitzt zerlegen sich die carbylschwefelsauren Salze schon bei  $100^\circ$  und bei höherer Temperatur wird Schwefelsäure aus denselben abgeschieden. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt hinterlassen sie einen Rückstand, der mit Salzsäure übergossen schweflige Säure entwickelt, wie unter gleichen Umständen die ätherunterschwefelsauren Salze. Wenn man nicht annehmen will, dass Unterschwefelsäure in den carbylschwefelsauren Salzen enthalten ist, so würde die Gegenwart der schwefligen Säure daher rühren, dass die Carbylschwefelsäure auch beim Glühen mit Kali in Schwefelsäure und in Aetherunterschwefelsäure zerfällt.

S.

Carbylschwefelsaurer Baryt. Zusammensetzung:



1 At. Carbylschwefelsäure . . . . .	2472,797	. 56,37
-------------------------------------	----------	---------

2 » Baryt . . . . .	1913,760	. 43,63
---------------------	----------	---------

1 » carbylschwefelsaurer Baryt =	4386,557	. 100,00
----------------------------------	----------	----------

Zur Darstellung dieses Salzes wird Carbylsulphat unter möglichster Vermeidung von Erhitzung in kleinen Mengen in Wasser gebracht und die entstehende saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Es schlägt sich dabei etwas schwefelsaurer Baryt nieder. Die filtrirte Auflösung enthält carbylschwefelsauren Baryt und stets eine gewisse Menge von ätherunterschwefelsaurem Baryt. Sie wird vorsichtig, bei einer  $100^\circ$  niemals erreichenden Temperatur abgedampft, bis eine Abscheidung von Salz beginnt, und alsdann so lange durch absoluten Alkohol gefällt, bis die Flüssigkeit ein specif. Gew. von 0,9 hat. Bei Zusatz von mehr Alkohol fällt ätherunterschwefelsaurer Baryt mit nieder. Der sehr lockere Niederschlag wird mit Alkohol von 65 Proc. ausgewaschen, wieder aufgelöst und noch mehrmals auf dieselbe Weise durch Alkohol gefällt, um ihn vollkommen von ätherunterschwefelsaurem Baryt zu trennen. Zur Entfernung des von dem porösen Niederschlag hartnäckig zurückgehaltenen Alkohols, muss das Salz wiederholt in Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig bei niedrer Temperatur verdampft werden.

Der carbylschwefelsaure Baryt ist in etwa 100 Thln. Wasser löslich.

Nur die verdünnte Auflösung desselben kann ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Das trockne Salz verliert im luftleeren Raume nichts von seinem Gewichte. Bei 100° zersetzt es sich und in höherer Temperatur entwickelt es Schwefelsäure und eine eigenthümliche, empyreumatische Substanz. Es wird dabei schwarz von ausgeschiedener Kohle, durch die in der Glühhitze ein Theil des zurückbleibenden schwefelsauren Baryts zu Schwefelbarium reducirt wird. Beim Erhitzen des Salzes in einer Glasröhre sublimirt etwas Schwefel.

Carbylschwefelsaures Kali.  $S_4C_4H_{10}O_{13} + 2 KO$ . Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, krystallisirt leicht, ohne Krystallwasser und verhält sich in der Hitze wie der carbylschwefelsaure Baryt.

Carbylschwefelsaures Natron.  $S_4C_4H_{10}O_{13} + 2 NaO + H_2O$ . Die auf analoge Weise wie das Kalisalz erhaltene Verbindung krystallisirt in sehr schönen Krystallen, welche die Bestandtheile von 1 At. Wasser mehr enthalten, als die beiden vorhergehenden Salze.

S.

Carbylsulphat. Formel:  $SO_3 + CH_2$ .

Zusammensetzung: (Magnus.)

1 At. Schwefelsäure . . . . .	501,16	. . . . .	84,93
1 » Kohlenstoff . . . . .	76,44	. . . . .	12,95
2 » Wasserstoff . . . . .	12,47	. . . . .	2,11
	<hr/>		
	590,07	. . . . .	100,00

Magnus erhielt diese Verbindung, indem er wasserfreie Schwefelsäure von absolutem Alkohol absorbiren liess. Mit Carbyl bezeichnet er die darin enthaltene Kohlenwasserstoffverbindung  $CH_2$ . (*Poggend. Ann. B. 47. S. 509*) Regnault erzeugte denselben Körper, indem er ölbildendes Gas mit wasserfreier Schwefelsäure zusammenbrachte. Ohne denselben für sich zu analysiren hielt ihn Regnault, aus seiner Zersetzung schliessend, für eine Verbindung von ölbildendem Gas mit 2 At. Schwefelsäure ( $2 SO_3 + C_4H_8$ ). (*S. Ann. d. Pharm. B. 25. S. 32.*)

Darstellung. Eine mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre wird offen in ein Glasgefäss gestellt, welches feste, wasserfreie Schwefelsäure enthält. Das Gefäss wird mit einem Glasstöpsel verschlossen. Wenn in der Glasröhre nach einiger Zeit keine Krystalle entstanden sind, so bringt man sie in ein neues, wasserfreie Schwefelsäure enthaltendes Gefäss und wiederholt dies, bis Krystalle in dem Alkohol entstehen und sich nicht weiter vermehren. Es findet hierbei keine Entwicklung von schwefliger Säure statt. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit bringt man die stark rauchenden Krystalle auf einer erwärmten Thonplatte rasch unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, bis sie trocken sind. Regnault leitete über wasserfreie Schwefelsäure, die er in einer U förmigen Röhre verdichtet hatte, ölbildendes Gas, welches vorher zur Entfernung von Wasser und Kohlensäure durch Kalilösung und Schwefelsäure passirte. Unter grosser Temperaturerhöhung bildet sich in der Glasröhre ein krystallinisch-strahliger Ueberzug, der noch überschüssige Schwefelsäure enthält, welche durch vorsichtiges Schmelzen der Verbindung entfernt wird.

Eigenschaften. Das Carbylsulphat schmilzt, vorsichtig erwärmt, bei ungefähr 80° ohne zersetzt zu werden und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Mit Wasser, Alkohol und Aether

verbindet es sich unter Erwärmung, ohne dass es aus diesen Auflösungen wieder erhalten werden kann. Die wässrige Auflösung des Carbylsulphats ist eine stark saure Flüssigkeit, welche mit Baryt gesättigt ein lösliches Salz bildet. Wird dessen Auflösung bei gelinder Wärme verdampft, so liefert sie ein Salz, welches eine eigenthümliche Säure, die Carbylschwefelsäure (s. d.) enthält. Beim starken Erhitzen, namentlich beim Kochen der Auflösung wird diese Säure theilweise oder gänzlich zersetzt und man erhält schwefelsauren und ätherunterschwefelsauren Baryt. S.

#### Carbon s. Kohlenstoff.

Cardamomöl (*Oleum Cardamomi*). Aetherisches Oel der verschiedenen Arten von Cardamomen, namentlich der Samen von *Alpinia Cardamomum* (Roscoe), *Amomum repens* L. Dieses Oel ist blass, gewürzhaft, kamphorartig, angenehm nach Cardamomen riechend und von gewürzhaft brennendem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,945. Es ist löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in Essigsäure und in kaustischem Kali. Mit Jod detonnirt es nicht; mit concentrirter Salpetersäure entzündet es sich. Das Cardamomöl beträgt 4,9 Proc. der Samenkerne von *Amomum repens*. S.

Carduibenedictenbitter, Centaurin. Durch Behandeln des alkoholischen Extracts des trockenen Carduibenedictenkrauts mit Aether, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Fällen mit Bleizucker und Bleiessig, Verdampfen des durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Filtrats, Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und nochmalige Behandlung der zur Syrupconsistenz verdampften Auflösung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere den bittern Stoff, die untere Zucker enthält. Beim Verdampfen der ätherischen Auflösung bleibt eine gelbbraune, anhaltend bitterschmeckende Masse, welche schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser ist; die wässrige Auflösung des reinen Bitters wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und liefert bei der trockenen Destillation ammoniakfreie Producte (Morin). Wl.

Carfunkel, ein in früherer Zeit gebräuchlicher Name eines Minerals, jedoch von unbestimmter Bedeutung, meistens wohl den edlen Granat bezeichnend. R.

#### Caries s. Knochenkrankheiten.

Carmin. Rother Farbstoff der Cochenille, *Coccus Cacti* und anderer Arten von Blattläusen, wie *C. llicis*, — *polonicus*, — *Ficus*, — *Laccæ*.

#### Zusammensetzung (?) (Pelletier):

	In 100 Theilen.	
16 At. Kohlenstoff . . . . .	1222,96	49,33
1 " Stickstoff . . . . .	88,52	3,56
26 " Wasserstoff . . . . .	162,23	6,66
10 " Sauerstoff . . . . .	1000,00	40,45
	<hr/>	
	2473,71	100,00

Das Carmin wird erhalten, wenn die Cochenille mehrmals mit Aether im papinianischen Apparat gekocht wird und dann, wenn dieser sich nicht mehr färbt, mit Alkohol von 82 Procent. Wenn beide Aus-

züge vermischt der freiwilligen Verdunstung überlassen werden, so scheidet sich das Carmin in Verbindung mit Fett und einer eigenthümlichen, Coccin genannten, Substanz in rothen Körnchen ab. Man behandelt dieselben mit sehr starkem Alkohol, welcher das Fett und das Carmin löst, und versetzt dann die Auflösung mit anderthalbmal so viel Aether, als sie beträgt, worauf nach einiger Zeit das Carmin herausfällt.

**Eigenschaften des Carmins:** Es bildet purpurrothe, sehr glänzende, an der Luft unveränderliche Körnchen, die bei 50° schmelzen; es ist sehr löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in starkem Alkohol, unlöslich in gewöhnlichem Aether; es wird weder von Gerbstoff, Eiweiß und Gallerte, noch von Säuren gefällt. Verdünnte Säuren verändern seine Farbe in hellroth, gelbroth und gelb; ätzende Alkalien machen dasselbe dunkler, carminroth, violett. Durch Kalkwasser wird es violett niedergeschlagen; Thonerde fällt alles Carmin aus der wässrigen Auflösung mit schön rother Farbe, die beim Erwärmen carmoisin, dann violett wird. Diese Thonerdeverbindung wird merkwürdigerweise roth erhalten, wenn die Auflösung etwas freies Alkali enthielt, während ein Tropfen Säure, oder die Gegenwart eines Thonerdesalzes, die Entstehung der violetten Farbe begünstigen. Zinnoxydul verhält sich wie eine Base, Zinnoxyd wie eine Säure.

Die neutralen Salze der Alkalien verändern die Farbe der Auflösung des Carmins ins Violette; saure Salze, die Salze der alkalischen Erden und die Thonerdesalze in Scharlachroth und Carmoisinroth. Diese sämtlichen Salze erzeugen dabei keinen Niederschlag, mit Ausnahme des Gypses. Eisensalze verursachen eine braune Färbung, Bleisalze eine violette, Bleizucker einen Niederschlag; Kupfersalze färben das Carmin violett, salpetersaures Quecksilberoxyd bildet einen scharlachrothen Niederschlag. Von Chlor, Jod und concentrirten Säuren wird das Carmin zersetzt, ebenso von ätzenden Alkalien, indem bei Gegenwart der Luft eine starke Sauerstoffaufnahme stattfindet.

Der Carmin des Handels ist das beschriebene Carmin in unreinem Zustande. Er verhält sich gegen Agentien auf gleiche Weise, worauf bei seiner Anwendung in der Malerei und Färberei Rücksicht zu nehmen ist. Eine der gewöhnlichsten Methoden, den Carmin darzustellen, ist folgende: die gemahlene Cochenille wird 6 Minuten lang mit Regenwasser in einem Zinngefäße gekocht, dann  $\frac{1}{15}$  ihres Gewichts Alaun zugesetzt, noch einige Minuten gekocht, worauf die Flüssigkeit durch feine Siebe in Porcellangefäße gegossen wird. Der nach einigen Tagen entstandene Niederschlag ist die beste Sorte. Die abgegossenen Flüssigkeiten liefern bei weiterer Ruhe noch eine geringere Sorte. Ein Pfund Cochenille giebt ungefähr 5 — 6 Quentchen der feinsten und 2 — 3 Quentchen der zweiten Sorte.

Der Carmin wird häufig mit Bleiweiß, Zinnober, Stärke verfälscht. Erstere lassen sich durch Schlämmen, letztere durch das Mikroskop leicht entdecken. Solche Beimischungen erhält er jedoch auch, wenn man ihm die Eigenschaft ertheilen will, besser zu decken. Mit Carmin gefärbte Zeuge sind unächt gegen Sonne, Seife und Chlorkalk.

**Carminlack** (Florentiner-, Wiener-, Pariser-Lack). Verbindung der Thonerde mit dem Carmin, welche erhalten wird, wenn man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit der Abkochung der Cochenille vermischt.

**Carminoïd** der Alkanna (*Carminoïd d'Orcanette*) nannte Béral den mit Aether ausgezogenen rothen Farbstoff der Alkannawurzel, welcher von Alkalien in Violett verändert wird und zum Färben von Zuckertäfelchen besonders geeignet ist. S.

**Carneol**, eine Chalcedon-Abänderung, die sich besonders im Orient derb und in Geschieben von röthlicher Farbe findet, und zu Schmucksteinen verarbeitet wird. Nach Gaultier de Claubry wäre das Färbende nicht Eisenoxyd, sondern eine organische Substanz. R.

**Carotin**. Farbstoff der gelben Rübe (*Daucus carota*). Dargestellt von Wackenroder.

Das Carotin wird am zweckmässigsten aus dem frischen, geronnenen Eiweiss dargestellt, welches man durch Erhitzen des ausgepressten Saftes der Rüben erhält. Man behandelt dasselbe mit Aether, welcher sich schön goldgelb färbt und beim Verdunsten ein ebenso gefärbtes Fett hinterlässt. Man behandelt dieses Fett in der Kälte mit Aetzammoniak, welches den größten Theil desselben verseift und auflöst. Der Rückstand ist Carotin, mit anhängendem Fett; er wird in Aether gelöst, und die Lösung mit absolutem Alkohol vermischt, damit sie langsamer verdampft. Bei dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Carotin in kleinen, rubinrothen Krystallen aus, welche im gelb gefärbten Fette zerstreut liegen. Das Fett wird durch nochmaliges Behandeln mit Ammoniak oder durch Löschpapier entfernt, wovon es eingesaugt wird.

Das Carotin bildet kleine, rubinrothe Schuppen, welche unter dem Mikroskop als geschoben vierseitige Tafeln erscheinen; es ist geruchlos und geschmacklos, neutral. Es ist nicht flüchtig und verbrennt vollständig, ohne vorher zu schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser; in absolutem Alkohol und in Aether ist es nur unter Beihülfe von ätherischen oder fetten Oelen und Fetten löslich. Von diesen letzteren wird es sehr leicht aufgelöst. Das Carotin ist, für sich der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt, ziemlich beständig. In Verbindung mit Fetten wird dagegen seine Farbe zerstört, sobald dieselben ranzig werden, weshalb auch nur der frische Saft der Rüben zu seiner Darstellung benutzt werden kann. Von Alkalien und Essigsäure wird das Carotin nicht aufgelöst. S.

**Carragheen**, *Lichen Carragheen*, irländisches Perlmoos, eine getrocknete Alge, *Chondrus crispus*, die an den Küsten des atlantischen Oceans vorkommt, und von den Wellen ans Ufer gespült wird. Sie dient den ärmeren Küstenbewohnern Irlands und Englands als Nahrungsmittel, und kommt seit einigen Jahren im Handel vor, weil sie auch als Arzeneimittel angewendet wird. Sie ist sehr ästig, von gelblichweißser Farbe und hornartiger Beschaffenheit. In Wasser schwillt sie auf, löst sich beim Kochen fast ganz darin, und die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer farblosen, fast geschmacklosen Gallerte.

Nach Herberger's Analyse besteht das Carragheen aus:

In Wasser löslicher gallertartiger Substanz	. 79,1
Schleim	» » » . 9,5
Harz	» » » . 0,7
Chlornatrium	» » » . 1,3
Chlormagnesium	» » » . 0,7
Unlöslichem Skelett	» » » . 8,7

Die gallertartige Substanz erhielt er durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Behandeln des Auszuges mit thierischer Kohle, Verdunsten und Füllen des concentrirten Auszuges mit Alkohol. Sie scheidet sich dann in farblosen durchscheinenden Flocken aus, die beim Trocknen bräunlich werden. Sie ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich in kaltem Wasser zum Theil, in kochendem vollständig auf, und die Lösung bildet nach dem Erkalten eine consistente Gallerte. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösung wird durch Bleiessig gefällt; durch Gerbsäure und Jod wird sie nicht verändert. Der Carrageen-Schleim in der Bleioxydverbindung besitzt nach Mulder (*Ann. d. Chem. u. Ph.* 28. p. 284.) die Zusammensetzung der Pectinsäure. Herberger giebt von der gallertartigen Substanz an, dass sie beim Erhitzen mit Kali Ammoniak entwickele, was ausweist, dass er sie nicht rein erhalten hatte. — Wird die mit kaltem Wasser behandelte Alge mit Wasser gekocht, so löst sich noch mehr von der gelatinösen Substanz darin auf, und zugleich sondern sich gelatinöse Klumpen aus, die das ausmachen, was Herberger Schleim nennt. Dieser Schleim ist schmutzig weiß, ohne Geruch und Geschmack, wird beim Trocknen braun, und giebt beim Erhitzen Ammoniak. In Wasser quillt er auf, ohne sich aufzulösen; auch von Alkohol und Aether wird er nicht aufgelöst. Das Skelett der Alge hinterläßt beim Verbrennen eine Asche, die schwefelsaures Kali, schwefelsauren Kalk und phosphorsauren Kalk enthält. Sarphati will auch einen Jodgehalt gefunden haben.

Schn.

Carthamin. Der rothe Farbstoff des aus den Blumenblättern von *Carthamus tinctorius* bestehenden Safflors.

Der Safflor enthält neben diesem rothen Farbstoff ein gelbes Extract, welches, mit letzterem vermischt, dessen Schönheit beeinträchtigt und deshalb entfernt werden muss. Dies geschieht, indem man den Safflor mit kaltem Wasser behandelt, in welchem das gelbe Extract löslich ist. Zur Verbindung der gleichzeitigen Auflösung von rothem Farbstoff wird dem Wasser etwas Essigsäure zugesetzt, namentlich dann, wenn das Wasser kalkhaltig ist, da freies Alkali das Carthamin leicht ansieht. Nach Entfernung des gelben Extractes behandelt man den Safflor mit Wasser, worin etwas reines, kohlensaures Natron aufgelöst ist, und schlägt aus dem gelbgefärbten Auszuge das Carthamin durch eine Auflösung reiner, krystallisirter Citronensäure nieder. Mit Essigsäure oder Weinsäure fällt er weniger schön aus. Dufour giebt an, man soll beim Niederschlagen des Carthamins reine und gut ausgewaschene Baumwolle in die Flüssigkeit bringen, auf welcher sich dasselbe befestigt, worauf es wieder durch alkalisches Wasser ausgezogen und aufs neue niedergeschlagen werden soll. Durch diese weitere Procedur wird jedoch das Carthamin um nichts reiner, da sich der ganze Niederschlag, wie ihn die Säure hervorbringt, mit der Baumwolle verbindet. Der Safflor enthält  $\frac{1}{2}$  Procent Carthamin.

Das Carthamin bildet nach dem Trocknen ein dunkelrothes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren; in Alkohol ist es nur in geringer Menge löslich, die rosenrothe Lösung wird beim Erhitzen gelb; in Aether ist es noch weniger löslich, in fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Von verdünnten Alkalien und kohlensauren Alkalien wird das Carthamin mit gelber Farbe aufgelöst. Ueberschüssiges kaustisches Alkali zerstört seine Farbe allmählig. Das Carthamin röthet

das feuchte Lackmuspapier, vielleicht weil es einen Theil der Säure, mit der es niedergeschlagen wurde, chemisch gebunden enthält. Bei der trocknen Destillation liefert es Wasser, brenzliches Oel,  $\frac{1}{3}$  Kohle und keine Gase.

Das Carthamin kommt mehr oder weniger rein im Handel als sogenanntes Tellerroth (*Rouge d'Assiette*) vor, weil es auf Tellern eingetrocknet wird, wobei es einen gelben Metallglanz und mit der Zeit eine grünliche Oberfläche erhält. Mit Talkpulver und Wasser angerieben, bildet es die gewöhnliche, rothe Schminke. S.

Carthaminsäure nannte Döbereiner den unter Carthamin beschriebenen rothen Farbstoff des Safflors, weil derselbe Lackmuspapier röthet und mit Natron genau gesättigt in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln anschießt, die durch Säuren augenblicklich roth werden. S.

Carthäuserpulver (*Pulvis Carthusianorum*). Alter Name für das antimonoxydhaltige einfach Schwefelantimon (s. Antimonkermes Thl. I. S. 426).

Carvacrol. — Product der Behandlung des deutschen Kümmelöls (von *Carum Carvi*) mit Kalihydrat oder Phosphorsäure. — Von Schweizer entdeckt.

Formel:  $C_{40}H_{56}O_3$ .

Zusammensetzung (Schweizer):

	In 100 Theilen.	
40 At. Kohlenstoff . . . . .	3057,4	82,49
56 „ Wasserstoff . . . . .	349,4	9,42
3 „ Sauerstoff . . . . .	300,0	8,09
1 „ Carvacrol . . . . .	3706,8	100,00

Das Carvacrol bleibt bei der Darstellung des Carvens (s. diesen Artikel), wegen seines hohen Siedpunktes größtentheils mit der Phosphorsäure im Destillationsgefäße zurück. Durch Destillation in einer Retorte, wobei die ersten und letzten Theile auf die Seite gethan werden, wird es in ganz reinem Zustande erhalten.

Es ist farblos, schwerflüssig wie Baumöl, schwerer als Wasser, in welchem es sich etwas löst. Es ist leicht löslich in Weingeist, Aether und in Kalilauge. Sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm, der Geschmack anhaltend, sehr stark beißend. Es siedet bei  $232^\circ$ , wobei es in Dämpfen übergeht, welche sehr stark reizend auf die Athmungswerkzeuge wirken. Durch Salpetersäure und Kalihydrat wird es zersetzt; Kalium entwickelt daraus beim Erwärmen lebhaft Wasserstoffgas, indem eine braune, beim Erkalten harte Masse entsteht, aus der sich durch Zusatz von Wasser wieder Carvacrol, neben einer geringen Menge eines braunen Harzes abscheiden lässt. WZ.

Carven. — In dem deutschen Kümmelöl (von *Carum Carvi*) wahrscheinlich präexistirender Kohlenwasserstoff aus der Reihe  $C_5H_8$ . — Von Schweizer daraus abgeschieden.

Am leichtesten erhält man das Carven, wenn man Kümmelöl über Phosphorsäurehydrat in einem Kolben so lange destillirt, bis das Destil-

lat den Kümmelgeruch verloren hat. Das hierbei sich bildende schwerflüchtige Carvacrol fließt immer wieder in die Phosphorsäure zurück. Um jede Spur von unzersetztem Kümmelöl und Carvacrol aus dem erhaltenen Carven zu entfernen, wird dasselbe so lange über Kalihydrat destillirt, bis letzteres bei einer neuen Destillation ungefärbt bleibt. Man kann auf diese Weise über  $\frac{1}{2}$  des angewandten Kümmelöls an Carven erhalten.

Das Carven hat im reinen Zustande einen angenehmen Geruch und Geschmack. Es ist farblos, leichtflüssig, leichter als Wasser. In letzterem ist es sehr schwer löslich, leicht löslich hingegen in Aether und Weingeist. Es siedet constant bei  $173^{\circ}$ . Es brennt mit hellleuchtender, russender Flamme und verharzt sich allmählig an der Luft. Das specif. Gew. im Dampfzustande wurde = 5,175 gefunden.

Von Schwefel- und Salpetersäure wird das Carven zersetzt; mit Salzsäure verbindet es sich zu einem dem künstlichen Camphor analogen Körper, dem chlorwasserstoffsäuren Carven, welches, nach der Analyse, die Formel  $C_{10}H_{16}, Cl_2H_2$  besitzt. — Trocknes Chlorgas wird von dem Carven unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung eines halbflüssigen, gelblich gefärbten Körpers, welchen Schweizer Chlorcarven nennt. Dieses letztere besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und süßlichen Geschmack, ist schwerer als Wasser, zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und wird dadurch weiß und undurchsichtig; beim Erhitzen zersetzt es sich.

Das Carven lässt sich aus dem Kümmelöl auch durch Destillation des letzteren über Kalihydrat oder überhaupt über solche Körper, welche das sauerstoffhaltige Oel in eine Substanz von höherem Siedpunkt (Carvacrol) zersetzen, darstellen (s. ferner den Art. Kümmelöl, deutsches).

WZ.

**Caryophyllin, caryophylline.** — Bestandtheil der Gewürznelken, scheint jedoch nicht in allen in gleicher Menge enthalten zu seyn; die ostindischen Gewürznelken scheinen am reichsten daran zu seyn (Lodibert). Beim Stehen mit kaltem Alkohol bedecken sich die Gewürznelken mit feinen Krystallen, die beim Sieden sich lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Von Harz werden sie durch Behandlung mit Natron befreit (Bonastre).

Das Caryophyllin krystallisirt in zu Kugeln vereinigten, feinen Nadeln, welche farblos, geruch- und geschmacklos und rauh im Anfühlen sind; es schmilzt schwierig und wird zum Theil hierbei verändert (Dumas). Nach Bonastre ist es zum Theil in weißen Krystallen sublimirbar. Es ist wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Aether löslich. In Schwefelsäurehydrat löst es sich in der Kälte mit rother Farbe, beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Schwärzung ein; Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung fällt rothe Flocken. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Caryophyllin in eine harzartige Substanz; es ist in wässrigen Alkalien in der Wärme etwas löslich.

Nach der von Dumas angestellten Analyse, welche durch Ettling bestätigt ist, enthält das Caryophyllin 79,5 — 79,10 Kohlenstoff, 10,5 — 10,46 Wasserstoff und 10, bis 10,44 Sauerstoff; Verhältnisse, welche sehr nahe der Formel  $C_{20}H_{32}O_2$ , welche identisch mit der des gewöhnlichen Camphors ist, entsprechen. J. L.

**Cascarillöl.** Man erhält es durch Destillation der Cascarillrinde mit Wasser, am vortheilhaftesten bei der Bereitung des officinellen Cascarill-Extracts. Es ist mehrentheils gelb, jedoch zuweilen auch blau oder grün. Specif. Gew. 0,938 bis 0,909. Es hat einen starken, eigenen aromatischen Geruch und scharfen Geschmack. Von den starken Säuren wird es zerstört, Alkalien wirken nicht darauf. Nach Völckel ist es ein Gemenge von wenigstens zweierlei Oelen, die sich durch Destillation mit Wasser nur unvollständig trennen lassen. Der Siedpunkt des rohen Oels ist 180°, der sich aber beständig erhöht. Bei der fractionirten Destillation mit Wasser geht zuerst ein farbloses, dünnes und lichtbrechendes Oel von 0,862 specif. Gew. und 173° Siedpunkt über, im Geruch deutlich verschieden vom rohen Oel. Es enthält nur 2,5 Proc. Sauerstoff und ist im ganz reinen Zustande wahrscheinlich ein sauerstofffreies Oel. Die später überdestillirten Portionen waren dickflüssiger, etwas gelblich. Die letzte Portion war dickflüssig wie ein fettes Oel. Sie bestand aus 82,021 Kohlenstoff, 10,267 Wasserstoff und 7,712 Sauerstoff (Völckel).

Wr.

**Cascarillrinde.** Die Rinde von *Croton Eluteria*, einem strauchartigen Baume Jamaika's. Sie hat einen scharfen und bitteren Geschmack, und, namentlich im gepulverten Zustande, aromatischen Geruch; auf glühende Kohlen gestreut, riecht sie moschusartig. Ihr kalt bereiteter wässriger Auszug ist braungelb und wird durch Eisensalze dunkler, aber nicht grün; durch Alkalien und Brechweinstein wird er nicht verändert.

Trommsdorff (*Journal III. 2., S. 113.*) fand darin: ätherisches Oel 1,6, Harz 15,1, bitteres Extract mit Gummi und etwas Chlorkalium 18,7, Holzfaser 65,6.

Das Harz besteht aus einem Gemenge von zweien, von denen das eine indifferent, das andere saurer Natur ist. Man trennt beide, indem man ihre Lösung in Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von essigsauerm Kupferoxyd versetzt, welche das saure Harz niederschlägt, während das andere aufgelöst bleibt; oder auch, indem man aus dem gemengten Harz das indifferente durch Aether auszieht, welcher das andere ungelöst lässt. Das indifferente, welches den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil der Rinde auszumachen scheint, ist dunkelgelb, spröde, riecht aromatisch, schmeckt gewürzhaft und bitter, wird bei + 58° weich, schmilzt bei + 90°. Es wird von Alkohol und Aether, in der Wärme auch von Terpentinöl und fetten Oelen aufgelöst; seine Lösungen reagieren nicht sauer und werden durch Metallsalze nicht niedergeschlagen. Von Alkalien und Säuren, concentrirte Essigsäure ausgenommen, wird es nicht aufgelöst. — Das saure Harz ist braun, ohne Geruch und Geschmack, erweicht bei + 110°, schmilzt bei + 120°. Seine Lösung in Alkohol reagirt sauer. Es wird von Alkalien leicht aufgelöst und durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen. Es ist unlöslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Die extractartige Materie, die mit den Harzen durch Alkohol ausgezogen und nach dem Abdestilliren des letztern durch Wasser davon getrennt wird, ist honiggelb, von bitterem Geschmack, ohne den aromatischen Geschmack der Rinde.

Schn.

Casein, Käsestoff. — Formel:  $C_{38}N_{12}H_{72}O_{14}$  (+ S).

Zusammensetzung:

a) Thiercasein.

	Mulder.	Scherer.		
		aus Milch.	Zieger.	
Kohlenstoff . . .	54,96	54,825	54,721	54,507
Wasserstoff . . .	7,15	7,153	7,239	6,913
Stickstoff . . .	15,80	15,628	15,724	15,670
Sauerstoff . . .	21,73	22,394	22,316	22,910
Schwefel . . .	0,36			
	100,00	100,000	100,000	100,000

b) Pflanzencasein.

	Scherer.	Jones.	Varrentrapp u. Will.
			schwefelsaures C.
Kohlenstoff . . .	54,138	55,05	51,41
Wasserstoff . . .	7,156	7,59	7,83
Stickstoff . . .	15,672	15,89	14,48
Sauerstoff . . .	23,034	21,47	26,28
Schwefel . . .			
	100,000	100,00	100,00

Das Casein findet sich in der Milch der Säugethiere (Thiercasein) in der Krystalllinse, ferner in den Samen der Leguminosen (Pflanzencasein). In den letzteren ist es zuerst von Braconnot aufgefunden und als Legumin beschrieben worden; er fand jedoch erst später bei seiner Arbeit über den Käse (*Ann. de chim. et de phys.*, T. XLIII. p. 938), dass es mit dem Casein die größte Aehnlichkeit in seinem Verhalten zeige und als damit identisch zu erklären sey. Durch die Untersuchungen von J. L. über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs und die damit angestellten Analysen von Scherer, Jones, Varrentrapp und Will wurde die Identität des Pflanzencaseins mit dem in der Milch theils in aufgelöster Form enthaltenen, theils die Hülle der Milchkügelchen bildenden Thiercasein außer Zweifel gestellt. Das Casein bildet, mit dem Albumin und Fibrin, die sich in ihrer Zusammensetzung davon nur durch einen Gehalt an Phosphor unterscheiden, die merkwürdige Trias der in der Ernährung und Blutbildung eine so wichtige Rolle spielenden, stickstoffhaltigen Nahrungsmittel.

Im völlig reinen, d. h. von unorganischen Stoffen freien Zustande kennt man das Casein noch nicht. Alle bis jetzt zu seiner Darstellung versuchten Methoden lieferten es mit einem je nach der Methode wechselnden Gehalt an Salzen, die nach der Verbrennung als phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zurückblieben und deren Menge 2 bis 10 Proc. betrug.

Nach dem von Braconnot angegebenen Verfahren erhält man ein Product, welches immer einen fremden Körper beigemengt enthält. Man erhitzt nach ihm frischen weißen Käse einige Zeit bis zu  $100^{\circ}$ , wo er sich zu einer klebrigen, elastischen Masse zusammenzieht, die eine Verbindung von Casein mit Essigsäure und Milchsäure ist. Durch Auswaschen mit siedendem Wasser entfernt man das saure Serum und di-

gerirt nun den Rückstand mit  $\frac{1}{200}$  des angewandten Käses, doppelt kohlen-saurem Kali und hinreichend Wasser. Man erhält eine schleimige, fade schmeckende Auflösung, die nach dem Eintrocknen eine weißgelbliche, halbdurchsichtige Masse zurücklässt (Braconnot's Caseum soluble). Man löst diese Masse in kochendem Wasser auf, fällt die von dem oben abgesehenen Rahm getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure, löst den gut gewaschenen Niederschlag in Wasser auf, dem man gerade so viel kohlen-saures Kali zugesetzt hat, als zur Lösung erforderlich ist, und vermischt die noch warme schleimige Auflösung mit beinahe ihrem gleichen Volum Alkohol. Der Niederschlag, der erst nach 24 Stunden entstehen darf, wird auf Leinwand geworfen und die abtropfende, durchsichtige Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

Berzelius fällt abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure, befreit das niedergefallene schwefelsaure Casein zuerst durch Waschen mit Wasser von den Molken und digerirt es alsdann mit kohlen-saurem Baryt oder Kalk und Wasser. Die Flüssigkeit, worin das Casein enthalten ist, jedoch theilweise an Baryt oder Kalk gebunden, wird abfiltrirt und gelinde verdampft. Oder man fällt abgerahmte Milch mit Alkohol und kocht den ausgepressten Niederschlag mit Alkohol und zuletzt wiederholt mit Aether aus, so lange dieser noch Fett aufnimmt. Man löst ihn in warmem Wasser auf, filtrirt und verdampft die blassgelbe, schleimige Flüssigkeit, wo das Casein als eine bernsteingelbe, in Wasser wieder lösliche Masse zurück bleibt. Das sich durch Erwärmung von Labmagen mit Milch bildende Coagulum ist milchsaures Casein, insofern sich durch die Wirkung des Labs auf den Milchzucker der Milch, Milchsäure bildet.

Mulder stellte das von ihm analysirte Casein durch Erwärmen von gut abgerahmter Milch auf 60 bis 65° und Zusatz von sehr wenig verdünnter Essigsäure dar. Der zwischen Leinwand ausgepresste, noch 20mal mit Wasser angerührte und wieder ausgedrückte Niederschlag wurde mit Alkohol kochend ausgezogen, bis sich dieser mit Wasser nicht mehr trübte, und das rückständige, essigsäure (?) Casein getrocknet. Es gab 3,83 Proc. aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche.

Das Casein, wie es aus seinen Auflösungen durch Eintrocknen erhalten wird, bildet eine farblose, durchsichtige, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die sich in kaltem und kochendem Wasser zu einer klaren, klebrigen Flüssigkeit auflöst. Die wässrige Auflösung des Caseins bedeckt sich beim Verdampfen an der Luft mit durchsichtigen Häuten, die sich nach ihrem Entfernen immer wieder erneuern und aus unverändertem Casein bestehen. Wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt ist, so bringen alle Mineralsäuren, mit Ausnahme der dreibasischen Phosphorsäure, darin einen weißen unlöslichen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Casein mit der Säure ist; der durch Essigsäure entstandene Niederschlag ist in einem Ueberschuss der letztern wieder löslich, wird aber auf Zusatz einer Mineralsäure wieder gefällt. In verdünnten Casein-Auflösungen entsteht durch Säuren, selbst beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure kein Niederschlag; die Gerinnung tritt aber auf Zusatz von Kalkwasser augenblicklich ein. Das durch Salzsäure gefällte Casein löst sich in wenig Salzsäure wieder auf und wird beim Hinzufügen von noch mehr Säure wieder abgeschieden. Die Verbindungen des Caseins mit Säuren, wie man sie durch Fällung seiner Auflösungen mit letzteren erhält, lösen sich beim Erwärmen in wässrigem essig-

sauren Kali oder Natron auf. Mit Kali, Natron und Ammoniak geht das Casein leichtlösliche, an der Luft unveränderliche, gummiartige Verbindungen, mit den Erden und allen Metalloxyden, wie Bittererde und Zinnoxid z. B., dagegen unlösliche Verbindungen ein; das Casein wird ferner aus seinen Auflösungen durch alle Salze, mit Ausnahme der Kali-, Natron- und Ammoniaksalze, gefällt, namentlich durch kohlen-sauren und schwefelsauren Kalk und Baryt, durch kohlen-saures Blei- und Kupferoxyd (Braconnot).

Das Casein ist in Alkohol etwas löslich, in der Siedhitze mehr als in der Kälte. Scherer hat nachgewiesen, dass diese Löslichkeit des sogenannten coagulirten Caseins auf der Gegenwart eines Alkalis beruht. Versetzt man Milch, also eine Auflösung des Caseins mit Alkohol, so gerinnt dieselbe; kocht man das gebildete Coagulum mit Alkohol, so löst sich ein großer Theil davon auf und scheidet sich beim Erkalten wieder theilweise in Flocken aus. Diese Flocken lösen sich mit Leichtigkeit wieder beim Kochen oder bei Zusatz von Wasser auf, und die Auflösung liefert nach dem Eintrocknen und Glühen eine stark alkalische Asche. Essigsäure bewirkt in der alkoholischen Auflösung des Caseins Ausscheidung von Flocken, die sich in einem Ueberschuss der Säure wieder auflösen. Der in Weingeist unlösliche Antheil des aus der Milch durch Alkohol abgeschiedenen Coagulums liefert beim Glühen eine neutrale Asche. Scherer fand in dem beim Sauerwerden der Milch gebildeten Coagulum, nach dem Auskochen mit Aether und Alkohol 2 Proc. Asche, während das aus der alkoholischen Auflösung erhaltene Casein 7,9 Proc., das von den spirituösen Abkochungen rückständige Coagulum aber 10 Proc. Asche zurückließ. Mulder fand, wie schon oben erwähnt, in dem durch Essigsäure gefällten Casein 3,80 Proc. Es lässt sich hieraus schliessen, dass im ersten Falle durch die sich bildende Milchsäure, im zweiten durch die zugesetzte Essigsäure, ein Theil des mit dem Casein innig verbundenen, phosphorsauren Kalks zerlegt und davon abgeschieden wird.

In der concentrirten, wässrigen Auflösung zersetzt sich das Casein, indem sich ammoniakalische Producte (s. auch Aposepedin *Bd. I. S. 450*) erzeugen. Die Verbindungen des Caseins mit Säuren zersetzen sich weniger leicht; beim Stehen von schwefelsaurem Casein unter Wasser erzeugt sich, ohne Entwicklung eines unangenehmen Geruchs, neben Aposepedin noch schwefelsaures Ammoniak (Braconnot). In englischer Schwefelsäure schwillt das Casein auf, wird durchsichtig und galertartig; mit viel Wasser zusammengebracht entsteht eine harte, unlösliche Verbindung von Casein mit Schwefelsäure, die 8,4 Proc. Schwefelsäure enthält. Salpetersäure erzeugt mit dem Casein Xanthoproteinsäure, concentrirte Salzsäure färbt sich damit, gerade wie mit Albumin und Fibrin, schön indigblau, unter Bildung von Salmiak und einer braunen, den Character einer Säure besitzenden Materie (Mulder, *Bullet. de Neerl.* 1839. S. 9).

Die wässrige Auflösung des Caseins wird beim Erhitzen mit Zucker dünnflüssiger, bei Zusatz von mehr Zucker scheidet sich das Casein in Krümchen oder Häuten wieder ab, die aber in Wasser völlig löslich sind. Durch Gallustinctur werden die wässrigen Caseinauflösungen, ähnlich wie Leim, gefällt (Braconnot).

Das Pflanzencasein erhält man aus den Hülsenfrüchten, aus Bohnen, Linsen und Erbsen auf folgende Weise: Man übergießt sie mit war-

mem Wasser und lässt sie einige Stunden aufquellen und weich werden, bis sie in einem Porzellanmörser zu einem Brei zerreibbar geworden sind. Die erhaltene weiche Masse verdünnt man mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser und wirft das Ganze auf ein feines Sieb, wo eine Auflösung von Pflanzencasein, gemengt mit Amylon, durchläuft. Die trübe Flüssigkeit lässt man ein bis zwei Stunden stehen, wo sich alle Stärke abgesetzt hat. Das Pflanzencasein ist in der Flüssigkeit aufgelöst, die man von der abgelagerten Stärke abgegossen hat; sie ist, wie bemerkt, unklar wie Milch, gelblichweiss; diese Trübung rührt zum Theil von einer eingemengten fett- oder wachsartigen Substanz, zum Theil von einer unaufhörlich fortschreitenden Abscheidung von Pflanzencasein her; die Flüssigkeit wird klarer durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak.

Die feinpulverisirten, mit kaltem Wasser ausgezogenen Hülsenfrüchte sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben, bei mehrstündiger Berührung mit Wasser nehmen sie hingegen eine schwach saure Reaction an; von der sich hierbei bildenden Säure rührt die Trübung und anfangende Scheidung des Pflanzencaseins in der Auflösung her, die man aus den aufgequollenen Hülsenfrüchten erhalten hat. Diese setzt beim Erhitzen bis zum Sieden kein Coagulum ab, beim Abdampfen in der Wärme bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die sich ebenso oft erneuert, als man sie hinweg nimmt, ganz wie die Milch. Sie wird durch Säuren ohne Ausnahme zum Gerinnen gebracht. Durch Zusatz von Essigsäure wird sie augenblicklich zu einem Brei von feinen Flocken verdickt, die sich in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht lösen; durch Weinsäure, Oxalsäure wird in der Flüssigkeit ebenfalls ein Gerinnsel hervorgebracht, das bei einem Ueberschuss wieder verschwindet. Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken in diesen sauren Auflösungen einen neuen Niederschlag. Das Casein in der Milch verhält sich dem Pflanzencasein vollkommen gleich; die Milch gerinnt durch Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure; die letzteren Säuren lösen bei einem Ueberschuss den entstandenen Niederschlag wieder auf und in diesen Auflösungen wird durch Salzsäure und Schwefelsäure eine neue Fällung hervorgebracht. Die Niederschläge, welche durch Säuren in der Lösung des Pflanzencaseins entstanden sind, reagiren sauer; es sind Verbindungen des Pflanzencaseins mit diesen Säuren, in ihrem Verhalten völlig gleich mit den entsprechenden Verbindungen des Caseins der Milch. Durch Alkohol tritt wie bei der Milch ebenfalls Gerinnen ein. Ueberlässt man die Auflösung des Pflanzencaseins in dem Zustande, wie sie aus Bohnen, Erbsen und Linsen erhalten wird, sich selbst, so gerinnt sie nach 24 Stunden bei einer Temperatur von 15 — 20°; es entsteht ein gallertartiger, dem Käse ähnlicher Niederschlag, über welchem eine klare, grün-gelb gefärbte Flüssigkeit schwimmt, die eine entschieden saure Reaction besitzt. Man bemerkt hierbei eine schwache Gasentwicklung. Die Säure, die sich hierbei bildet, ist Milchsäure, und das Coagulum ist milchsaures Pflanzencasein; es besitzt eine saure Reaction, die durch das längste Waschen mit Wasser oder Alkohol nicht hinweggenommen werden kann.

Das milchsaure Pflanzencasein löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien; es giebt an Alkohol und Aether ein grün gefärbtes Fett ab. Wenn es in einer alkalischen Lösung mit einem Ueberschuss an Kali eine Zeit lang im Sieden erhalten und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und es entsteht ein

Niederschlag. In seinem Verhalten zu Erd- und Metallsalzen ist das Pflanzencasein völlig gleich dem Casein der Milch. Eine Auflösung von reinem Thiercasein in Wasser fällt z. B. schwefelsaure Bittererde, essigsauren Kalk oder andere Kalksalze nicht in der Kälte, bei der geringsten Erhitzung aber entsteht augenblicklich Gerinnung; die nämlichen Eigenschaften zeigt das Pflanzencasein. Die Auflösung des Pflanzencaseins hinterlässt nach dem Eintrocknen und Glühen eine völlig weisse, alkalisch reagirende Asche, welche eine reichliche Menge Kali enthält, einen Theil davon an Phosphorsäure gebunden. Die in Wasser unlöslichen Salze des Pflanzencaseins sind phosphorsaure Bittererde und Kalk, so wie phosphorsaures Eisenoxyd, die nämlichen also wie in der Thiermilch.

Aus schwefelsaurem Pflanzencasein lässt sich durch Digestion mit kohlsaurem Kalk oder Baryt kein im Wasser für sich lösliches Casein darstellen, weil das Pflanzencasein in einem, wie es scheint, höheren Grade noch, als das Thiercasein, die Fähigkeit besitzt, sich mit Baryt und Kalk zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen.

Seiner Zusammensetzung nach lässt sich das Casein als Protein plus Schwefel betrachten. In welcher Form der Schwefel darin enthalten ist, lässt sich nicht entscheiden, jedoch ist es gewiss, dass er nicht als Schwefelsäure vorhanden ist, da die Flüssigkeit, die man bei Behandlung von Casein mit Kalilauge erhält, auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach den Bestimmungen von Mulder enthält das Casein aus der Thiermilch 0,36 Proc. Schwefel, der in der Krystalllinse vorkommende, dem Casein sich ganz analog verhaltende Körper, nach demselben Chemiker nur 0,252 Proc. Schwefel. Das beim Sauerwerden der Milch von dem Coagulum sich scheidende Serum giebt beim Kochen einen in Flocken gerinnenden Körper, bei dessen Analyse Scherer dieselbe Zusammensetzung wie für das Casein fand. Sie ist oben unter dem Namen Zieger angeführt. Mulder fand eine davon etwas abweichende Zusammensetzung.

Wl.

Cassava, Moussache, Cassave, pain de Cassave, conaque, nennt man das Stärkemehl aus Maniokwurzel, welches durch den Handel nach Europa gebracht und in Indien und dem tropischen Amerika fabricirt wird.

Die Maniokpflanze, *Jatropha Manihot* L., in Westindien und den Antillen heimisch, gehört zu den Euphorbiaceen, mit welchen sie in dem Verhalten ihrer Bestandtheile gegen den thierischen Organismus übereinstimmt.

Um die Cassava aus der Wurzel der Pflanze abzuschneiden, denn des Krautes bedient man sich nicht, verwandelt man dieselbe wie die Runkelrüben in einen zarten Brei durch Zerreiben, welchen man in Säcken dem Druck einer kräftigen Presse unterwirft. Die vorwaltenden Bestandtheile der Wurzel ausser der Holzfaser sind nur Stärkemehl und eine höchst giftige Substanz flüchtiger Natur in dem Saft, welcher beim Pressen abläuft. Das Gift concentrirt sich bei der Destillation desselben aus einem halben Centner auf die zuerst übergehenden 2 oder 3 Unzen. Ein zum Tode verurtheilter Slave z. B., welchem man 35 Tropfen davon beigebracht hatte, verschied nach 6 Minuten, wie Dr. Firmin berichtet, unter heftigen Convulsionen. Es ist klar, dass bei der Flüchtigkeit des Giftes die Bestandtheile der Pflanze, oder der Saft vollkommen unschädlich werden müssen. Hierauf beruht nun die Reinigung

des Stärkemehls der Wurzel, welches zum Theil, das feinere nämlich in dem abgepressten Saft, zum Theil, das weniger feine, in der rückständigen Pulpe enthalten ist.

Die aus den Säcken genommenen Presskuchen werden anfangs auf einer erwärmten Eisenplatte getrocknet, wo sie zu einer nach dem Erkalten festen, zerreiblichen Masse zusammenbacken, welche zerbröckelt an der Sonne ausgebreitet, vollständig trocken. In diesem Zustande kann man sich derselben, ohne die mindeste Gefahr, als Nahrungsmittel bedienen, wie es die Neger zu thun pflegen und die Reisenden auf dem Amazonenflusse, welche sich damit reichlich vor der Abfahrt verproviantiren. Die Zubereitung ist ganz wie bei dem Reis.

Die Cassava, wie sie sich bei uns im Handel findet, ist beinahe reine Stärke mit etwas Holzfaser und anderen Beimengungen in geringer Menge, welche dadurch abgeschieden werden, dass man sie in heißem Wasser zergehen lässt, durch Leinwand seiht und unter fortwährendem Umrühren zur Trockne eindampft. Man erhält eine körnige Masse, Tapioka genannt und als leicht ernährendes Mittel in der Medicin benutzt, aber seiner Natur nach nicht wesentlich von Sago aus Kartoffelstärke verschieden, womit sie zuweilen verfälscht wird.

Aus dem gepressten Saft setzt sich nach längerer Zeit der Ruhe eine sehr feinkörnige Stärke ab, welche man durch Decantation von dem Saft trennt, wiederholt auswäscht und trocken. Sie knirscht zwischen den Fingern, wie gewöhnliche Stärke; man bedient sich ihrer unter dem Namen Cipipa als Puder und Mehl zu feinen Backwerken. K.

*Cassia cinnamomea*, Zimmetcassia. Die innere Rinde der Aeste von *Cinnamomum Cassia*, einem Baume Ostindiens und China's, die in aufgerollten und in Bündel zusammengebundenen Röhren in den Handel kommt. Sie ist zimmetbraun, von angenehmem süßlich aromatischem, hintennach etwas brennendem Geschmack, und hat, namentlich im gepulverten Zustande, einen angenehmen gewürzhaften Geruch. Mit dem echten ceylonschen Zimmet (*Cinnamom. ceylonense*) hat sie im Geruch und Geschmack viel Aehnlichkeit, riecht und schmeckt aber weniger angenehm und unterscheidet sich außerdem durch ihre dunklere Farbe und durch ihre größere Dicke.

Nach Bucholz d. ält. enthält die Zimmetcassia: ätherisches Oel 0,8; geschmackloses, gelbbraunes, weiches Harz 4,0; gummihaltiges Extract 14,6; Holzfaser mit einem Pflanzenschleim 64,3; Wasser (und Verlust) 16,3.

Vauquelin fand in einer andern Zimmetart 8 Proc. Gerbsäure, welche die Eisenoxydsalze grün färbt. Schn.

*Cassia caryophyllata*, Nelkencassia, ist die Rinde von einer brasilianischen Pflanze, *Dicypellium caryophyllatum*. *Cassia lignea* s. *Xylocassia*, eine Rinde ebenfalls in gerollten, rothbraunen Stücken von schwachem Zimmetgeruch und Geschmack, die mit Wasser ein schleimiges Decoct bildet, stammt wahrscheinlich von *Cinnamomum ceylanicum* var. *Cassia Nees.*, einer ostindischen Pflanze, ab. Schn.

*Cassia Fistula*, Röhrencassia. Die reife Frucht von *Bactrylobium Fistula*, einem Baume, der im Innern Afrika's einheimisch ist, und zum Behufe der Gewinnung seiner Frucht in Aegypten, Ostindien etc. angebaut wird. Sie bildet  $1\frac{1}{2}$  — 2 Fufs lange, zolldicke, meistens gebogene Hülsen mit glatter brauner Epidermis. Unter der

Epidermis befindet sich eine feste holzige Schaafe, und im Innern ist die Hülse durch Querwände in Fächer getheilt, die ein braunes, weiches süßschmeckendes Mark (pulpa Cassiae) enthalten, das den Samen einschließt. Im Handel zieht man die levantische Röhrencassia der westindischen vor.

Nach Vauquelin besteht die Röhrencassia aus: Zucker 14,85, Gummi 1,56, Pectinsäure 0,13, kleberartige Materie 0,79, Extractivstoff 0,51, Schaaen 35,15, Scheidewände 7,03, Samen 13,28, Parenchym 2,35, Wasser 21,35. Außerdem fand er schwefelsaures Kali, schwefelsaure Kalkerde, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, freie Weinsäure und Essigsäure.

Henry d. ä. hat das aus der pulpa Cassiae bereitete Extract untersucht. Aus dem Mark von einer westindischen Varietät bereitet, besteht es nach ihm aus: Zucker 69,25, Gummi 2,6, Gerbsäure 3,9, Wasser 24,25; aus dem Mark einer afrikanischen Röhrencassia erhalten, enthielt es: Zucker 61,0, Gummi 6,75, Gerbsäure 13,25, Wasser 19,0. Außerdem fand er einen gelben Farbstoff und eine pflanzenleimartige Materie in geringer Menge.

Schn.

Cassia - Oel, gemeines Zimmtöl, Oel der Cassiablüthen.

Formel:  $C_{20}H_{22}O_2$

Zusammensetzung (Mulder):

20 At. Kohlenstoff	. . .	1681,6	. . .	81,92
22 " Wasserstoff	. . .	137,3	. . .	7,36
2 " Sauerstoff	. . .	200,	. . .	10,72
		2018,9	. . .	100,00

Zuerst von Blanchet und Sell, Dumas und Peligot näher untersucht; ihre Angaben wurden darauf durch eine sehr vollständige Arbeit von Mulder berichtigt.

Es wird erhalten durch Destillation der Rinde von *Laurus seu Persea Cassia*, der Cassia-Rinde und Blüthen. Da es sehr schwer überdestillirt, so wendet man zweckmäßig einen sehr niedrigen Destillirapparat und Salz im Wasser an. Bei Ausschluss der Luft destillirt es farblos über, sonst gelblich, an der Luft aber wird es unter Absorption von Sauerstoff bald rothbraun. Es besitzt einen angenehmen, süßlichen, brennend scharf aromatischen Geschmack, einen dem Zimmt ähnlichen Geruch, gesteht unter 0° und schmilzt dann erst wieder bei + 5°. In Wasser löst es sich nur in geringer Menge; diese Lösung mit Jod oder Jodkalium versetzt, giebt glänzend rothbraune Krystalle. In Alkohol dagegen ist es sehr leicht löslich; es besitzt eine stark lichtbrechende und farbenzerstreuende Kraft und hat ein specif. Gew. von 1,03 — 1,09. Alle diese Eigenschaften besitzt auch das Ceylanische Zimmtöl (aus der Rinde von *Laurus seu Persea Cinnamomum* erhalten) und dieses unterscheidet sich in Bezug auf seine chemischen wie physikalischen Eigenschaften nur durch einen etwas feinem, lieblichen Geschmack und Geruch. Diese Oele sind daher chemisch für identisch zu halten.

Bei Einwirkung der Luft auf das Cassien- und Zimmt-Oel werden sie allmählig vollständig verändert; es bildet sich Zimmtsäure, zwei Harze und ein Oel, welches dem äußern Ansehn nach dem ursprünglichen Oele gleicht, aber weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als dieses enthält. Wird das an der Luft ganz rothbraun gewordene Oel mit Salzwasser destillirt so geht mit dem Wasser ein Oel über, dessen Zu-

sammensetzung durch die Formel  $C_{18}H_{16}O_2$  ausgedrückt wird. Mulder fand 81,93 Kohlenstoff, 7,23 Wasserstoff, 10,84 Sauerstoff; die Rechnung giebt: 81,92 Kohlenstoff, 7,36 Wasserstoff und 10,72 Sauerstoff.

Seine äußeren Eigenschaften sind denen von frisch destillirtem Cassienöle ganz gleich.

In der Retorte befindet sich außer Kochsalz eine harzartige Materie. Durch kaltes Wasser wird das Kochsalz, durch Behandeln mit sehr viel heißem Wasser die Zimmetsäure entfernt, und es bleibt dann ein Harz zurück, das durch siedenden Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Pulver ab, welches Mulder Betaharz nennt; im Alkohol gelöst bleibt ein rothbraunes Harz, Alphaharz genannt. Durch Abdampfen und mehrfaches Auflösen in Alkohol wird es gereinigt.

Alphaharz. Es ist sehr brüchig, fast ganz durchsichtig, unlöslich im Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aether, schmilzt bei  $60^\circ$ . Von conc. Schwefelsäure wird es bei  $25^\circ$  mit rothbrauner Farbe gelöst und durch Wasser daraus unverändert gefällt. Salzsäure löst es nicht, Salpetersäure zersetzt es in der Wärme. Kochende Kalilauge bewirkt seine Lösung nur sehr langsam; durch Essigsäure wird es daraus in gelben Flocken gefällt. Ammoniak löst es nicht; in Terpentin- und Olivenöl ist es löslich.

Seine Zusammensetzung wird nach Mulder ausgedrückt durch die Formel  $C_{15}H_{15}O_2$ . Gefunden 79,52 — 79,22 Kohlenstoff, 6,40 — 6,61 Wasserstoff und 14,08 — 14,17 Sauerstoff. Berechnet giebt die Formel: 79,62 Kohlenstoff, 6,50 Wasserstoff und 13,88 Sauerstoff.

Betaharz, aus der heißen alkoholischen Lösung gefällt, ist zimmetfarben, leichter als Wasser, schmilzt bei  $145^\circ$  ohne sich zu zersetzen zu einem rothbraunen Harze. Unlöslich ist es in Wasser, nur sehr wenig wird es von kaltem Alkohol, leicht aber von heißem und von Aether gelöst. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schwarz, Wasser schlägt es unverändert daraus nieder. In der Wärme wird es durch Salpetersäure entfärbt und zersetzt. Salzsäure greift es nicht an. Aetzkali löst kaum eine Spur, Ammoniak gar nichts. Die heiße alkoholische Lösung wird durch eine heiße alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt und beim Erkalten scheidet sich bleifreies Harz ab.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{12}H_{10}O$  ausgedrückt. Mulder fand 84,45 — 84,76 Kohlenstoff, 6,04 — 6,08 Wasserstoff, 9,51 — 9,16 Sauerstoff. Die Formel giebt 84,96 Kohlenstoff, 5,78 Wasserstoff und 9,26 Sauerstoff.

Hiernach ist es leicht, die Einwirkung der Luft auf das Cassienöl und die Bildung von Zimmetsäure einzusehen.

1 At. Zimmetsäure	. =	18 C + 14 H + 3 O
1 „ Betaharz	. . . =	12 C + 10 H + 1 O
2 „ Alphaharz	. . =	30 C + 30 H + 4 O
6 „ Wasser	. . . =	12 H + 6 O

60 C + 66 H + 14 O = 3 (20 C + 22 H + 2 O) + 8 O = 3 At. Cassienöl + 8 At. Sauerstoff, die aus der Luft aufgenommen worden sind.

Wird Cassienöl in der Wärme mit trockenem salzsauren Gase behandelt, so wird es zersetzt; es bilden sich Wasser, ein flüchtiges farbloses Oel und zwei Harze, die mit Salzsäure verbunden eine grüne Masse darstellen. Wasser entzieht ihnen die Säure und verändert die Farbe in



ben Zimmetsäure und den beiden Harzen erzeugt hat, unterscheidet sich aber von frisch destillirtem Cassienöle wesentlich dadurch, dass es mit Salpetersäure einzig die weiße krystallisirte Verbindung bildet, ohne gleichzeitige Entstehung des rothen Harzes und dass es 24 Stunden der Luft ausgesetzt, reine Zimmetsäure liefert, wobei kein Harz sich erzeugt, wie bei Cassienöl. Es scheint hiernach, dass Dumas und Peligot altes Oel destillirt und zur Untersuchung verwendet haben.

Mit Kalihydrat erhitzt entwickelt das Cassienöl Wasserstoffgas (Dumas und Mulder). Von Kalilauge wird es leicht gelöst, durch Säuren unverändert daraus gefällt. Bei der Destillation der alkalischen Lösung geht ein Oel über, welches nach Zimmet und bitteren Mandeln riecht und nach der Formel  $C_{18}H_{20}O_2$  zusammengesetzt ist; in der Retorte bleibt benzoësaures Kali (Mulder) und eine schwarze Materie. Mit Ammoniakgas zersetzt sich das Cassienöl in eine Verbindung eines flüchtigen Oeles mit einem gelben Harze; kochendes Wasser entwickelt Ammoniak aus der Verbindung. Das Harz löst sich in siedendem Alkohol und in Aether, nur sehr wenig in kaltem Alkohol und gar nicht in Wasser, schmilzt bei  $150^\circ$ , seine Zusammensetzung drückt die Formel  $C_{14}H_{12}O$  aus. Es bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf das Cassienöl keine Zimmetsäure; das dabei entstehende flüchtige Oel ist nicht untersucht. Mit einer Mischung von 1 Thl. doppelchromsaurem Kali, 2 Thln. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser behandelt, bildet das Zimmetöl unter dem oxydirenden Einfluss des Gemisches Benzoësäure und Essigsäure (Persoz), auch reinen Benzoylwasserstoff (Marchand). Alle für das Cassienöl angegebenen Zersetzungen und Einwirkungen finden bei dem damit identischen ceylanischen Zimmetöle auf ganz gleiche Weise statt. V.

Cassius's Goldpurpur s. Goldpurpur.

Cassler Gelb s. Bleichlorür Thl. I. S. 817.

Castin. Nach Landerer enthalten die Samen von *Vitex agnus castus* eine organische Salzbase, welche er mit diesem Namen bezeichnet. Bei Behandlung der Samen mit Weingeist erhält man eine trübe, grünlichgelbe Tinctur, aus der beim gelinden Abdampfen sich sauerreagirende Oeltropfen abscheiden. Durch weiteres Verdunsten bleibt eine bitterschmeckende Krystallmasse, die nur wenig löslich in Wasser ist, theilweise aber von Essigsäure gelöst wird. Kali und Ammoniak schlagen es daraus weiß nieder, der Niederschlag ist löslich in Weingeist und daraus krystallisirbar. Es kann auch erhalten werden durch Ausziehen der Samen mit verdünnter Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak oder Magnesia, Lösen in Weingeist und Krystallisation durch freiwillige Verdunstung. Das so erhaltene ist jedoch schwerer zu reinigen. In der Hitze bräunt es sich und ist unter Entwicklung schwach reizender Dämpfe flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether und Säuren mit grünlicher, später gelb werdender Farbe; aus der Lösung der letzteren wird es durch Alkalien gefällt; das salzsaure Salz krystallisirt. W.

Castoreum s. Bibergeil Thl. I. S. 772.

Castoreumresinoid s. Bibergeilharz Thl. I. S. 773.

Castorin, Bibergeilcamphor. — Wachsartige Substanz in dem Bibergeil (*Castoreum*), von Bizio entdeckt. Nach Brandes wird

es dargestellt, indem man das Castoreum mit kochendem Wasser behandelt und die heiße Auflösung filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Castorin als flockiger und krystallinischer Niederschlag ab und wird durch nochmaliges Auflösen in Aether und Krystallisation gereinigt. Das canadische Castoreum lieferte 0,33, das moskowitzische 2,50 Procente Castorin.

Das Castorin bildet Krystallbüschel, die aus Blättchen, Säulchen oder Nadeln bestehen; es ist weiß und riecht schwach nach Castoreum; es besitzt keinen Geschmack, soll aber nach einiger Zeit Kratzen im Schlund erregen; es schmilzt in kochendem Wasser und ist nach dem Erstarren gelblich. Das Castorin ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Aether löst es in der Kälte nur in geringer Menge, aber leicht in der Siedhitze. Fette und ätherische Oele lösen es nur in der Wärme. Von kaustischen Alkalien wird das Castorin nicht verseift; concentrirte Säuren zerstören dasselbe; Salpetersäure bildet damit Castorinsäure.

S.

Castorinsäure entsteht nach Brandes, wenn Castorin mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird. Es findet dabei Entwicklung von salpetriger Säure statt; das Castorin wird fast ganz aufgelöst, und wenn man die Salpetersäure von der Auflösung abdestillirt, scheidet sich die Castorinsäure in gelblichen, krystallinischen Körnchen aus. Der bei dieser Operation ungelöst bleibende Theil des Castorins ist ebenfalls in Castorinsäure verwandelt, denn es wird jetzt von Alkalien gelöst und von Säuren aus dieser Auflösung wieder gefällt.

S.

Castoröl s. Bibergeilöl Thl. I. S. 774. Mit Castor-oil bezeichnet man in England ganz als gemein das Ricinusöl.

Catechin, Catechusäure, Tanningensäure nach Buchner. Weiße, krystallinische Substanz in dem Catechu; entdeckt durch Nees v. Esenbeck.

## Zusammensetzung (Zwenger):

## I. Krystallisirt und getrocknet bei 100°.

20 At. Kohlenstoff . . .	= 1528,80	. 59,870
20 » Wasserstoff . . .	= 124,79	. 4,886
9 » Sauerstoff . . .	= 900,00	. 35,244
	<hr/>	
	2553,59	. 100,000

## II. Geschmolzen.

20 At. Kohlenstoff . . .	= 1528,80	. 62,627
18 » Wasserstoff . . .	= 112,31	. 4,600
8 » Sauerstoff . . .	= 800,00	. 32,773
	<hr/>	
	2441,11	. 100,000

Das Catechin verliert beim Schmelzen 1 At. Wasser, und das krystallisirte hat daher die Formel:  $C_{20}H_{18}O_9 + aq$ . Nach Svanberg's Analyse enthält Catechin, über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet: 62,53 C, 4,72 H, 32,75 O, was genau mit II. übereinstimmt. Hagen fand Catechin bei 100° getrocknet zusammengesetzt aus: 57,86 C, 5,14 H, 36,99 O. Es ist möglich, dass dieses Catechin nicht vollkommen getrocknet war. Nimmt man an, dass darin noch  $\frac{1}{2}$  At. Wasser geblieben ist, und berechnet hiernach die Zusammensetzung desselben, so erhält man in der That Zahlen, die mit I. fast genau überein-

stimmen, und die Widersprüche über die Zusammensetzung dieses Körpers wären erklärt (*s. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37. S. 325, 338 u. 306*).

**Darstellung.** Bengalisches Catechu wird wiederholt mit kaltem Wasser digerirt und gewaschen, welches Catechugerbsäure entzieht und das Catechin mit Gerbsäureabsatz vermengt hinterlässt. Beide werden in der 8fachen Menge kochenden Wassers gelöst. Beim Erkalten der Auflösung scheidet sich das Catechin bräunlich ab. Es wird nochmals in heißem Wasser gelöst und entweder durch Behandlung mit Thierkohle gereinigt (nach *Wackenroder* muss letztere vorher mit Salzsäure ausgezogen seyn, weil alkalische Thierkohle dem Catechin die Eigenschaft zu krystallisiren benimmt) oder, indem man zur Auflösung Bleiessig setzt, so lange noch ein durch Absatzmaterie gefärbter Niederschlag entsteht, welchen man entfernt, sodann das Catechin mit Bleiessig vollständig niederschlägt und den gewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man wendet dabei concentrirte Auflösungen an, aus welchen sich beim Erkalten das Catechin mit schneeweißer Farbe ausscheidet, welches neben Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet wird. Beim Trocknen an der Luft wird es gelblich. Alles mit dem Catechin in Berührung kommende Filtrirpapier muss vorher durch Salzsäure ausgewaschen seyn, weil Spuren von Eisen, Kalk oder Alkalien hinreichen, an der Luft das Catechin roth zu färben.

**Eigenschaften.** Das Catechin stellt ein aus äußerst kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, weißes Pulver dar. Nach *Wackenroder* enthalten 1133 Wasser, bei 17°, einen Theil Catechin gelöst. Diese Auflösung ist farblos, fast geschmacklos und verändert nicht die Farbe des Lackmuspapiers. In der Siedhitze lösen 2 bis 3 Thle. Wasser einen Theil Catechin und diese Auflösung soll in der Wärme deutlich sauer reagiren. Beim Erkalten geseht sie zu einem Brei. Das Catechin löst sich ferner in 5 bis 6 Thln. kaltem und in 2 bis 3 Thln. heißem Alkohol und in 120 Aether in der Kälte und in 7 bis 8 Thln. desselben in der Hitze. Verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure lösen das Catechin unverändert. Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe. Schwefelsäure, damit erwärmt, giebt eine intensiv purpurrothe Auflösung. Chlor zerstört das Catechin. Das krystallisirte Catechin schmilzt leicht in der Wärme. Nach *Zwenger* ist sein Schmelzpunkt bei 217°. Beim vorsichtigen Erwärmen (auf eine Glasplatte gestreut) verliert es 1 At. Wasser. In höherer Temperatur wird es zersetzt.

**Verbindungen.** Das Catechin ist unfähig, mit den Basen bestimmte Verbindungen zu bilden, indem dieselben stets eine Zersetzung desselben bewirken. Es absorbirt zwar schnell das Ammoniak, verliert es aber unter der Luftpumpe wieder vollständig. Mit den wässrigen Alkalien in Berührung zersetzt es sich augenblicklich, indem die Auflösungen sich anfangs gelb, roth, endlich schwarz färben. Kohlensaure Alkalien verhalten sich, ohne dass die Kohlensäure ausgetrieben wird, ebenso. In den Auflösungen des Kalks, Baryts und deren essigsauren und salzsauren Salzen erzeugt Catechin keine Niederschläge. Bleisalze bilden damit eine weiße, voluminöse Fällung. Es färbt und fällt ferner Eisenchlorid intensiv grün, Eisenvitriol blaugrün bis blauschwarz, essigsaures Kupferoxyd braun und schwarz, Silbersalze und Goldchlorid braun, Platinchlorid weißgelb. Diese Färbungen und Niederschläge entstehen bei mehren erst nach einiger Zeit. Sie sind stets von Zersetzung des

Catechins und bei den drei letzten Metallen von Reduction derselben begleitet. Leim- und Stärkelösung, Chinin- und Morphinsalze, sowie Brechweinsteinlösung werden von Catechin nicht gefällt.

**Zersetzungen.** Wenn Catechin in einer Retorte rasch über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so entweichen Wasser, schwere, weiße, stechend riechende Dämpfe, Kohlensäure und Kohlenoxyd und in der Vorlage sammelt sich eine braune, sauer reagirende Flüssigkeit, die neben Brenzöl eine krystallisirbare Substanz, das Brenzcatechin enthält. Dasselbe scheidet sich beim Abdampfen aus, wobei das Brenzöl durch Sauerstoffaufnahme größtentheils in schwarzes Harz verwandelt und durch ein Filter entfernt wird. Die unreine Krystallmasse wird durch wiederholte Sublimationen gereinigt. Man stellt das Brenzcatechin am zweckmäßigsten dar, wenn man gradezu Catechin der trocknen Destillation unterwirft. Das gereinigte Brenzcatechin sublimirt in weißen, glänzenden Blätchen, ähnlich der Benzoësäure, schmeckt scharf, bitter und brennend, riecht brenzlich, schmilzt bei 126°, verbreitet weiter erhitzt reizende Dämpfe, verbrennt mit glänzender Flamme und wird bei der Sublimation mit Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes theilweise zersetzt. Seine Auflösung reagirt nicht sauer und zeigt im Wesentlichen gegen Salze und Leimlösung ein übereinstimmendes Verhalten mit der des Catechins. Namentlich ist die grüne Färbung mit Eisenchlorid sehr ausgezeichnet und es würde als Reagens das Kaliumeiseneyanür an Empfindlichkeit übertreffen.

Das Brenzcatechin hat nach der Analyse von Zwenger folgende Zusammensetzung:

6 At. Kohlenstoff . .	458,640	. .	65,889
6 » Wasserstoff . .	37,438	. .	5,378
2 » Sauerstoff . .	200,000	. .	28,733
			<hr/>
	696,078	. .	100,000

Andere Zersetzungsproducte entstehen aus dem Catechin, wenn es mit reinen oder kohlensauren Alkalien bei Gegenwart von Luft in Berührung kommt. Unter Sauerstoffaufnahme entstehen bei Anwendung der ersteren schwarze, und mit kohlensaurem Alkali rothe Auflösungen. Dieselben enthalten nach Svanberg Verbindungen von Alkali mit Säuren, die durch Zersetzung des Catechins entstanden sind und die er Japonsäure und Rubinssäure (s. diese) genannt hat.

**Catechu** (*Succus s. Extractum Catechu; Terra japonica; Cachou*). Das Catechu ist ein gerbstoffreiches Extract, welches von mehreren Pflanzen abgeleitet wird. Man unterscheidet hauptsächlich drei Sorten: 1) Das Bombay-Catechu, als dessen Mutterpflanze man die *Areca catechu* betrachtet. Es wird bereitet, indem die Früchte der Areka-Palme mit Wasser ausgekocht werden. Das Extract aus den ersten Auskochungen soll eine gerbstoffreichere Sorte (*Cassu*), das aus den späteren eine geringere Sorte (*Coury*) darstellen. Das Bombay-Catechu erscheint in specifisch schweren, unregelmäßigen Stücken, von dunkelbrauner Farbe. Es ist undurchsichtig, von ebnem, schwach fettig glänzendem Bruch. Eine Sorte desselben, *Catechu verum* genannt, hat eine mehr braunrothe Farbe, Fettglanz, splittrig-muschlichen Bruch und durchscheinende Kanten. Das unreinere Catechu ist öfters mit Pflanzentheilen gemischt. Das Bombay-Catechu wird von kochendem Wasser beinahe gänzlich zu einer stark dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst,

die sehr reich ist an Gerbsäure und mit Leimlösung und Schwefelsäure starke Niederschläge erzeugt. Von der Areka-Palme werden auch die getrockneten Früchte in den Handel gebracht, welche nach Abrechnung einiger unwesentlicher Bestandtheile sich dem Catechu sehr ähnlich verhalten, da sie fast ganz aus demselben bestehen. 2) Bengalisches Catechu. Man leitet es von *Acacia* (*Mimosa*) Catechu ab, aus deren Zweigen und unreifen Hülsen das Extract bereitet wird. Diese Pflanze soll indess auch Bombay-Catechu liefern. Das bengalische Catechu hat ein geringeres specifisches Gewicht und eine hellbraune, bis gelbbraune Farbe. Es ist undurchsichtig, auf dem Bruch nur schimmernd, von feinen, dunkelbraunen, glänzenden Streifen durchzogen. Mit kaltem Wasser behandelt, hinterlässt es einen größern Rückstand, von kochendem Wasser wird es beinah gänzlich aufgenommen und die Auflösung enthält weniger Gerbsäure, aber mehr Catechin, als die der ersten Sorte. 3) Die dritte Sorte wird der *Nauclea* (*Uncaria*) Gambir zugeschrieben, von der man sonst das Kino ableitet. Sie wird Gambir genannt und kommt in 1 bis 1½ Zoll dicken Würfeln vor, die undurchsichtig sind und eine gleichförmige, braungelbe bis hellgelbbraune Färbung besitzen. Ihr Bruch ist immer eben und matt, zuweilen unter der Lupe von glänzenden Punkten schimmernd. Dieses Catechu wird von kaltem Wasser nur wenig, von kochendem Wasser beinahe vollständig aufgelöst. Die dunkelbraunrothe, schleimige, trübe Auflösung wird von Hausenblase und Schwefelsäure reichlich gefällt. In Alkohol sind sämtliche Catechusorten fast ganz auflöslich.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Sorten von Catechu ist in qualitativer Hinsicht ziemlich gleich. Der Hauptbestandtheil derselben ist Gerbsäure, welche wegen besonderer Eigenschaften Catechugerbsäure genannt worden ist. Nach Runge ist sie an eine eigenthümliche Base gebunden, welche er jedoch nicht dargestellt hat. In geringerer Menge ist in dem Catechu das Catechin enthalten und ein Zersetzungsproduct des letztern, welches Japonsäure genannt wurde. Außerdem findet man in dem Catechu unauflöslichen, braunen Gerbsäureabsatz, auflösliches Gummi, und als Verunreinigung, Pflanzenreste, Kalkerde, Thonerde und Sand.

Die wässrige Lösung des Catechu's besitzt, je nach dessen Güte, einen mehr oder weniger stark zusammenziehenden, nachher bitterlich süßen Geschmack. Gegen Reagentien verhält sie sich wie eine Auflösung der Catechugerbsäure (s. d.).

In der Wärme erweicht das Catechu und diese Eigenschaft ist benutzt worden, um das Catechu in Massen trügerisch aus dem würfelförmigen darzustellen. Stärker erhitzt, liefert es als Destillat ein milchiges Wasser, von brennendem Geschmack, nebst einigen Tropfen braunen Oels, die, filtrirt und verdampft, nadelförmige Prismen hinterlassen, die  $\frac{1}{10}$  vom Gewichte des Catechu's betragen und deren Auflösung Eisenoxydsalze prächtig grün färbt (Brenzcatechusäure nach Reinsch).

Das Catechu wird in der Medicin als adstringirendes Mittel angewendet. In der Technik benutzt man es zum Gerben und setzt ein Pfund desselben gleich 7 bis 8 Pfunden Eichenlohe. Auch in der Wolleufärberei wird es angewendet. Zu diesen Zwecken sind die gerbstoffreichsten Catechusorten, namentlich das Bombay-Catechu vorzuziehen.

S.

Catechusäure (*Acidum catechucicum*) s. Catechin.

Catechugerbsäure (*Acidum mimotannicum*). Hauptbestandtheil des Catechu's.

Zusammensetzung (Pelouze):  $C_{18}H_{18}O_8$  (?).

Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure, wie die Eichengerbsäure, nur 16 At. Wasserstoff enthält; sie wäre dann eine Verbindung des Radicals der Gerbsäure mit  $\frac{1}{2}$  weniger Sauerstoff, als in dieser enthalten ist.

Zur Darstellung der Catechugerbsäure wird der filtrirte, wässrige Auszug des Catechu's mit etwas Schwefelsäure vermischt und der entstehende geringe Niederschlag entfernt. Man setzt alsdann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe wird abfiltrirt und mit Schwefelsäure von gleicher Verdünnung, als die in der abgeschiedenen Flüssigkeit enthaltene, ausgewaschen, sodann zwischen Fließpapier gepresst. Er besteht aus einer Verbindung der Catechugerbsäure mit Schwefelsäure, welche man in kochendem Wasser auflöst und erkalten lässt, wodurch sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie ausscheidet, die durch ein Filter entfernt wird. Zu der klaren, rothgelben Auflösung setzt man feinerriebenes, kohlen-saures Bleioxyd in kleinen Mengen hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt. Man giebt noch einen kleinen Ueberschuss von Bleioxyd, so dass eine Probe der Flüssigkeit von einer sauren Chlorbariumlösung nicht getrübt wird. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist fast farblos oder schwach gelblich. Sie wird im luftleeren Raume verdampft und liefert die reine Säure in Gestalt einer durchsichtigen, zusammenhängenden, nicht gesprungenen Masse, welche in Wasser leicht und vollkommen löslich ist.

Man kann die Catechugerbsäure auch auf dieselbe Weise darstellen, wie die gewöhnliche Gerbsäure aus Galläpfeln (s. d.), indem man das grobe Pulver des Catechu's in einem kleinen Verdrängungsapparate mit Aether erschöpft. Die anfangs farblose, später gelbliche Auflösung hinterlässt nach dem Verdampfen des Aethers im luftleeren Raume die Säure als eine gröbere, ins Gelbe ziehende Masse vom Ansehen der Eichengerbsäure.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure stimmen im Allgemeinen mit denen der Eichengerbsäure überein. Sie ist auflöslich in Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Ihre Auflösung schmeckt rein adstringirend und wird durch Leimlösung gefällt. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt sie einen graugrünen Niederschlag und wird von Brechweinstein nicht gefällt, wodurch sie sich hauptsächlich von der Eichengerbsäure unterscheidet. Mit Eisenoxydulsalzen bildet sie keinen Niederschlag. Sie verbindet sich mit den Säuren, allein ihre Verbindung mit der Schwefelsäure ist weniger beständig und leichter löslich, als die der Eichengerbsäure mit Schwefelsäure, weshalb von der letzten ein großer Ueberschuss zu ihrer Ausfällung erfordert wird.

Die wässrige Lösung der Catechugerbsäure ist an der Luft sehr veränderlich. Sie färbt sich schnell und wird mit der Zeit ganz dunkelroth und hinterlässt beim Verdampfen eine durchsichtige, dunkelrothe Masse, die in Wasser nicht vollständig wieder löslich ist und denselben Gerbsäureabsatz hinterlässt, wie das Catechu.

Beim Erhitzen der Catechugerbsäure backt dieselbe zusammen, raucht und giebt als Product der Destillation eine ungefärbte Flüssigkeit

und ein gelbes, brenzliches Oel. Die Flüssigkeit schmeckt scharf, brenzlich, sie fällt Eisenoxydsalze mit grüngrauer Farbe und nimmt durch Aetzkali eine braune Farbe an, ohne Entwicklung von Ammoniak.

s.

**Catechugerbsaure Salze.** Die Verbindungen der Catechugerbsäure mit den Salzbasen zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit der sie sich an der Luft verändern, und der Umstand, dass sie meist schon theilweise zersetzt sind, bevor man sie trocken erhält, macht die Untersuchung und Analyse derselben fast unmöglich. Das Kalisalz ist, im Gegensatz zu dem der Eichengerbsäure, leicht löslich und bildet nach dem Eintrocknen ein dunkelbraunes, durchscheinendes Extract; bei Zusatz einer Säure fällt es die Leimlösung. Die alkalischen Erden, die Erden und Metalloxyde bilden mit der Catechugerbsäure schwerlösliche Niederschläge, analog den durch die Eichengerbsäure entstandenen. Des Verhaltens der Säure gegen die Oxydsalze des Eisens und Antimons ist oben Erwähnung geschehen.

s.

**Cathartin** (Sennesbitter), wirksamer Stoff aus den Sennesblättern (*Cassia Senna*) von Lassaigne und Feneulle dargestellt.

Das Decoct der Sennesblätter wird mit Bleizucker versetzt, zur Entfernung eines gelben Farbstoffs, und das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wird zum Extract verdampft und dieses mit Alkohol behandelt, wobei eine braune, gummiartige Substanz zurückbleibt. Die alkoholische Lösung enthält, außer dem Cathartin, essigsäures Kali, dessen Kaligehalt man durch Schwefelsäure niederschlägt. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch kohlen-säures Bleioxyd, und was von diesem aufgelöst bleibt, durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen das Cathartin.

Das Cathartin hat eine dunkel rothgelbe Farbe, ist nicht krystallisirbar, hat einen eigenen Geruch und einen bitteren, ekelhaften Geschmack; es wird feucht an der Luft und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; unlöslich in Aether. Es giebt bei der Destillation kein Ammoniak. Von Chlor wird es gebleicht und zerstört, von Jod nicht verändert. Alkalien färben es dunkler, von schwefelsaurer Thonerde wird es braun; von Brechweinstein und neutralem essigsäuren Bleioxyd wird es nicht gefällt, dagegen aber vom basischen essigsäuren Bleioxyd, welches einen hellgelben Niederschlag bewirkt. Von Galläpfelaufguss wird es mit derselben Farbe gefällt.

Das Cathartin enthält keine Pflanzenbase und verbindet sich nicht mit den Säuren. Innerlich genommen wirkt es purgirend und brechen-erregend. Das aus den Samen von *Cytisus Laburnum* dargestellte Cytisin besitzt viele Aehnlichkeit mit dem Cathartin.

s.

#### Causticität s. Aetzbarkeit.

**Caviar.** Der Rogen des Hausen (*Accipenser Huso*), der mit Seesalz eingesalzen, gepresst und in Fässer geschlagen versendet wird. Er wird vorzüglich an den russischen Flüssen Don, Wolga, Jaik etc. bereitet und besteht aus runden Eiern, die etwas kleiner sind, als der Froschlaich. Man unterscheidet schwarzen und weißen Caviar. Es ist anzunehmen, dass er kleine Mengen von Jod enthält, die von dem Seesalz herrühren.

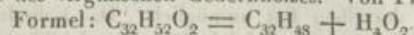
Nach der Analyse von John enthält frischer, ungepresster Caviar:

7\*

Gelbes, schmieriges, riechendes Oel 4,3; auflöslchen Eiweißstoff 6,2; unauflöslchen Eiweißstoff 24,8; Kochsalz mit etwas schwefelsaurem Natron 6,7; Thierleim, phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Eisen, ungefähr 0,5; Wasser 57,5. *S.*

Cavolinit, ein für eigenthümlich gehaltenes Mineral vom Vesuv, welches sich später als Nephelin erwies. *R.*

Cedernöl, krystallisirtes. Bestandtheil des ätherischen Oels des virginischen Cedernholzes. Von Ph. Walter untersucht.



Zusammensetzung (Walter):

		Berechnet.	Gefunden.
32 At. Kohlenstoff	. 2445,9	. 82,3	. 81,76
52 " Wasserstoff	. 324,4	. 10,9	. 11,32
2 " Sauerstoff	. 200,0	. 6,8	. 6,92
	2970,3	100,0	100,00

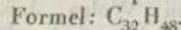
Das rohe Cedernöl bildet eine weiche, krystallinische Masse, die durch den Farbstoff des Holzes schwach gelb gefärbt ist; es fängt bei der Destillation zwischen 100 und 150° C. an zu sieden, wobei aber nur Wasser übergeht, welches mit etwas festem Oel beladen ist. Das rohe, wasserfreie Oel erstarrt bei 27° C., fängt bei 272° C. an zu sieden, destillirt bei 282° größtentheils über, zuletzt steigt der Siedepunkt auf 300°. Der Rückstand in der Retorte ist schwer flüssig, braun und bestand bei dem von Walter untersuchten Oele aus Holzstückchen, färbender Materie und aus zersetztem Oel.

Zur Darstellung des festen Cedernöls presst man das Destillat zwischen feinem Leinen, wodurch der größte Theil des flüssigen, strohgelb gefärbten Oels entfernt wird, und krystallisirt die feste Masse wiederholt in Alkohol um. Das aus Alkohol krystallisirte Cedernöl bildet seiden-glänzende Nadeln, das geschmolzene erstarrt zu krystallinischen Massen. Es riecht eigenthümlich, schmilzt bei 74° C., siedet bei 282° C., löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol. Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure entsteht daraus Cedren (s. diesen Art.), gegen Phosphorchlorid und gegen Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das feste Pfeffermünzöl.

Das specif. Gew. des Cedernöls im Dampfzustande fand Walter = 8,4, während die Rechnung, wonach es in einem Aequivalent 4 Vol. Dampf enthält, 8,1 verlangt.

Durch wiederholte Destillation des flüssigen, von dem festen durch Pressen getrennten Cedernöls erhielt Walter ein bei 264 — 268° siedendes Product, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cedren besaß. Walter erhielt 88,86 Kohlenstoff und 11,30 Wasserstoff. Es riecht angenehmer als das Cedren, hat ein specif. Gew. von 0,98 bei 14,5° C. und einen etwas höhern Siedpunkt als das Cedren, was vielleicht von noch beigemengtem festen Oel abhängt. *WL*

Cedren. Zersetzungsproduct des krystallisirten Cedernöls durch wasserfreie Phosphorsäure.



Zusammensetzung (Walter):

		Berechnet.	Gefunden.
32 At. Kohlenstoff	. . 2445,9	. 89,0	. 88,9
48 " Wasserstoff	. . 299,5	. 11,0	. 11,4
	2745,4	100,0	100,3

Bringt man zu dem in einer Retorte geschmolzenen Cedernöl wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen, um eine zu große Temperaturerhöhung zu vermeiden, so färbt sich die Säure schwarz und es entsteht eine schwerflüssige Masse, auf deren Oberfläche ein gelber Körper schwimmt, den man durch Destillation abscheidet. Das Destillat wird noch mehrmals mit Phosphorsäure behandelt, bis sich diese nicht mehr färbt. Man erhält so das Cedren als schwach gelbliche, eigenthümlich aromatisch riechende, anfangs schwach, hintennach pfefferartig schmeckende Flüssigkeit, die bei 248° siedet und bei 14,5° C. ein specif. Gew. von 0,984 hat. Das specif. Gew. des Cedrendampfes fand Walter = 7,9, die Rechnung verlangt 7,5. Es enthält also in einem Äquivalente 4 Vol. Dampf. Wl.

**Cedriret**, von Reichenbach entdeckt; Zusammensetzung unbekannt.

Es wird aus dem Theer von der trocknen Destillation von Buchenholz erhalten. Der Theer wird destillirt, das übergegangene Oel mit kohlen-saurem Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden von dem ungelöst gebliebenen Oele geschieden, mit Essigsäure neutralisirt, wobei sich wieder Oel abscheidet, und dann der Destillation unterworfen. Das erste  $\frac{1}{2}$  Destillat wird für sich genommen; das folgende hat die Eigenschaft, sich mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder saurem chromsauren Kali und Weinsäure roth zu färben, und nach kurzer Zeit einen rothen, aus netzförmig sich verwebenden Krystallnadeln bestehenden Niederschlag zu bilden, der die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam absetzt und diese farblos hinterlässt. Aehnlich verhalten sich alle leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, selbst durch die Luft färbt sich die Flüssigkeit roth. Diese rothen Krystalle sind das Cedriret (aus Cedrium, Theerwasser, und Rete, Netz). Es ist also offenbar ein durch diese Behandlung erst entstehendes Oxydationsproduct aus einem andern in dem Theeröl enthaltenen Körper, der wahrscheinlich auch Theil hat an den Farben-Veränderungen, welche der Holzessig, das Theeröl, das Kreosotwasser, an der Luft erleiden.

Das Cedriret krystallisirt in feinen, rothen Nadeln, ist nicht schmelzbar, wird beim Erhitzen sehr leicht zersetzt, verbrennt mit Flamme und ohne Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; von Kreosot wird es mit Purpurfarbe gelöst. Sowohl beim Erhitzen als im Sonnenlicht wird es in dieser Lösung zerstört, die dabei gelb wird. Von Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, wird es mit indigblauer Farbe gelöst; beim Erwärmen wird es zerstört. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf, von concentrirter wird es zerstört. Wr.

**Cement, Cmentation u. s. w. s. Cäment, Cämentation u. s. w.**

**Centaurin**, wirksamer Bitterstoff des Cardobenediktenkrautes (*Centaurea benedicta*) s. Carduibenediktenbitter.

**Cephalot, Cerancephalot, gelbes Hirnwachs.** — Couërbe beschrieb unter diesem Namen eine cautschukähnliche, in

Alkohol unlösliche, in Aether wenig lösliche, phosphor- und schwefelhaltige Materie, als eigenthümlichen Bestandtheil des menschlichen Gehirns. Aus Fremy's Untersuchungen über das Gehirn ergibt sich aber, dass dieses Cephalot nur ein Gemenge von cerebrinsaurem Kalk oder Natron mit Spuren von Albumin und Oleophosphorsäure ist. *Wl.*

Cer s. Cerium.

*Cera di Palma.* Das Wachs von *Ceroxylon andicola* kommt, zur Verminderung seiner Brüchigkeit mit etwas Talg vermischt, in Gestalt von Broden und Kerzen, in dem Handel von Carthago unter diesem Namen vor (s. Palmwachs). *S.*

*Cerain.* Nach der Untersuchung von John besteht das Bienenwachs aus einer in Alkohol unlöslichen Substanz, dem Myricin und einer darin löslichen, dem Cerin. Das letztere enthält ein verseifbares Wachs Fett; der unverseifbare Theil desselben ist *Cerain* genannt worden. Das *Cerain* ist hart, spröde, schmilzt über  $70^{\circ}$  (Boudet und Boissenot); nach Ettling wird es noch nicht in siedender Kalilauge flüssig. Es löst sich leichter in Aether und Terpentinöl, als in Weingeist, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur größtentheils unzer setzt. Hess hat dagegen aus seiner Untersuchung des Wachses den Schluss gezogen, dass es fast gänzlich aus Myricin besteht, welches er als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{40}O$  betrachtet, wovon in dem gelben, vorzüglich aber in dem weißen Wachs stets ein kleiner Theil in Folge erlittener höherer Oxydation in eine Verbindung von  $C_{20}H_{40}O_3$  verwandelt ist, die er *Cerainsäure* nennt. Das sogenannte Cerin wäre hiernach ein Gemenge von Cerainsäure und Myricin, was indessen keineswegs erwiesen ist (s. Wachs und Cerin). *S.*

*Cerainsäure.* Oxydirtes Wachs?

Zusammensetzung (Hess):

		In 100 Thln.	Gefunden.
20 At. Kohlenstoff	1528,70	73,55	73,37
40 » Wasserstoff	249,59	12,00	12,14
3 » Sauerstoff	300,00	14,45	14,49
	2078,29	100,00	100,00

Das Atomgewicht dieser Säure ist aus keiner Verbindung derselben bestimmt worden (*Ann. d. Pharm. Bd. 27. S. 3*).

Die Cerainsäure wurde von Hess als Nebenproduct erhalten, indem derselbe Weizenstärkemehl zur Darstellung von Zuckersäure mit Salpetersäure behandelte. Die fette, obenauf schwimmende Materie wurde durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Eine kleine Menge von Cerainsäure soll in dem natürlichen Wachse der Bienen enthalten seyn, welche in dem gebleichten Wachse etwas mehr beträgt.

Die Cerainsäure gleicht in ihrem äußern Ansehen so ziemlich dem Wachs. Sie ist in Alkohol, und besonders in Aether löslich. Mit den Alkalien vereinigt sie sich leicht zu einer in Wasser löslichen Verbindung, die durch Säuren zersetzt wird.

Nach der Analyse des brasilianischen Wachses von Oppermann enthält dasselbe in 100 Thln. 72,77 Kohlenstoff, 12,03 Wasserstoff und 15,50 Sauerstoff und ist als identisch mit der Cerainsäure zu be-

trachten, da auch seine Eigenschaften mit denen der Säure vollkommen übereinstimmen. Das japanische Wachs, dessen Zusammensetzung nach den Analysen desselben Chemikers in 100 Thln. 70,97 Kohlenstoff, 12,07 Wasserstoff und 16,96 Sauerstoff ist, wäre eine Verbindung von  $20 \text{ CH}_2$  mit  $3\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff. Hess hält es für wahrscheinlich, dass zwei Oxydationsstufen des Wachses existiren, und das japanische Wachs könnte alsdann ein Gemenge der höher oxydirten Verbindung mit Cerainsäure seyn, Schlüsse, wozu bloße Zahlenresultate von Analysen nicht berechtigen (vergl. Wachs). S.

#### Cerancephalot s. Cephalot.

**Cerasin.** Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (?). Nach Guerin-Varry eine eigenthümliche Modification von Gummi, welche den in Wasser unlöslichen Bestandtheil des Gummi's der Prunusarten ausmacht.

Das Cerasin wird erhalten, wenn Kirschgummi so lange mit kaltem Wasser ausgezogen wird, als dieses noch etwas auflöst, worauf man den Rückstand abtropfen und im Wasserbad trocknen lässt. Das Kirschgummi liefert 34,9 Procent Cerasin, welches auf 90,60 Proc. Cerasin, 8,40 Wasser und 1,00 Asche enthält.

Das Cerasin ist fast farblos, halb durchscheinend, geschmacklos, geruchlos. Es lässt sich leicht pulvern, ist unkrystallisirbar; es ist unlöslich in Wasser, in welchem es etwas aufschwillt; in Alkohol ist es unlöslich. Es geht nicht in geistige Gährung über. Wenn es mit viel Wasser anhaltend gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, indem es sich in arabisches Gummi (Arabin n. G. V.) verwandelt, mit welchem es isomer ist. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert das Cerasin 15,5 Procent Schleimsäure (vergl. Art.: Gummi u. *Annal. d. Pharm. B. 4. p. 247; Berzel. Jahresbericht XIII. p. 279.*) S.

**Cerebrin.** — Fourcroy stellte 1793 aus dem Gehirn ein eigenthümliches, phosphorhaltiges Fett dar, welches Cerebrin, auch Hirnfett (L. Gmelin) und phosphorhaltiges Gallenfett genannt wurde. Es ist wohl nichts anderes als ein Gemenge von Cholesterin mit Fremy's Cerebrinsäure. Diese Materie scheidet sich mit der Zeit auch aus dem Alkohol ab, in welchem Präparate aufbewahrt werden, die Nerven oder Gehirn enthalten. Wl.

**Cerebrinsäure, acide cerebrique.** — Bestandtheil des Gehirns der Menschen und Thiere. — Schon von Vauquelin beobachtet, von Fremy aber zuletzt genauer untersucht.

Formel: ?

#### Zusammensetzung (Fremy):

In 100 Thln.

Kohlenstoff . . .	66,7
Wasserstoff . . .	10,6
Stickstoff . . .	2,3
Phosphor . . .	0,9
Sauerstoff . . .	19,5
	<hr/>
	100,0

Das menschliche Gehirn besteht, nach den neueren Untersuchungen von Fremy (*Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XL. S. 69*), aus zwei eigenthümlichen, im freien oder an Natron gebundenen Zustände vor-

handenen Säuren, der Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure, ferner aus Olein, Margarin, etwas Oel- und Margarinsäure, aus Cholesterin, aus eiweißartiger Materie und aus Wasser. Das Wasser beträgt 80 Thle., das Albumin 7 Thle. und die fetten Materien 5 Thle.

Zur Darstellung der Bestandtheile des Gehirns und namentlich der Cerebrinsäure behandelt man vorerst frisches, in kleine Stücke zerschnittenes Gehirn wiederholt mit kochendem Alkohol, indem man es mehre Tage damit in Berührung lässt. Es wird hierdurch fast der ganze Wassergehalt entfernt und der eiweißartige Bestandtheil in den coagulirten Zustand versetzt. Die Masse wird gepresst, in einem Mörser zerrieben und sogleich mit Aether zuerst kalt, dann heiß behandelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand wieder mit Aether behandelt, wodurch ein weißer Niederschlag gefällt wird, den man durch Abgießen trennt. Dieser Niederschlag, der an der Luft bald wachsartig wird, enthält Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure, meistens an Natron oder Kalk gebunden und gemengt mit etwas Gehirnalbunin, welches mit niedrigerissen wurde. Er wird mit kochendem, absolutem Alkohol, den man mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht hat, behandelt und filtrirt. Es bleibt Gyps und schwefelsaures Natron, gemengt mit Albumin, ungelöst; die Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure setzen sich beim Erkalten ab. Man wäscht die Masse mit kaltem Aether, wodurch die Oleophosphorsäure entfernt wird, und krystallisirt endlich die rückbleibende Cerebrinsäure mehrmals in kochendem Aether um (Fremy).

Die reine Cerebrinsäure ist weiß, körnig krystallinisch, völlig löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Aether. In kochendem Wasser quillt sie wie Stärke auf, scheint aber darin unlöslich zu seyn. Sie schmilzt nahe bei der Temperatur, in der sie sich zersetzt. Sie verbrennt unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen Geruchs und hinterlässt eine schwer verbrennende, sauer reagirende Kohle. Von Schwefelsäure wird sie geschwärzt, von Salpetersäure nur sehr langsam zersetzt.

Die Cerebrinsäure ist mit allen Basen verbindbar; sie unterscheidet sich indessen von den gewöhnlichen organischen Säuren durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und von den fetten Säuren durch ihren hohen Schmelzpunkt und durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen siedendes Wasser. Erhitzt man Cerebrinsäure mit verdünnten Auflösungen von Kali, Natron oder Ammoniak, so löst sie sich nicht auf, verbindet sich aber mit diesen verschiedenen Basen. Man erhält diese Verbindungen leichter, wenn man eine alkoholische Auflösung von Cerebrinsäure mit den Basen zusammenbringt, wo sogleich ein in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag entsteht. Kalk, Baryt und Strontian verbinden sich direct mit der Cerebrinsäure, indem sie ihr die Fähigkeit nehmen, in Wasser aufzuquellen. Das Barytsalz enthält 7,8 Proc. Baryt.

Die Cerebrinsäure macht den Hauptbestandtheil der von Couërbe Cerebrote genannten Materie aus; sie ist ferner in dem Cephalote und in geringer Menge an Kalk gebunden in dem Stearoonote desselben Chemikers enthalten (Fremy).

Wl.

Cerebrol, flüssiges Gehirnfett, Gehirnöl, Eléencephol. — Couërbe beschrieb unter letzterm Namen, welchen Berzelius in Cerebrol umänderte, als eigenthümliche, mit dem Cephalote isomere Materie eine aus dem Gehirn dargestellte, öartige Flüssigkeit.

Nach neueren Versuchen von Fremy ist dieses Cerebrot indessen nichts anderes als ein Gemenge von Olein, Oleophosphorsäure (s. dies. Art), Cerebrinsäure und Cholesterin. *W.*

**Cerebrot, Hirnwachs** (L. Gmelin), Markpulver, Myeloccon (Kühn). — Mit ersterem Namen bezeichnet Couërbe eine von ihm aus dem Gehirn abgeschiedene und analysirte schwefel- und phosphorhaltige Materie, die aber nach späteren Untersuchungen von Fremy ein Gemenge ist von Cerebrinsäure (s. diesen Art.) mit kleinen Quantitäten von cerebrinsaurem Kalk und von Gehirnalbumin. *W.*

**Cerin.** — In Alkohol löslicher Bestandtheil des Bienenwachses (John). Die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn gebleichtes Bienenwachs mit kochendem Alkohol behandelt wird, gesteht nach dem Erkalten zu einer, aus feinen Nadeln bestehenden, gallertartigen Masse. Die von dem Alkohol getrennte Substanz ist Cerin. Es löst sich in 16 Thln. kochendem Alkohol, schmilzt bei 62° (Boudet und Boissenot) und liefert, mit kaustischem Kali gekocht, einen trüben Seifenleim. Dampft man die alkalische Seife zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so lässt dieser eine feste, alkalifreie, wachsähnliche Substanz zurück, welche sich in heißem Alkohol löst und daraus in Flocken krystallisirt. Diese Substanz ist Cerain (s. dies. Art.). — Der von Chevreul Cerin genannte wachsartige Körper ist in dem Kork enthalten und wird durch Behandeln des mit Wasser ausgezogenen Korks mit heißem Alkohol gewonnen. Beim Erkalten scheidet sich zuerst Wachs aus; beim Verdampfen auf  $\frac{1}{6}$  krystallisirt das Cerin in kleinen weißen Nadeln (*Ann. de Chim. T. XCII. p. 170*). *W.*

**Cerin.** Ein zu Riddarhytta in Schweden mit dem Cerit vorkommendes schwarzes, krystallinisches Mineral, dessen Form nach G. Rose zum 1 und 1 axigen Krystallsysteme gehört; es bildet mit dem Allanit eine Gattung, unterscheidet sich aber nach Untersuchungen von Scheerer von diesem in chemischer Beziehung dadurch, dass ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Seine Formel ist:  $2(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_3 + 3 [3 (\text{CaO}, \text{FeO}, \text{CeO}, \text{LaO}, \text{MgO}) \cdot \text{SiO}_3]$ . *R.*

**Cerit**, das in der größten Menge vorkommende Cerium-Mineral, in dem zuerst das Cerium entdeckt wurde und welches bis jetzt nur zu Riddarhytta in Westmanland in Schweden in einer jetzt verlassenen Kupfergrube vorgekommen ist. Es findet sich nur in derben, feinkörnigen Massen von unbestimmter schwärzlich-röthlicher Farbe. Sein specif. Gew. ist = 4,93. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Von Säuren wird es ziemlich leicht zersetzt. Es ist ein wasserhaltiges Doppelsilicat von Ceroxydul und Lanthanerde. *R.*

**Cerium**, Cer, Cererium, einfacher metallischer Körper (nach dem Planeten Ceres benannt). Atomgewicht = 577,0 (Berlinger). Zeichen = Ce. 1803 von Berzelius und Hisinger, und gleichzeitig von Klaproth entdeckt\*). 1839 entdeckte Mosander, dass das bis dahin für einfach gehaltene Cerium noch einen zweiten, sehr ähnlichen, dasselbe überall begleitenden Körper, von ihm Lanthan genannt, enthält, welches seither in alle Cerverbindungen mit übergegangen war. — Die folgenden Angaben beziehen sich auf die lanthanfreien Verbindungen überall, wo nicht das Gegentheil angegeben ist.

\*) Neues Journal der Chemie, Bd. II, p. 397 u. 303.

## Zusammensetzung der wichtigsten Ceriumverbindungen.

(berechnet nach  $Ce = 577,00$ .)

	Formel.	Atomgew.	Metall.	Metalloid.
Cerbromür . .	$CeBr_2$	1555,31	37,09	62,90
Cerchlorid . .	$Ce_2Cl_6$	2481,95	46,50	53,50
Cerchlorür . .	$CeCl_2$	1019,65	56,59	43,41
Cercyanür . .	$CeCy_2$	906,91	63,62	36,38
Cerfluorid . .	$Ce_2F_6$	1855,40	62,20	37,80
Cerfluorür . .	$CeF_2$	810,80	71,17	28,83
Cerjodür . .	$CeJ_2$	2156,50	26,65	73,35
Ceroxydul . .	$CeO$	677,00	85,24	14,76
Ceroxydul-Oxyd	$CeO + 4 Ce_2O_3$	6493,00	79,98	20,02
Ceroxyd . .	$Ce_2O_3$	1454,00	79,37	20,63
Cersulfuret . .	$CeS$	778,17	74,15	25,85

Vorkommen. Mit Ausnahme des Fluorceriums nur oxydirt in wenigen, seltenen, skandinavischen, sibirischen und grönländischen Mineralien, namentlich im Cerit, Allanit, Gadolinit, Orthit etc.; der Cerit, kieselsaures Ceroxydul, wiewohl er bis jetzt nur an einem einzigen Orte, zu Riddarhytta in Schweden, gefunden worden ist, kommt in der größten Menge vor und ist das gewöhnliche Material zur Darstellung der Cerverbindungen.

Das Cerium ist nicht durch Kohle reducirbar. Die früheren Angaben von Vauquelin\*), nach welchen es durch Glühen des weinsauren Salzes reducirbar und dabei flüchtig seyn soll, beruhen auf einem Irrthum. Lanthanfreies Oxyd, mit einer berechneten Menge von Kohle vermischt und in einem Kohlentiegel eine Stunde lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, zeigte keine Spur von Reduction; unter dem Mikroskop erschien es nur zu durchscheinenden Theilchen zusammengesintert (Beringer). Die Angaben über seine Reducirbarkeit durch einen galvanischen Strom (Children) und durch das Knallgasgebläse sind nicht zuverlässig.

Die Reduction des Ceriums kann aber, wie Mosander gezeigt hat, ganz auf dieselbe Weise wie die des Aluminiums bewirkt werden, nämlich aus dem wasserfreien Chlorür (s. Cerchlorür) mittelst Kaliums oder Natriums. Die Einwirkung ist, wenigstens bei Anwendung des letztern, nicht bemerkbar; sie geht ohne Feuererscheinung vor sich und kann in einem Glasrohr vorgenommen werden. Man legt in das zugeschmolzene Ende eines etwas starken Glasrohrs eine Kugel von Natrium, darauf eine Lage von Cerchlorür, dann wieder Natrium und so fort, und erhitzt dann das Rohr zwischen Kohlenfeuer bis zum vollen Glühen und anfangenden Erweichen. Seine innere Fläche wird dabei schwarzbraun von reducirtem Silicium, welches sich aber nicht ablöst. Nach dem Erkalten zerschneidet man das Rohr in mehrere Stücke und wirft sie in ein großes Glas voll ganz kalten Wassers, wobei sich das noch freie Natrium oxydirt, das gebildete Chlornatrium sich auflöst und das Cerium sich als ein schweres, graues Pulver abscheidet. Man wäscht es wiederholt und rasch mit kaltem, kohlensäurefreiem Wasser, entfernt dabei das

\*\*) A. a. O. Bd. V. p. 197. — S. auch Laugier in Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XIX. p. 65. Beringer in Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 42.

etwa gebildete leichtere flockige Oxyd durch Abschlämmen, wäscht es zuletzt mit Alkohol ab und lässt es rasch trocknen.

Das von Mosander dargestellte lanthanhaltige Cerium war ein chocoladebraunes Pulver. Das reine Cerium dagegen ist grau, es sieht ganz wie Pulver von Platinschwamm aus und wird unter dem Polirstahl metallglänzend (Beringer). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzendem Feuer und lebhaftem Funkensprühen zu braunem Oxyd. Es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung, jedoch nur sehr langsam, so dass man bei seiner Darstellung durch die Behandlung mit Wasser nur wenig verliert. Bei Siedhitze geht diese Oxydation viel lebhafter vor sich. Es verwandelt sich dabei in flockiges Oxyd-Oxydulhydrat. Eben so oxydirt es sich nach und nach auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft, so wie mit Leichtigkeit durch die verdünntesten Säuren. Es verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlor-, Brom- und Schwefel-Gas.

Br.

Cerbromür, Bromcerium,  $\text{CeBr}_2$ , das lanthanhaltige war nicht krystallisirt zu erhalten und zerfließt. Bei Luftabschluss ist es ohne Zersetzung schmelzbar; bei Luftzutritt entweicht Brom und es bleibt ein in Wasser unlösliches basisches Bromid zurück.

Br.

Cercarburet, Kohlencorium, (lanthanhaltiges). Laugier erhielt, indem er Ceroxyd in einer Porzellanretorte mit Oel glühte, eine schwarze glänzende Materie, die beim Herausnehmen sich von selbst entzündete und wieder zu Oxyd verbrannte. Das Gewicht war sich gleich geblieben. Mosander zerlegte oxalsaures Ceroxydul bei nicht sehr hoher Temperatur, und behandelte das erhaltene schwarzgraue Pulver mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es hinterblieb ein in Säuren unlösliches Kohlencorium, das an der Luft erhitzt lebhaft zu Oxyd verglimmte. Dasselbe erhält man auch durch gelindes Glühen des weinsauren Oxydul-salzes.

Br.

Cerchlorid,  $\text{Ce}_2\text{Cl}_6$ . Es entsteht durch Behandeln des Ceroxyds mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte. Die Auflösung ist rothgelb und entwickelt bei der geringsten Erwärmung Chlorgas. Durch längeres Kochen verwandelt sie sich vollständig in eine Lösung von Cerchlorür. Br.

Cerchlorür,  $\text{CeCl}_3$ . Cerium in Chlorgas erhitzt, verbrennt lebhaft. Man erhält das wasserfreie Salz durch Erhitzen des Cersulfarets in einem Strome von trockenem Chlorgas. Es verflüchtigt sich Chlorschwefel und das Cerchlorür bleibt als eine weiße poröse Masse zurück (Mosander). Oder man versetzt eine Cerchlorürlösung mit Salmiak, verdampft zur Trockne und erhitzt das Gemenge in einem verschlossenen Gefäße, bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Bei starkem Glühen schmilzt es ohne zu sublimiren, und zersetzt sich bei Luftzutritt unter Entwicklung von Chlor. Es entsteht ferner, unter Entbindung von Sauerstoffgas, beim heftigen Glühen von Ceroxyd in Chlorgas. Man erhält es dann in Form einer geschmolzenen, krystallinischen Masse, die jedoch, wenn nicht die Einwirkung des Chlors sehr lange fortgesetzt wurde, noch Oxyd beigemischt enthält. Leichter geschieht seine Bildung, wenn man ein Gemenge von Ceroxyd und Kohle in Chlorgas glüht. In beiden Fällen erhält man dabei, wiewohl nur in geringer Menge, ein gelblich weißes Sublimat, das mit Wasser eine trübe Auflösung giebt, und ein Oxychlorür zu seyn scheint (Br.).

Das wasserfreie Salz löst sich unter starker Erhitzung in Wasser;

die Lösung ist farblos. Im krystallisirten wasserhaltigen Zustande erhält man es durch Behandeln von Ceroxyd mit Chlorwasserstoffsäure in der Hitze und Abdampfen der Lösung zur Syrupconsistenz. Gewöhnlich bildet es treppenförmig gereihte, undeutliche Krystalle, und nur selten gelingt es, sie wohl ausgebildet zu erhalten. Sie zerfließen an der Luft, lösen sich mit blass rosenrother Farbe in ihrem gleichen Gewichte Wassers und in 3 bis 4 Theilen Alkohol; die Auflösung brennt mit grüner funkelader Flamme. Versucht man das Wasser durch Erhitzen zu entfernen, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein Oxychlorür zurück, das in Säuren unlöslich ist. Bei stärkerm Glühen wird auch dieses zersetzt, und der Rückstand ist reines Ceroxyd. *Br.*

**Cercyanür, Cyancerium.** Versetzt man die Lösung eines Ceroxydulsalzes mit Cyankalium, so entsteht ein schleimiger weißer Niederschlag von Cercyanür, der aber schnell unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure in Ceroxydul-Oxydhydrat übergeht. *Br.*

**Cerfluorid,  $CeF_6$ .** Unlösliches gelbes Pulver. Es findet sich, wie es scheint, in Verbindung mit Ceroxyd und Cerfluorür, als gelbes, durchscheinendes Mineral theils im Granit bei Fahlun, theils im Cerit. *Br.*

**Cerfluorür,  $CeF_3$ ,** ist ein unlösliches, weißes Pulver. Es wird nicht durch Kalium zersetzt (*Mosander*). *Br.*

**Cerjodür, Jodcerium,  $CeJ_2$ .** Die Auflösung des Ceroxyduls in Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Abdampfen durch Ausscheidung von Jod. Nach dem Glühen der trocknen Masse bleibt reines Ceroxyd. *Br.*

**Cerkieselfluorür, Fluorsiliciumcerium.** Die Cersalze werden nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt. *Br.*

**Ceroxydul,  $CeO$ ,** ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden. Versetzt man eine Chlorceriumlösung mit kaustischen Alkalien, so entsteht ein schleimiger röthlichweißes Niederschlag von Ceroxydulhydrat, der beim Auswaschen und Trocknen an der Luft in ein Gemenge von Oxydul und Oxydhydrat übergeht (s. ferner Ceroxyduloxyd). *Br.*

**Ceroxydul-Oxyd,  $CeO + 4 Ce_2O_3$  (*Br.*),** bildet sich beim Glühen von Ceroxyd in Wasserstoffgas, so wie bei heftigem Glühen von oxalsaurem oder kohlsaurem Ceroxydul in verschlossenen Gefäßen. Schon beim Erwärmen über der Flamme einer Spirituslampe verliert das Ceroxyd in einem Strome von Wasserstoffgas seine Farbe; aber der Gewichtsverlust ist so unbedeutend, dass er nicht durch die Waage nachweisbar ist. In starker Rothglühhitze dagegen wird es in ein citrongelbes Pulver verwandelt, dessen Gewichtsabnahme das angegebene Verhältniss ausweist. Verdünnte Säuren nehmen daraus das Oxydul auf mit Hinterlassung des Oxyds. Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Chlor. An offener Luft verbrennt es leicht zu Oxyd. *Br.*

**Ceroxydulsalze.** Sie sind theils farblos, theils haben sie einen Stich ins Rosenrothe, gleich den Manganoxydulsalzen. Diese Färbung ist ihnen eigenthümlich und rührt weder von Mangan noch von Kobalt her. Durch längeres Kochen der Lösungen tritt sie stärker hervor (*Br.*). Die löslichen schmecken süß, hintennach zusammenziehend. Von den ihnen sehr ähnlichen Thorium- und Yttriumsalsen unterschei-

den sie sich dadurch, dass das aus ihren Lösungen durch kaustisches Kali gefällte Hydrat an der Luft gelb und beim Glühen zimmetbraun wird. Die neutralen Ceroxydsalze röthen das Lackmuspapier. Ihre Lösungen werden gefällt durch kohlen-saure, phosphorsaure, oxalsaure, chromsaure, arseniksaure, bernsteinsaure und selbst ameisensaure Alkalien. Kaliumeisencyanür erzeugt einen weissen Niederschlag. Schwefelwasserstoff verändert sie nicht; Ammoniumsulfhydrat fällt daraus Ceroxydhydrat. Am charakteristischsten ist ihre Eigenschaft mit schwefelsaurem Kali, wenn es darin aufgelöst wird, einen weissen, pulverigen Niederschlag von schwefelsaurem Ceroxydkali zu geben, welcher in Wasser sehr schwer, in schwefelsaurer Kalilösung ganz unlöslich ist. Die Lösung des schwefelsauren Ceroxyds trübt sich beim Kochen und setzt ein Salz mit anderm Wassergehalt ab, welches sich nur äusserst langsam in kaltem Wasser löst.

Br.

Ceroxyd, (Klaproth's Ochroiterde, v.  $\omega\chi\rho\sigma\varsigma$ , bräunlichgelb)  
 $Ce_2O_3$ .

Als Material zur Darstellung des Ceroxyds dient der Cerit (s. dies.). Man kann ihn mit Salzsäure oder Königswasser zersetzen, allein dies geschieht nur dann vollständig, wenn er höchst fein gerieben ist. Leichter wird die Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt. Das Mineralpulver erhitzt sich damit sehr stark und bildet, wenn man keinen zu grossen Säureüberschuss genommen hat, nach wenigen Minuten eine fast trockne Masse, die man nun mit Wasser auszieht. Um aus der schwefelsauren Lösung das Ceroxyd abzuscheiden, sättigt man dieselbe, gleichviel ob sie sauer oder neutral ist, ohne Anwendung von Wärme mit schwefelsaurem Kali, wodurch alles Cerium und Lanthan als sehr schwerlösliche Doppelsalze gefällt werden. Man stellt zu diesem Endzweck Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali so in die Flüssigkeit, dass sie noch über die Oberfläche derselben hinausragen. Das Doppelsalz wird nachher mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, worin es unlöslich ist, gewaschen und dann getrocknet (Berzelius). Mit schwefelsaurem Natron liefert das Ceroxydul eine entsprechende Verbindung; indess ist zur gänzlichen Abscheidung derselben Siedhitze erforderlich, wobei dann eine Verunreinigung des Niederschlags durch Eisen nicht vermieden werden kann (Br.). Das Kalidoppelsalz wird nun entweder durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge zerlegt, oder da man auf diese Weise nur sehr schwierig ein schwefelsäurefreies Ceroxyd erhält, mit seinem dreifachen Gewichte kohlen-sauren Natrons geschmolzen und die Masse dann mit heissem Wasser ausgelaugt; das ausgewaschene Oxyduloxyd ist immer frei von Schwefelsäure, dagegen wird es jetzt nur nach anhaltendem Kochen von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es ist daher besser, das Doppelsalz mit Kohle heftig zu glühen, das gebildete Schwefelkalium durch Auswaschen zu entfernen und das mit der überschüssigen Kohle gemengte Cersulfuret in verdünnter Salpetersäure zu lösen. Die Lösung, welche noch alles Lanthan enthält, wird zur Trockne verdunstet und das Salz durch Glühen zersetzt. Das zurückbleibende Oxyd wird zerrieben und 24 Stunden lang mit Wasser digerirt, dem man ungefähr 2 Proc. Salpetersäure zugemischt hat. Hierdurch wird alles Lanthan ausgezogen, ohne dass Ceroxyd aufgelöst wird. Die Lanthanlösung muss noch sauer reagiren, zum Beweis, dass Säure genug zum Ausziehen vorhanden war. Das Ceroxyd wird dann abfiltrirt und ausgewaschen (Berzelius).

Das Ceroxyd kann ebenso wie aus dem salpetersauren Salze, durch Glühen des Ceroxydul-Oxydhydrats, des oxalsauren, kohlensauren, ameisensauren und anderer pflanzensaurer Salze bei Luftzutritt erhalten werden. Seine Farbe wechselt je nach der Darstellungsweise vom Hellzimmtbraunen bis ins Dunkelbraune. Von concentrirter Salpetersäure wird es selbst in der Wärme nur schwierig aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich damit beinahe bis zum Kochen, indem sie es in ein leichtlösliches, gelbes Oxydsalz verwandelt. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. In der äußern Flamme mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, wird das Oxyd zu einer tiefrothen Perle aufgelöst, deren Farbe beim Erkalten abnimmt oder ganz verschwindet. In der innern Flamme wird das Glas farblos. Werden klare Perlen von Ceroxyd mit Borax und Phosphorsalz zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Dieses Verhalten unterscheidet das Ceroxyd hinlänglich von der Thor- und Yttererde

Br.

Ceroxydhydrat wird erhalten durch Fällen einer Ceroxydlösung mittelst kaustischem Kali. Ammoniak erzeugt basische Salze. Schleimige hellgelbe Materie, nach dem Trocknen dunkelgelb. Wird weder auf nassem noch auf trockenem Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst; dagegen nehmen kohlensaure Alkalien, besonders kohlensaures Ammoniak, kleine Mengen davon auf. Es zersetzt im Kochen die Ammoniaksalze.

Br.

Ceroxydsalze. Sie sind orangegelb und zeichnen sich wie die Oxydsalze durch einen säuerlich-süßen Geschmack aus. Mit schwefelsaurem Kali geben sie einen lebhaft orangegelben Niederschlag, der ein schwerlösliches Doppelsalz ist. Durch Chlorwasserstoffsäure werden sie in der Hitze unter Entwicklung von Chlor zu Oxydsalzen reducirt. Ammoniumsulfhydrat fällt sie weiß.

Br.

Cerseleniet, Selencerium, CeSe, entsteht durch Erhitzen von selenigsaurem Ceroxydul in Wasserstoffgas. Braunrothes, an feuchter Luft sich zersetzendes Pulver (lanthanhaltig. — Mosander).

Br.

Cersulfuret, Schwefelcerium, CeS. Cerium in Schwefelgas erhitzt, entzündet sich. Man erhält das Schwefelcerium entweder durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelkohlenstoffdämpfen, oder durch Schmelzen desselben mit Fünffach-Schwefelnatrium (1 Thl. auf 3 Thle.), und Auslaugen der Masse. Im ersten Falle stellt das lanthanhaltige ein mennigrothes, zartes Pulver, das lanthanfreie, ein hell rothbraunes Pulver dar, das sich in verdünnten Säuren leicht und unter Schwefelwasserstoffentwicklung auflöst. Das durch Hepar gebildete ist lebhaft gelb und besteht aus sehr kleinen glänzenden, dem Musivgold ähnlichen Krystallschüppchen, die sich unter dem Mikroskop durchscheinend zeigen, übrigens ebenfalls nur CeS sind. — Das Schwefelcerium verändert sich nicht an feuchter Luft. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas oder einem andern, nicht zersetzend wirkenden Gase geht seine Farbe, gleichwie die des Quecksilberoxyds momentan in Schwarz über. An der Luft erhitzt entwickelt es schweflige Säure und hinterlässt ein ziegelrothes, basisch schwefelsaures Salz.

Ein Ceriumoxysulfuret wird erhalten durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelwasserstoffgas. Grünliches, in Säuren unter Abscheidung von Schwefel sich auflösendes Pulver (Mosander).

Br.

Cerolith, Kerolith, ein derbes, fettglänzendes, grünlichgelbes

Mineral aus dem Serpentin Sachsens und Schlesiens. Scheint 3 MgO,  
2 SiO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub> + 15 aq. zu seyn. R.

Ceroxylin (Palmwachsharz). Formel: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> + O.

Zusammensetzung (Boussingault):

	Berechnet.	Gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . . .	1528,70 . . . .	83,61 . . . . 83,1
32 „ Wasserstoff . . . .	199,67 . . . .	10,91 . . . . 11,5
1 „ Sauerstoff . . . . .	100,00 . . . .	5,47 . . . . 5,4
	1828,37 . . . .	100,00 . . . . 100,00

Das Ceroxylin ist von Bonastre aus dem Palmwachs dargestellt worden, welches ein Gemenge dieses Harzes mit gewöhnlichem Wachs ist (s. d.). Man erhält es, wenn das Palmwachs in kochendem Alkohol aufgelöst wird, worauf sich nach dem Erkalten das Wachs abscheidet. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten zuerst wachshaltiges, später reines Ceroxylin, welches in weissen, krystallinischen, feinen Härchen anschießt. In der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge einer äusserst bittern Substanz, welche nach der Vermuthung von Boussingault das Salz einer unbekanntenen Pflanzenbase ist.

Das Ceroxylin ist farblos krystallinisch und schmilzt bei einer 100° übersteigenden Temperatur, indem es eine bernsteingelbe Farbe annimmt. Beim Erstarren zerspringt es nach allen Richtungen. Es ist in Alkohol, namentlich in der Wärme, löslich, so wie auch in Aether und ätherischen Oelen. In seinen chemischen Eigenschaften nähert es sich den Unterharzen von Bonastre und seine Zusammensetzung ist dieselbe, die Rose für das Elemiharz gefunden hat (*Annal d. Chim. et d. Phys. Mai 1835. p. 19 — 24.*), S.

Cerosin, Cerosie. Formel: C<sub>48</sub>H<sub>100</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>48</sub>H<sub>96</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Zusammensetzung (Dumas):

	Berechnet.	Gefunden.
48 At. Kohlenstoff. 3668,88 . .	81,66 . .	81,4
100 „ Wasserstoff 623,97 . .	13,88 . .	14,2
2 „ Sauerstoff . 200,00 . .	4,46 . .	4,4
1 „ Cerosin = 4492,85 .	100,00 .	100,0

Auf der Oberfläche des violetten und anderer Zuckerrohrarten scheidet sich eine weisse oder graugrüne, wachsartige Materie ab, die entweder durch Abschaben oder beim Erhitzen des Saftes zum Sieden, wo sie sich mit dem Schaume oben abscheidet, gesammelt werden kann. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Das Cerosin bildet feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche Papier nicht bellecken, zwischen den Fingern nicht weich werden und sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt bei 82° C., wird bei 80° wieder fest, von 0,961 specif. Gew. bei 10°, geruchlos, erleidet durch Kochen mit Kali keine Veränderung und verändert sich nicht an der Luft. Es ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, völlig löslich in kochendem, damit beim Erkalten eine opodeldockähnliche Masse bildend. Unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heissem Aether. (Avequin.) W.

Ceten, cetène. — Zersetzungsproduct des Aethals durch wasserfreie Phosphorsäure.

Formel: C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>.

## Zusammensetzung (Dumas und Peligot).

	In 100 Thln.	
32 At. Kohlenstoff . . . . .	2445,92	85,96
64 » Wasserstoff . . . . .	399,34	14,04
1 At. Cetin . . . . .	2845,26	100,00

## oder in Volumen:

8 Vol. Kohlenstoff . . .	= 6,7423
16 » Wasserstoff . . .	= 1,1008
1 Vol. Cetin . . . . .	= 7,8431.

Unterwirft man Aethyl mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, so geht Cetin über, welches in Folge einer Bildung und Entziehung von 2 At. Wasser entsteht.

Das Cetin ist eine farblose, ölarartige Flüssigkeit, macht auf Papier Fettflecke, ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether, entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. Siedpunkt nahe bei 275°; das specif. Gew. des Dampfs wurde = 8,007 gefunden.

J. L.

Cetin, Wallrathfett. — In dem Wallrath und dem Oel des Delphinus globiceps enthalten.

Zur Darstellung des Cetins wird fein zerriebener Wallrath wiederholt mit siedendem Weingeist von 0,816 specif. Gew. behandelt, bis der von dem Rückstande abfiltrirte Weingeist nichts Oeliges mehr hinterlässt. Das ungelöste ist reines Cetin.

Aus der warmgesättigten Auflösung krystallisirt das Cetin in geschmack- und geruchlosen feinen weißen Blättchen von Perlglanz; es schmilzt bei 49° (das aus Delphinöl bei 45°) und gesteht zu einer strahlend krystallinischen Masse, welche fest, hart und weniger fett im Anfühlen ist, wie Wallrath. Bei 360° verflüchtigt sich das Cetin ohne Zersetzung. 100 Thle. siedender Weingeist von 0,821 specif. Gew. lösen 2,5 Cetin, welches sich beim Erkalten grolsentheils wieder absetzt; es ist leichter in Alkohol löslich, in Aether in der Wärme zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten fest wird; es ist in Holzgeist, Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Der trocknen Destillation unterworfen, erhält man unter partieller Zersetzung Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas, ferner 90 Proc. einer bei 23,5° schmelzbaren Masse, die neben unzersetztem Cetin, Cetylsäure und Cetin, aber kein Aethyl enthält. In der Retorte bleibt etwas Kohle (Smith). — Nach den Angaben von Bussy und Lecanu findet sich unter den Producten der trocknen Destillation des Wallraths, neben unzersetztem Cetin, Oel- und Margarinsäure, welche letztere auch nach Chevreul bei der Verseifung des Cetins mittelst ätzender Alkalien auftreten sollen. Chevreul erhielt bei der Verseifung des Cetins 40,6 Proc. Cetyloxydhydrat und 60,96 Proc. einer bei 43 — 44° schmelzenden Masse, welche Chevreul, auf diesen Schmelzpunkt gestützt, als ein Gemenge von 31,6 Margarinsäure und 29,3 Oelsäure hielt, und Dumas nahm auf diesen Grund und auf die Analyse des Cetins von Chevreul gestützt an, dass letzteres aus 2 At. Margarinsäure 1 At. Oelsäure und 3 At. Cetyloxyd ( $3 C_{32}H_{66}O$ ) zusammengesetzt sey.

Nach den neueren Untersuchungen von Smith (*Annal. d. Chem.*

und Pharm. Bd. XLII.) ist die Zusammensetzung des mehrmals umkry-  
stallisirten Wallraths folgende:

	berechnet.	gefunden.		Chevreul.	
64 At. Kohlenstoff	4854,40	80,18	80,70	81,08	81,6
128 » Wasserstoff	798,69	13,22	13,23	13,21	12,8
4 » Sauerstoff	400,00	6,60	6,07	5,71	5,6
1 At. Wallrath =	6053,09	100,00	100,00	100,00	100,0

Er enthält hiernach die Elemente von 1 At. Cetylsäure mit 1 At. Cetyloxyd (Aethyl):  $C_{32}H_{64}O_3 + C_{32}H_{66}O = C_{64}H_{128}O_4$ , von denen es wahrscheinlich ist, dass sie erst bei seiner Zersetzung durch kaustische Alkalien entstehen; bei der trockenen Destillation zerfiele er in 1 At. Cetylsäurehydrat und 1 At. Ceten;  $C_{32}H_{64}O_4 + C_{32}H_{64} = C_{64}H_{128}O_4$ . Smith hat nachgewiesen, dass diese Zersetzungsprocesse in der That so vor sich gehen, indem bei der Einwirkung von gepulvertem Kalihydrat auf Wallrath, bei einer Temperatur von 100 — 110°, keine anderen Producte als Cetylsäure und Aethyl entstehen. Die leichtere Schmelzbarkeit der von Chevreul erhaltenen fetten Säuren rührt nach Smith von einer Beimischung des im Wallrath immer enthaltenen flüssigen Oeles her. — Bei der vollständigen Oxydation des Wallraths durch concentrirte Salpetersäure entsteht, neben anderen, nicht weiter untersuchten Säuren, Adipinsäure, aber keine Korksäure (Smith), und bei der Destillation keine Fettsäure. Enthielte der Wallrath in der That Margarinensäure, so müsste man unter seinen Oxydationsproducten Korksäure, und bei einem Gehalt von Oelsäure in der trocknen Destillation nothwendig die Bildung von Fettsäure erwarten.

WL

Cetrarin, bitterer Stoff des isländischen Mooses (*Cetraria islandica*); von Berzelius dargestellt.

Die Zusammensetzung des Cetrarins ist nicht ausgemittelt. Aus seiner Verbindung mit Silberoxyd leitete Herberger ein Atomgewicht gleich 13972,68 (?) für dasselbe ab.

Zur Darstellung des Cetrarins wird isländisches Moos durch Kochen mit Alkohol so lange ausgezogen, als letzterer noch einen bitteren Geschmack annimmt. Aus dem Auszuge entfernt man den größten Theil des Alkohols durch die Destillation, worauf sich das Cetrarin aus der rückständigen Flüssigkeit in Körnern absetzt. Die Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten noch etwas Cetrarin. Das unreine Product wird ausgepresst, mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier wohl gedrückt, noch feucht zerbröckelt und mit Aether oder mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. in einem kleinen Verdrängungsapparate abgewaschen, wodurch etwas Chlorophyll entfernt wird. Die Abwaschflüssigkeit liefert beim stärkern Erkälten etwas Cetrarin, welches sie aufgelöst hatte. Dasselbe stellt nach dem Abwaschen ein weißes, leichtes Pulver dar, welches nochmals in 200 Theilen siedenden, absoluten Alkohols aufgelöst wird, aus dem es sich beim Erkälten in dendritischen, aus Körnern zusammengehäuften Massen absetzt. Eine kleine Menge von Cetrarin, die in dem Alkohol gelöst bleibt, wird nach dem Abdestilliren desselben in weniger reinem Zustande gewonnen. Nach Berzelius liefert das isländische Moos 3 Proc. Cetrarin.

Nach dem folgenden Verfahren von Rigatelli wird das Cetrarin weniger rein zum pharmaceutischen Gebrauche erhalten. Man kocht

1 Theil des feinerstosebenen isländischen Moores eine halbe Stunde lang mit Alkohol von 0,90, presst aus, filtrirt und behandelt den Rückstand mit zwei Theilen kalten Wassers. Beide Auszüge werden vermischt, auf je ein Pfund des Moores 7 Drachmen concentrirte Schwefelsäure hinzugesetzt und das Ganze mit 18 Theilen Wasser verdünnt. Das sich ausscheidende Cetrarin wird auf einem Filter mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen. In krystallinischen Körnern soll es sich ausscheiden, wenn man es in 24 Theilen kochenden Alkohols auflöst, dann mit 54 Theilen kochenden Wassers verdünnt und hierauf  $\frac{1}{5}$  concentrirter Schwefelsäure hinzufügt und langsam erkalten lässt. Dieses Verfahren lieferte auf ein Pfund Moos  $2\frac{1}{2}$  Drachmen Cetrarin, welches etwas Gyps aus den Kalkerdosalzen des Moores enthält und, wie oben angegeben wurde, vollkommen rein erhalten werden kann.

Das reine Cetrarin erscheint als ein vollkommen weißes, der Magnesia ähnliches Pulver, oder als ein dendritisches Haufwerk kleiner Kugeln, die selbst unter dem Mikroskop nicht krystallinisch sich darstellen. Etwas gepresst zeigt es einen Seidenglanz; es färbt stark ab. An der Luft ist es beständig; es ist geruchlos; seine alkoholische Auflösung schmeckt rein und höchst intensiv bitter. In Wasser sinkt es nach einiger Zeit unter. Das Cetrarin ist nicht schmelzbar; bei  $125^{\circ}$  wird es braun, bei  $160^{\circ}$  schwarz, bei  $200^{\circ}$  zersetzt es sich vollständig, unter Entwicklung eines rothgelblichen, sauer reagirenden Oeles und Hinterlassung einer aufgeblähten, vollkommen verbrennlichen Kohle.

Das Cetrarin ist in kaltem und kochendem Wasser kaum auflöslich. Am leichtesten wird es von absolutem Alkohol aufgelöst; 100 Theile desselben nehmen davon 1,70 in der Siedhitze und 0,28 bei  $14^{\circ}$  auf. Alkohol von 0,83 löst kochend 0,44, bei  $25^{\circ}$  nur 0,28 und bei  $14^{\circ}$  nur 0,04 Procent auf. 100 Theile absoluten Aethers lösen davon 0,93 in der Siedhitze und 0,57 bei  $14^{\circ}$ ; gewöhnlicher Aether 0,87 in der Siedhitze und 0,50 bei  $14^{\circ}$ . In ätherischen Oelen sind davon Spuren, in fetten Oelen nichts löslich. Die Auflösungen des Cetrarins verhalten sich gegen Reagenzpapiere vollkommen neutral.

Wenn Cetrarin anhaltend mit Wasser gekocht wird, so verändert sich sowohl der aufgelöste als der unaufgelöste Theil desselben, indem es eine gelbe, und am Ende braune Färbung, gleich wie Extractabsatz, erhält. Von verdünnten Mineralsäuren wird das Cetrarin in flockiger Form, jedoch nicht vollständig, niedergeschlagen. Gallussäure und Gerbsäure bringen in seiner Auflösung keine Veränderung hervor.

Das trockne Cetrarin wird von Chlor, Jod und Brom nicht verändert. Die concentrirten Mineralsäuren äußern eigenthümliche Einwirkungen auf dasselbe. Von Schwefelsäure wird es gelb, braun, rothbraun und endlich dunkelblutroth gefärbt. Die Lösung wird durch Wasser vollständig gefällt und der Niederschlag besitzt die Eigenschaften des Ulmins. Phosphorsäure bewirkt in der Wärme allmähig ein ähnliches Endresultat. Salpetersäure verwandelt das Cetrarin unter Entwicklung von salpetriger Säure in gelbbräunliches Harz und Oxalsäure.

Die concentrirte Salzsäure verwandelt das Cetrarin bei gelinder Wärme in eine blaue Substanz, Cetrarinblau, welche bei dem Trocknen eine hellblaue Farbe erhält. Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol wenig löslich; seine Auflösung schmeckt bitter. Von Alkalien wird er schnell in Ulmin verwandelt, von Schwefelsäure mit dunkelblutrother Farbe aufgelöst, von Salpetersäure schön carminroth gefärbt und dann

mit gelber Farbe gelöst. Diese Auflösungen liefern, wenn sie sogleich mit Wasser verdünnt werden, den Farbstoff fast unverändert wieder. Chlorwasserstoffgas erzeugt, auch selbst in der Wärme, diese blaue Substanz nicht aus dem Ulmin.

Das Cetrarin verbindet sich mit den Alkalien und alkalischen Erden. Von überschüssigem kaustischen Alkali wird es ähnlich, wie von Schwefelsäure, in eine braune Substanz verwandelt. Eine neutrale Verbindung mit Alkali erhält man, wenn in dessen Auflösung möglichst viel Cetrarin getragen wird, worauf man die Verbindung durch eine verdünnte Säure niederschlägt. Die auf diese Weise erhaltene Ammoniakverbindung lässt sich durch wiederholtes Auflösen in Alkohol rein und fast krystallinisch erhalten. Ihre Auflösung schmeckt bitter und verhält sich gegen Metallsalze wie die des reinen Cetrarins.

Die Auflösung des Cetrarins fällt die Eisensalze dunkelroth, die Kupfersalze grün und die Blei- und Silbersalze mit weißer Farbe. Es bringt ferner mehr oder weniger starke und gefärbte Niederschläge hervor mit den Salzen von Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Quecksilberoxyd und Manganoxydul. Goldlösung wird davon schwarz, Platinlösung lilafarben niedergeschlagen, beides erst nach mehreren Stunden. Mit Quecksilberoxydsalzen, Kaliumeisencyanür und -Cyanid erzeugt es keinen Niederschlag. Seine Verbindung mit Silber besteht aus 10,388 Silber und 89,611 Cetrarin. Die vorstehenden Beobachtungen sind von Herberger (*Ann. d. Pharm. Bd. XXI. p. 137*).

Rigatelli, welcher das Cetrarin ebenfalls darstellte und Salino antifebrile oder Lichen amarissimo nannte, giebt an, dass es in Italien mit günstigem Erfolge gegen das Wechselfieber angewendet werde.

Cetyl, *cetyle*. Symb. Ct. — Formel:  $C_{32}H_{66}$ . — Mit Cetyl bezeichnen wir ein, nach obiger Formel zusammengesetztes hypothetisches Radical, ähnlich dem Aethyl. — Mit 1 At. Sauerstoff bildet das Cetyl das Cetyloxyd. Das dem Alkohol entsprechende Hydrat dieses Oxyds ist das von Chevreul entdeckte Aethyl. Die chemische Natur des Aethyls, so wie seine dem Alkohol ähnliche Constitution wurde von Chevreul zuerst erkannt und sein Name aus den ersten Silben von Aether und Alkohol abgeleitet. Die Untersuchungen von Dumas und Peligot haben die Richtigkeit von Chevreul's Ansicht außer Zweifel gesetzt; sie stellten das Cetylchlorür und das doppelt schwefelsaure Cetyloxyd dar und Smith gab eine rationelle Formel über die Zusammensetzung des Wallraths, des einzigen Körpers, in welchem man das Cetyloxyd bis jetzt angetroffen hat.

J. L.

### Cetylchlorür, *chlorure de cetyle*.

Formel:  $C_{32}H_{66}Cl_2 = CtCl_2$ .

#### Zusammensetzung (Dumas und Peligot):

	In 100 Thln. Berechnet.	Gefunden.
32 At. Kohlenstoff . . . . .	2445,92 . . . . . 74,1 . . . . .	74,3 . . . . . 73,67
66 „ Wasserstoff . . . . .	411,82 . . . . . 12,4 . . . . .	12,2 . . . . . 12,32
2 „ Chlor . . . . .	442,65 . . . . . 13,5 . . . . .	12,5 . . . . . 13,70
1 At. Cetylchlorür =	3300,39 . . . . . 100,0 . . . . .	99,0 . . . . . 99,69

8\*

Gleiche Volumtheile Aethyl und Phosphorchlorid,  $P_2Cl_{10}$ , in einer Retorte gemengt, entwickeln unter starker Erhitzung und Schmelzung eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, bei weiterer Erwärmung destillirt Phosphorchlorür, Phosphorchlorid und zuletzt Cetylchlorür in der Form eines ölartigen Liquidums über, was sich durch Behandlung mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser von den Chloriden des Phosphors, obwohl schwierig befreien lässt. In der Retorte bleibt Phosphorsäure und phosphorsaures Cetyloxyd zurück. Es ist zweckmässig, das erhaltene Cetylchlorür einer zweiten Behandlung mit Phosphorchlorid zu unterwerfen, um einer Abwesenheit von beigemischtem Aethyl gewiss zu seyn. — Die Eigenschaften des Cetylchlorürs sind von Dumas und Peligot nicht näher angegeben worden. J. L.

Cetyloxydhydrat, Aethyl. Formel:  $C_{32}H_{66}O + aq. = ClO + aq.$

Zusammensetzung (Dumas und Peligot):

	In 100 Thln.
32 At. Kohlenstoff . . .	2445,92 . . 82,69
66 » Wasserstoff . . .	411,82 . . 13,93
1 » Sauerstoff . . . .	100,00 . . 3,38
1 » Cetyloxyd . . . =	2957,74 = 96,34
1 » Wasser . . . . =	112,48 = 3,66
1 At. Cetyloxydhydrat =	3070,22 . 100,00

Geschichte und Darstellung nach Chevreul s. Aethyl Thl. I. S. 104.

Nach Dumas und Peligot setzt man, zur Darstellung des Aethyls, geschmolzenem Wallrath Kalihydrat in grobem Pulver unter beständigem Umrühren zu, wo die Verbindung leicht und schnell und unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Sobald die Masse vollkommen fest geworden ist, behandelt man sie zuerst mit Wasser und zersetzt die gebildeten Seifen durch überschüssige, verdünnte, kochende Salzsäure; die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende ölartige Schicht wird mit Kalihydrat zum zweitenmale wie oben behandelt, wodurch der Rest des unzersetzt gebliebenen Wallraths vollkommen verseift wird. Man behandelt die Masse aufs Neue mit Wasser und kochender Salzsäure und digerirt nun das Gemenge von Cetylsäure und Aethyl mit Kalkmilch; es entsteht ein Gemenge von Aethyl mit cetylsaurem Kalk, welches, nach dem Austrocknen, an kalten Alkohol das Aethyl abgiebt.

Das Aethyl ist eine weisse, feste, krystallinische Masse, welche über  $48^\circ$  schmilzt, bei  $48^\circ$  erstarrt, beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern, aus der heissen Auflösung in Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt. Es verdampft leicht für sich oder mit Wasserdämpfen, destillirt unzersetzt, ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, löst sich nicht in Wasser, lässt sich im geschmolzenen Zustande mit warmem Alkohol in allen Verhältnissen mischen und ist leicht löslich in Aethyl. Es wird durch Salpetersäure zersetzt, bildet in gelinder Wärme mit concentrirter Schwefelsäure saures, schwefelsaures Cetyloxyd und geht, im reinen Zustande, mit Alkalien keine Verbindung ein. J. L.

Cetyloxyd-Kali, schwefelsaures. — Cetylsäure. 123

Cetyloxyd-Kali, schwefelsaures. Formel:  $2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{KO}$ .

Zusammensetzung (Dumas und Peligot):

	In 100 Thln.	
	berechnet.	gefunden.
1 At. schwefelsaures Kali . . . . .	1091,08 . . . . .	23,9 . . . . . 24,0
1 » Schwefelsäure . . . . .	501,16 . . . . .	11,0 . . . . . 11,7
32 » Kohlenstoff . . . . .	2445,92 . . . . .	53,7 . . . . . 53,1
66 » Wasserstoff . . . . .	411,82 . . . . .	9,0 . . . . . 9,1
1 » Sauerstoff . . . . .	100,00 . . . . .	2,4 . . . . . 2,1
<hr/>		
1 At. schwefels. Cetyloxyd-Kali =	4549,98 . . . . .	100,0 . . . . . 100,0

Aethyl und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich mit einander, bei gelinder Erwärmung im Wasserbade. Wird die erhaltene Verbindung in Alkohol gelöst, und eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol bis zur Neutralisation zugesetzt, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, schwefelsaures Cetyloxydkali und freies Aethyl bleiben gelöst. Die bei der Verdampfung des Alkohols erhaltenen Krystalle liefern nach mehrmaliger Krystallisation, mit Aether ausgewaschen, welcher das Aethyl löst, reines schwefelsaures Cetyloxyd-Kali, in dünnen, vollkommen weißen, perlmutterglänzenden Blättchen. Außer der Zusammensetzung sind von diesem Salze keine näheren Eigenschaften bekannt. J. L.

Cetylsäure, Aethylsäure, *acide cetylique*, *acide aethylique*. Symb.  $\overline{\text{Cet}}$ . — Entdeckt von Dumas und Stafs als Zersetzungsproduct des Aethyls durch Kalihydrat; sie entsteht ferner bei Behandlung des bei 100 — 110° geschmolzenen Wallraths mit demselben Körper (Smith) und macht einen Bestandtheil des japanischen Wachses aus, in dem sie an Glyceryloxyd gebunden ist (Meyer).

Formel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_3 + \text{aq}$ .

Zusammensetzung (Dumas und Stafs):

32 At. Kohlenstoff . . . . .	2445,92 . . . . .	75,37
64 » Wasserstoff . . . . .	399,34 . . . . .	12,30
4 » Sauerstoff . . . . .	400,00 . . . . .	12,33
<hr/>		
1 At. Cetylsäure . . . . .	3245,26 . . . . .	100,00

*Bildung.* Die empirische Formel des Cetyloxydhydrats ist  $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{O}_2$ , die des Hydrats der Cetylsäure  $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_4$ . Bei der Bildung der letztern sind demnach 2 Aeq. Wasserstoff des Cetyloxydhydrats ausgetreten und ersetzt in der Cetylsäure durch 2 Aeq. Sauerstoff; der letztere stammt von dem Wasser des Kalihydrats und es müssen demnach 4 Aeq. Wasserstoff (2 aus dem Cetyloxydhydrat und 2 aus dem zersetzten Wasser) frei werden.

Wenn man 1 Thl. Cetyloxydhydrat (Aethyl) mit 6 Thln. eines vorher gegliihten Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gepulvertem Kalk, bei einer Temperatur von 210 — 220° erhält, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas und es entsteht Cetylsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Bei Zusatz von Wasser löst sich cetylsaures Kali, nebst etwas Cetyloxydhydrat, auf. Die Auflösung versetzt man im concentrirten Zustande mit Kochsalz, wo sich cetylsaures Alkali, in Gestalt einer festwerdenden Seife abscheidet; sie wird wiederholt in Wasser gelöst und ausgesalzen, bis die wässrige Flüssigkeit nicht mehr ge-

färbt ist. Die erhaltene Seife wird zuletzt in reinem Wasser gelöst, die Auflösung mit einem Barytsalz gefällt, der erhaltene Niederschlag getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen, wo sich das beigemischte Aethyl löst. Aus der rückständigen Barytverbindung scheidet man die Säure, durch Behandlung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure. Durch Auflösung in Aether wird sie rein erhalten. — Auf ganz gleiche Weise gewinnt man die Cetylsäure aus dem bei der Bereitung des Aethyls erhaltenen cetylsauren Kalk (Smith).

Die Cetylsäure ist fest, farb- und geruchlos, leichter als Wasser; sie gesteht im geschmolzenen Zustande bei 55° in glänzenden strahlig vereinigten Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether; sie destillirt ohne Rückstand.

Cetylsaures Kali,  $\overline{\text{Cet}}$ , KO; (Dumas und Stafs.) — Dieses Salz ist weifs, perlmutterglänzend, seine concentrirte Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von viel Wasser zersetzt; es löst sich nicht in Aether.

Cetylsaures Natron krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern.

Cetylsaures Silberoxyd ist weifs, unveränderlich bei Lichtabschluss und bei 100°; es enthält 31,79 Proc. Oxyd. J. L.

Cevadin s. Hordein.

Ceylanit. Synonym mit Pleonast, einer Abänderung von Spinell.

Chabasit, ein zur Familie der Zeolithe gehöriges, in Formen des 3- und 3gliedrigen Systems (herrschend ein Rhomboëder mit einem Endkantenwinkel von 94° 46') krystallisirendes Mineral, dessen specif. Gew. = 2,0 bis 2,1, gewöhnlich farblos. Es findet sich vorzugsweise in Blasenräumen von Basalt und Phonolith. Die Zusammensetzung der meisten Chabasite lässt sich durch  $[3(\text{CaO}, \text{NaO}, \text{KO}) \cdot 2\text{SiO}_3] + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3) + 18 \text{ aq.}$  ausdrücken, während einige, durch einen etwas grössern Kieselsäuregehalt ausgezeichnet, besser der Formel  $(\text{CaO}, \text{NaO}, \text{KO}) \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3 + 6 \text{ aq.}$  entsprechen. R.

Chalcedon heissen gewisse Quarzabänderungen, welche vorzugsweise in kugeligen, traubigen, stalaktitischen Gestalten, von den verschiedensten Farben vorkommen, und als Ausfüllung der Blasenräume gewisser Mandelsteine, z. B. derer von Island, den Faröern, besonders charakteristisch sind. R.

Chaerophyllin. Destillirt man die Samen von *Chaerophyllum bulbosum* mit Wasser und Kalilauge, behandelt das mit Schwefelsäure gesättigte und verdampfte Destillat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, so bleibt nach dem Verdunsten dieser Auflösung ein Salz zurück, welches mit Kalihydrat einen starken Geruch nach der Pflanze entwickelt und beim Schmelzen verkohlt. (Polstorf.) W.

Chalcolith s. Uranit.

Chalilith, ein derbes zeolithartiges Fossil aus der Grafschaft Antrim in Irland, welches nach einer Analyse von Thomson die Bestandtheile des Thomsonits enthält. R.

Chamaeleon minerale ist in den Zeiten, wo wunderliche und pomphafte Namen ein wesentlicher Theil der Chemie waren, eine Verbindung von Mangansäure mit Kali genannt worden. Man stellte dieselbe gewöhnlich dar, indem 1 Theil feinerreicher Braunstein mit 3

Theilen Salpeter so lange gelinde geglüht wurde, bis die anfangs schmelzende Masse wieder fest und bröcklich wurde und eine ins Wasser geworfene Probe sich mit tief dunkelgrüner Farbe auflöst, welche bald durch alle Abstufungen in Violett und Röth übergeht. (S. mangansaurer und übermangansaurer Kali.)

S.

Chamoisit, ein dichtes, grünlichgraues Mineral von Chamoisin in Frankreich, welches ein wasserhaltiges Silicat von Eisenoxydul und Thonerde ist; wahrscheinlich ist es nur ein Gemenge.

R.

Champagner, moussirender, kohlenstoffhaltiger Wein, der in Frankreich in der Champagne bereitet wird. Das Verfahren ist hierbei ein eigenthümliches. Zur Erzielung eines Products von vorzüglicher Güte werden die Beeren (weiß oder rothe, oder beide gemischt) mit vieler Sorgfalt ausgelesen. Der Most wird erst nach 6 bis 15 Stunden, bei Anfang der Gährung, klar auf die Fässer gebracht. Gegen Weihnachten wird er abgestochen, nach 4 Wochen abermals und zugleich mit Hausenblase geklärt und dies nochmals wiederholt. Im März wird der junge Wein auf sehr starke Flaschen gebracht, indem man sie bis auf  $1\frac{1}{2}$  oder 2 Zoll Höhe unter dem Pfropfen füllt und diesen mit Bindfaden und Drath umbindet. Die Flaschen werden horizontal gelegt. Bei der in denselben sich entwickelnden Gährung zerspringen viele, in der Regel 6 bis 10 Procent. Dieser Process vollendet sich gegen September, wo alsdann die Flaschen 14 Tage lang auf die Köpfe gestellt und täglich sanft gerüttelt werden, wodurch der Absatz von der Gährung in dem Halse derselben sich ansammelt. Durch vorsichtiges Oeffnen der Pfropfen lässt man das Trübe herausbrausen, füllt mit gereinigtem Weine nach und verschließt die Flasche aufs Neue, und macht sie zur Versendung fertig, indem man den Pfropf von Außen mit Pech oder mit Zinnfolie überzieht. In Jahren oder Gegenden, wo der Wein nur einen geringen Zuckergehalt hat, erhält derselbe vor der Gährung einen Zusatz von Zucker, indem man auf jede Flasche etwa einen Fingerhut voll Zuckersyrup (Liqueur genannt), füllt. Wein, der nach Russland bestimmt ist, erhält die Hälfte mehr Zucker. Dasselbe Verfahren beobachtet man bei der Bereitung moussirender Weine in Deutschland, wo in Gegenden, die süße und wenig Weinsäure haltende Weine erzeugen, wie an der Mosel und in einigen Gegenden von Württemberg (Eßlingen) jährlich eine ungeheure Anzahl von Flaschen moussirenden Weines bereitet wird. Weniger geeignet hierzu ist der Rheinwein. Der weiß und rothe Champagner enthalten nach Fontenelle, dem Maß nach, 11 bis 12 Proc. Weingeist von  $0,935 = 42^\circ$  Richter, oder 4,9 Proc. absoluten Alkohols. Die meisten deutschen und auch französischen moussirenden Weine sind gewöhnliche mit Zucker versüßte Weine, die man unter starkem Druck mit Kohlensäure nach einem ähnlichen Verfahren wie zur Darstellung der künstlichen moussirenden Mineralwasser gesättigt hat.

S.

Champignons sind essbare Pilze aus dem Geschlechte *Agaricus*, (*A. campestris*, *A. edulis*), die mit anderen verwandten Arten leicht verwechselt werden. Der ächte Champignon hat einen etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll dicken und 1 bis 2 Zoll hohen, dichten, weißen, mit unvollkommenem Ring besetzten Strunk, einen anfangs rundlichen, geschlossenen, etwa nussgroßen, dann gewölbten, zuletzt ziemlich flachen Hut von 1 bis 3 Zoll Breite, der auf der Oberfläche weiß oder bräunlich und schuppig

ist. Die Lamellen stehen frei, sind bauchig gebogen, abwechselnd von ungleicher Länge, anfangs weißlich, dann schön rosenroth, zuletzt bräunlich und schwärzlich. Das Fleisch ist ziemlich dicht, der Geruch und Geschmack angenehm. Nach Vauquelin enthält der Champignon: braunes Fett, Osmazom (?), phosphorsaure, schwefelsaure und salzsaure Salze, Fungin. 8.

Charmotte wird die aus feuerfestem Thon mit einem Zusatz von gebrannten Thonscherben gefertigte Masse genannt. Man zerkleinert durch Pochwerke oder Walzwerke die untauglich gewordenen Porzellan- oder Steingutkapselscherben, siebt sie durch und mengt das gröbliche Pulver in bestimmtem Verhältniss dem schwer schmelzbaren Thone bei, entweder mittelst Durchtretens oder in der Thonknetmaschine. Verglaste Kapseln dürfen zu dem Pulver nicht genommen werden, da sie nicht gut binden und bei dem Formen der Masse den Arbeiter leicht verletzen. Diese Masse ist sehr wichtig für den Feuerbau, indem sie auch den höchsten Hitzegraden der Ofenfeuerung widersteht und höchstens an den Stellen verglast, wo sie unmittelbar mit Alkalien, mit der Asche in Berührung kommt. Man fertigt daraus Ziegelsteine, Charmottsteine, auch feuerfeste oder Porzellansteine genannt, Platten, Röhrensegmente, die Kapseln für Porzellan, Steingut etc, Tiegel, Beschläge für chemische und Tiegelöfen. Die Farbe solcher Fabricate ist gelblich weiß, ihre Härte nach dem Brennen ziemlich groß und sie sind schlechtere Wärmeleiter, als gewöhnliche Ziegelsteine, also auch in dieser Beziehung bei Feuerungsanlagen vorzuziehen. V.

Chelerythrin. Organische Salzbase, enthalten in der Wurzel und den unreifen Früchten, weniger in den Blättern des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*). Entdeckt von Probst. Zusammensetzung unbekannt.

Zur Gewinnung des Chelerythrins zieht man die Schöllkraut-Wurzel oder auch die zur Darstellung der Chelidonsäure mit kohlen-saurem Natron behandelte Pflanze mit Wasser aus, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden, fällt den Auszug mit Ammoniak und bringt den ausgewaschenen und gepressten Niederschlag in schwefelsäurehaltigen Alkohol. Dieser löst Chelerythrin und Chelidonin mit Harz und färbender Materie unter Zurücklassung von erdigen Materien und Salzen auf. Die Lösung wird mit etwas Wasser versetzt und dann der Weingeist abdestillirt. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit fällt man mit Ammoniak, süßt den Niederschlag aus und extrahirt ihn, nachdem man ihn möglichst rasch in gelinder Wärme getrocknet hat, mit Aether, welcher unter Zurücklassung des größten Theils des Chelidonins das Chelerythrin auszieht. Beim Verdunsten der Aether-Lösung bleibt eine zähe, grünliche Masse zurück, aus der durch Behandeln mit etwas salzsäurehaltigem Wasser das Chelerythrin mit dem durch den Aether ausgezogenen Antheile des Chelidonins ausgezogen wird, während harzartige Materie zurückbleibt. Die rothe, salzsaure Lösung verdunstet man in gelinder Wärme zur Trockne, und wäscht den Rückstand mit Aether, welcher salzsaures Chelerythrin mit etwas salzsaurem Chelidonin ungelöst zurücklässt. Beide trennt man, indem man sie in einer möglichst kleinen Menge kalten Wassers auflöst, wobei Chelidonin-Salz ungelöst bleibt, die Lösung zur Trockne verdunstet, wieder mit kaltem Wasser behandelt, wobei wieder salzsaures Chelidonin sich ausscheidet, und dieses Verfahren wiederholt,

bis beim Auflösen nichts mehr ungelöst bleibt. Dann fällt man aus der Lösung mit Ammoniak das Chelerythrin, welches man durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung vollkommen rein erhält.

Auf dieselbe Weise kann das Chelerythrin aus dem ausgepressten Saft des Schöllkrauts bereitet werden, allein man erhält dann nur sehr wenig davon. Auch aus der trocknen Wurzel erhält man nur wenig, von 1 Pfd. nur wenige Gran. Das Chelerythrin bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als eine zähe klebrige Masse zurück, die nach und nach erhärtet, zerreiblich und glänzend wird; aus seiner Lösung in wasserfreiem Weingeist erhält man es beim freiwilligen Verdunsten derselben in warzigen Krystallgruppen. Aus seinen Salzlösungen durch Alkalien niedergeschlagen, erscheint es als graulich weißer, käsiger, nach dem Trocknen zerreiblicher Niederschlag. Sein Staub bewirkt heftiges Niesen und Schnupfen, seine weingeistige Lösung schmeckt brennend scharf. Es bräunt nicht Curcuma (ob die Lösung alkalisch reagirt, ist nicht angegeben). Bei  $+ 65^{\circ}$  erweicht es wie ein Harz ohne Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, seine weingeistige Lösung ist schwach gelb gefärbt. Seine Salze sind ausgezeichnet durch eine prächtig orangerothe Farbe; sie sind größtentheils löslich in Wasser, schwierig krystallisirbar, besitzen einen brennend scharfen Geschmack und wirken schon in geringer Gabe narcotisch.

Wenn man den ausgepressten Saft des Schöllkrauts zum Sieden erhitzt, so verliert er seine Schärfe; dieses scheint davon herzuführen, dass das Chelerythrin mit einer, im Schöllkraut enthaltenen, in Ammoniak mit brauner Farbe löslichen Materie von sauren Eigenschaften sich verbindet, welche Verbindung in Alkohol wie ein Harz sich auflöst, und aus ihrer Lösung in Säuren durch Alkalien unverändert gefällt wird. (*Annal. der Chemie und Pharm. XXXIX. 120.*) Schm.

**Chelidonin.** Vegetabilische Salzbase, im Schöllkraut (*Chelidonium majus*) enthalten. Entdeckt von Probst.

Formel:  $C_{40}H_{40}N_6O_2$  (Will). S. d. Art. Basen, organische, Thl. I. S. 708. Zur Darstellung des Chelidonins bedient man sich am besten der Wurzel des Schöllkrauts, worin es in größerer Menge, als in den Blättern enthalten ist. Man extrahirt die frische oder getrocknete Wurzel mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugemischt worden, fällt den Auszug mit Ammoniak und löst den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser in schwefelsäurehaltigem Alkohol, wobei die durch das Ammoniak mit niedergeschlagenen Erden und Erdsalze zurückbleiben. Die weingeistige Lösung wird mit Wasser vermischt, und dann der Alkohol davon abdestillirt. Die rückständige, nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, der sich ausscheidende Niederschlag möglichst rasch ausgewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, und dann mit Aether behandelt; der Aether zieht daraus das Chelerythrin mit einem Antheil Chelidonin aus, während die größere Menge des letztern in dem ungelösten Rückstand bleibt. Letzterer wird nun in einer möglichst geringen Menge Wasser mit Zusatz von etwas Schwefelsäure aufgelöst, und der Lösung das doppelte Volumen concentrirter Salzsäure zugemischt, worauf nach einiger Zeit salzsaures Chelidonin als körnig krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet. Wenn sich die Menge desselben nicht mehr vergrößert, wird er von der Flüssigkeit getrennt, mit wenigem kalten Wasser ausgewaschen, und zur Ausziehung der Salzsäure mit Ammoniak digerirt; dann löst man ihn wieder in etwas mit Schwefel-

säure versetztem Wasser auf, und unterwirft ihn zu vollkommener Reinigung mehrmals derselben Behandlung mit Salzsäure und Ammoniak, wodurch er fast vollkommen farblos wird.

Nach dem Auswaschen wird er nun in starkem siedenden Alkohol, oder, da er eine beträchtliche Menge desselben zur Lösung erfordert, in concentrirter Essigsäure aufgelöst, worauf nach dem Erkalten und beim Verdunsten der Auflösung reines Chelidonin auskrystallisirt.

Durch ein ganz gleiches Verfahren kann das Chelidonin aus dem nach dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron bei der Darstellung der Chelidonsäure gebliebenen Rückstände bereitet werden. Auch aus dem ausgepressten Saft des frischen Krautes kann es, wiewohl weniger vortheilhaft, dargestellt werden. Man fällt den Saft mit Ammoniak, und zieht den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus; dieses muss so rasch wie möglich geschehen, weil der Niederschlag unter Verbreitung eines hockartigen Geruchs sich bald zu zersetzen anfängt. Die fernere Behandlung ist dann der oben angegebenen gleich.

Das Chelidonin krystallisirt aus seinen Auflösungen in farblosen, glasglänzenden Tafeln; aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet es einen voluminösen käsigen, nach und nach körnig krystallinisch werdenden Niederschlag; nach dem Trocknen ist es ein zartes weißes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem farblosen Liquidum. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol und in Aether; seine Lösungen schmecken stark und rein bitter; sie reagiren alkalisch.

Das an der Luft getrocknete Chelidonin enthält 4,82 Proc. oder 2 Atome Wasser, welches schon bei 100° vollständig weggeht (Will).

Das Chelidonin gehört zu den schwächeren Salzbasen. Seine Salze sind durchgebends krystallisirbar und löslich in Wasser, von saurer Reaction, die mit farblosen Säuren ungefärbt. Die Salze mit schwächeren, flüchtigen Säuren werden schon beim Verdunsten ihrer Lösungen zersetzt, so dass das Chelidonin isolirt zurückbleibt. Durch thierische Kohle wird es aus seinen Salzlösungen niedergeschlagen. Seine Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen schön gelben, später körnig werdenden Niederschlag, ein dem Platinsalmiak correspondirendes Doppelsalz, welches nach dem Glühen 17,60 Proc. metallisches Platin hinterliefs (Will). (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* XXIX. 113 und XXXV. 113.)

Ungefähr gleichzeitig mit Probst entdeckten auch Polex (*Archiv d. Pharm.* XVI. 77.) und Reuling (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* XXXIX. 131.) das Chelidonin. Die von Letztem, durch ein von dem eben erwähnten etwas abweichendes Verfahren dargestellte Substanz zeigte in den Eigenschaften einige Verschiedenheiten, die offenbar von noch beigemischem Chelerythrin herrührten. Von seinem Chelidonin giebt er außerdem an, dass es sich mit Wasser habe überdestilliren lassen. 5 Gran schwefelsaures Chelidonin, von ihm selbst innerlich genommen, zeigten, außer dem kratzenden, scharfen Geschmack, keine Wirkung. Die giftige Wirkung der Pflanze hängt von dem Chelerythrin ab (Probst). *Schn.*

**Chelidoninsalze.** Das essigsäure Ch. ist leicht löslich und trocknet gummiartig ein. Das phosphorsaure Ch. ist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt vor der Zersetzung. Das salpetersäure Ch., mit sehr verdünnter Salpetersäure darzustellen, bildet ansehnliche Krystalle und ist so schwer löslich, dass verdünnte

Salpetersäure in dem schwefelsauren und phosphorsauren Salz krystallische Niederschläge bewirkt. Das salzsaure Ch., mit sehr schwacher Salzsäure zu bereiten, bildet feine Krystallnadeln, reagirt sauer, schmeckt bitter, ist sehr schwerlöslich. Das Platin-Doppelsalz siehe bei Chelidonin. Das schwefelsaure Ch., erhalten mit sehr verdünnter Säure, Verdunsten, Entfernung der überschüssigen Säure mit Aether, Lösen in Alkohol und freiwillige Verdunstung, bildet Krystalle, oder, besonders in warmer Luft, eine gummiartige, luftbeständige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Verbindung. Schmilzt bei ungefähr  $50^{\circ}$  ohne Zersetzung.

Schn.

**Chelidonsäure, Schöllsäure**, in der Wurzel und namentlich in den Blättern des Schöllkrauts (*Chelidonium majus*). Entdeckt von Probst. Zusammensetzung unbekannt.

Der frisch ausgepresste und vom Pflanzeneiweiß befreite Saft des Schöllkrauts, oder der aus der frischen oder getrockneten Pflanze durch Behandeln mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme bereitete Auszug wird mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction vermischt und dann mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, wobei man einen Ueberschuss desselben vermeiden muss, weil darin der Niederschlag auflöslich ist. Der entstandene gelblich graue, aus unreinem chelidonsauren Bleioxyd bestehende Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, zerrieben, mit Wasser, welches  $\frac{1}{50}$  Salpetersäure von 1,22 enthält, in der Kälte macerirt, und diese Behandlung mit neuem salpetersäurehaltigem Wasser mehrere Male wiederholt. Alsdann übergießt man ihn mit einer zur Zersetzung hinreichenden Menge Schwefelnatrium-Lösung, kocht die Masse sammt dem ausgeschiedenen Schwefelblei mit Zusatz von thierischer Kohle einigemal auf, zersetzt den Ueberschuss des Schwefelnatriums durch Neutralisiren mit einer Säure, filtrirt und lässt die Flüssigkeit verdunsten. Nachdem sie möglichst concentrirt worden, versetzt man sie nach dem Erkalten mit Schwefelsäure, wodurch die Chelidonsäure sich ausscheidet, die man durch Auspressen zwischen Leinwand so viel wie möglich von der Mutterlauge befreit. Letztere verdunstet man aufs Neue, worauf beim Erkalten noch ein Antheil Säure sich abscheidet. Die so erhaltene Chelidonsäure wird durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren vollständig gereinigt. Wenn sie beim Uebersättigen mit kohlensaurem Natron eine gelbe oder bräunliche Farbe zeigt, so ist sie noch nicht ganz rein; in diesem Fall muss sie nochmals an Bleioxyd gebunden, und das Bleisalz auf die angegebene Art mit salpetersäurehaltigem Wasser behandelt werden.

Sie bildet kleine, farblose nadelförmige Krystalle, ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer. Nicht flüchtig, beim Erhitzen mit Zurücklassung von Kohle sich zersetzend. Löslich in 166 Theilen Wasser von  $+ 8^{\circ}$ , in ungefähr 36 Theilen Wasser von  $+ 100^{\circ}$ , in 709 Theilen 75procentigem Alkohol von  $+ 22^{\circ}$ . Die Lösung in Wasser giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Kalkwasser einen flockigen Niederschlag, bei gewöhnlicher Temperatur wird sie dadurch nicht getrübt. Durch Bleisalze entsteht ein weißer Niederschlag, welcher, wenn man die Lösung mit Salpetersäure angesäuert hat, in feinen, sich schnell zu Boden setzenden, bei Bewegung der Flüssigkeit seidenglänzenden Nadeln erscheint, die nur in concentrirter Salpetersäure sich auflösen.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd und durch salpetersaures Silberoxyd entstehen weiße Niederschläge; durch Quecksilberchlorid wird die Lösung nicht getrübt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIX. 116.*)

*Schn.*

**Chelidoxanthin.** Eigenthümlicher indifferenten Stoff, enthalten im Schöllkraut (*Chelidonium majus*) und zwar in allen Theilen desselben. Entdeckt von Probst. Zusammensetzung unbekannt.

Um das Chelidoxanthin darzustellen, wird der mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelte Rückstand von der Bereitung des Chelidonins und Chelerythrins mit kochendem Wasser ausgezogen, so lange dasselbe sich noch gelb färbt, der wässrige Auszug mit essigsäurem Bleioxyd gefällt und filtrirt. In der filtrirten Flüssigkeit wird noch mehr essigsäures Blei aufgelöst und dann Schwefelwasserstoff hineingeleitet; mit dem gebildeten Schwefelblei wird dann das Chelidoxanthin niedergeschlagen. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, welches, so lange es noch sauer ist, farblos abfließt und kein Chelidoxanthin auflöst; aber nachdem die Säure ausgewaschen worden, eine gelbe Farbe und bitteren Geschmack annimmt. Sobald dieses eintritt, hört man mit dem fernern Auswaschen auf, und kocht dann den Niederschlag mit Wasser aus, so lange sich dasselbe noch stark gelb färbt. Die wässrigen Lösungen verdampft man zur Trockne, digerirt den Rückstand nach einander erst mit Ammoniak, und dann mit Aether, und erschöpft ihn sodann mit wasserfreiem Alkohol, wobei ein braunes in wasserhaltigem Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt. Der durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und endlich mit Aether ausgewaschen, worauf reines Chelidoxanthin zurückbleibt, welches man in siedendem Wasser auflöst und durch langsames Verdunsten der Lösung krystallisirt bekommt. Auf dieselbe Weise kann es aus dem ausgepressten Saft der frischen Pflanze dargestellt werden. Von 1 Pfund trockner Wurzel bekommt man nur einige Gran.

Das Chelidoxanthin ist schwierig krystallisirbar in gelben kurzen Nadeln; meistens stellt es eine gelbe bröckliche Masse dar. Es hat einen intensiv bitteren Geschmack, ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so wie in Alkohol äußerst schwer löslich; von siedendem Wasser, so wie von wasserhaltigem Weingeist wird es leichter gelöst; unlöslich in Aether. Seine Lösungen besitzen selbst bei großer Verdünnung eine intensiv gelbe Farbe, die durch Alkalien und Säuren keine Veränderung erleidet. Die wässrige Lösung wird durch Galläpfeltinktur gefällt. Mit conc. Schwefelsäure giebt es unter Gasentwicklung eine gelbbraune, nach dem Verdünnen mit Wasser gelbe Lösung, die mit Ammoniak unter Verdunkelung der Farbe einen Niederschlag giebt, und durch Kali in der Kälte nicht verändert wird. Das Verhalten des Chelidoxanthins in höherer Temperatur ist nicht angegeben. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XXIX. 128.*)

*Schn.*

**Chemie,** ehemals Scheidekunst; lat. *Chemia, Chymia*; franz. *Chimie, Chymie*; engl. *Chemistry, Chimistry, Chymistry*; schwedisch *Kemi*. — In einem Werke, welches vom Anfang bis zu Ende den Einzelheiten der Chemie gewidmet ist, kann dieser Artikel wohl nur den Zweck haben, Gegenstände von allgemeiner Natur zur Sprache zu bringen. Ein solcher wäre zunächst die Geschichte der Wissenschaft. Wie

die Gesamtheit der übrigen Artikel den gegenwärtigen Zustand der Chemie vor Augen legt, so könnte man erwarten, im Vorliegenden gezeigt zu sehen, woraus sie entstand, wie sie allmählig zu ihrem heutigen Standpunkte sich emporschwang, und welchen Männern die Ehre gebührt, dazu, sey es viel oder wenig, beigetragen zu haben. Wir leugnen nicht, dass dies ein sehr geeigneter Gegenstand für diesen Abschnitt seyn würde; allein die Größe und Schwierigkeit der Aufgabe hat uns bestimmt, auf ihre Lösung hier zu verzichten. Um genügend behandelt zu werden, würde sie einen Umfang verlangen, der die Grenzen dieses Werks und noch mehr die eines Abschnitts von demselben bei weitem überschritte; und ein dürftiger Abriss, der von keinem Nutzen und Interesse wäre, möchte schon um deswillen überflüssig seyn, als bereits die meisten und wichtigsten Artikel mit kurzen historischen Notizen versehen sind. Indem wir daher die Geschichte der Wissenschaft einem besondern Werke überlassen, das, wie wir hoffen wollen, diese Lücke in unserer Literatur mit Geist und Gründlichkeit baldigst ausfüllen möge, beschränken wir uns hier auf einige Andeutungen über Namen und Entstehung, Begriff und Umfang der Chemie.

Woher unsere Wissenschaft den Namen erhalten, ist mit Bestimmtheit zu entscheiden eben so schwierig als: wann, wo und wie sie eigentlich entstanden sey. In früheren Zeiten, wo man die Worte Alchemie und Chemie häufig als Synonyme nahm und auch nehmen konnte, da beide so ziemlich dasselbe bezeichneten, war man der Meinung, dass sie arabischen Ursprungs seyen, und diese Meinung konnte darin eine Stütze finden, dass wir in der That das erste umfassende Werk über Chemie einem im 9. Jahrhundert lebenden Araber, Dschafar oder Geber, verdanken. Indess ist gegenwärtig gewiss, dass Name und Sache lange vor dem Einfall der Araber in Aegypten und lange vor der Zeit, da dieses Volk den Wissenschaften obzuliegen begann, bei den Griechen, namentlich den ägyptischen, zu Hause waren. Wie schon im Artikel Alchemie bemerkt wurde, findet sich das Wort Chemie oder richtiger *χημική* bereits bei Zosimos von Panopolis, einem griechischen Schriftsteller aus der ersten Hälfte des 5. Jahrhunderts. Noch früher kommen die Worte *scientia chimiae* bei Julius Firmicus Maternus, einem römischen Schriftsteller, vor, der unter Constantin des Großen Regierung, also zu Ende des 3. und zu Anfang des 4. Jahrhunderts, lebte. Auch wissen wir durch Suidas, im 11. Jahrhundert, und Johann von Antiochien, im 7. Jahrhundert, dass Kaiser Diocletian, im 3. Jahrhundert, der Aegypter Bücher *περὶ χημικῶν χρυσῶν καὶ ἀργυρῶν* verbrennen liefs (S. Alchemie.) Die Worte *χημικα* oder *χημεία* sind jedenfalls älter als das: Alchemie, von welchem man in der Regel annimmt, es sey durch Vorsetzung des arabischen Artikels *al* aus ersterem gebildet worden. Indess ist dies nicht über allen Zweifel erhaben. Einige griechische Schriftsteller haben statt *ἀλχημεία* beständig *ἀργημεία*, und letzteres Wort hat sich geraume Zeit im Mittelalter erhalten, wie man denn auch ehemals im Französischen schrieb *arque-mie*. Dies hat die Vermuthung erregt, das Wort *archymie* sey aus *ars chymiae* entstanden, und später, bei der sonst in Sprachen häufigen Vertauschung der Buchstaben l und r, in *alchymie* übergegangen. Unterstützt wird diese Vermuthung durch den Umstand, dass man hinsichtlich der Abkunft eines andern arabisch klingenden Wortes, nämlich *Almanach*, ganz in ähnlicher Ungewissheit ist. Eine als Astronom und Sprach-

forscher gleich ausgezeichnete Autorität, Ideler, hält es in seinem *Lehrbuch der Chronologie* (1831 S. 38.) für sehr zweifelhaft, dass dasselbe arabischen Ursprungs sey, da man aus einem Bruchstücke des Porphyrius ersieht, dass es im dritten Jahrhundert unserer Zeitrechnung eine astrologische Ephemeride bedeutete.

Nicht minder unsicher ist die weitere Etymologie des Worts Chemie. Einige leiten es ab von *χίω, χίωω*, ich schmelze; Andere von *χημα*, eine Muschelart, noch Andere von *χημος*, Saft. Am wahrscheinlichsten ist es, wie A. v. Humboldt meint<sup>\*)</sup>, dass es von der Benennung abzuleiten sey, welche die Aegypter ihrem Lande ertheilten. Nach Plutarch (*de Iside et Osiride* c. 33.) nannten sie es *χημα*, Chemia, wegen seines schwarzen Erdreichs. Auf dieselbe Weise bezeichneten sie das Schwarze im Auge; und noch jetzt heißt *cham* im Koptischen schwarz, wie *chun* im Hebräischen. Die alten Namen Aegyptens in den heiligen Gesängen der Hebräer sind *Chemi*, *Cham* oder *Chami* (Psalm CV, 23, 27). Die Inschrift von Rosette hat *chmi*. Aegypten, welches dem Hermes geweiht war, hieß auch *Hermochymios*. Die geheimnißvolle Wissenschaft, welche von der Zersetzung und Umwandlung der Körpertheile handelte, sagt A. v. Humboldt, erhielt also den Namen des Landes, in welchem sie mit besonderem Eifer betrieben wurde; sie war die Wissenschaft von *Chemi* oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Aegyptens. Hat es mit dieser Etymologie seine Richtigkeit, so wäre damit also zugleich die Geburtsstätte der Wissenschaft nachgewiesen, und vielleicht gäbe dies auch einigen Aufschluss über die Herkunft der deutschen Worte *Schwarzkunst*, *Schwarzkünstler*.

So dunkel die ersten Keime der Wissenschaft sind, so schwierig möchte es seyn, einem Unkundigen in wenigen Worten begreiflich zu machen, was heut zu Tage Chemie ist. Man kann freilich kurz antworten: es sey die Lehre von den durch die Verwandtschaftskräfte hervorgebrachten Erscheinungen und Erzeugnissen, und gewiss liegt in dieser Definition nichts Unrichtiges; allein um verständlich zu seyn, hätte man noch erklärend hinzuzufügen, was unter Verwandtschafts- oder Affinitätskräften gemeint sey. Dies ist aber sehr schwierig, wenn nicht gar für jetzt unmöglich, da wir das Wesen dieser Kräfte noch viel zu wenig kennen, und sie im Grunde nur als Namen zur Bezeichnung von Ursachen gebrauchen, deren Wirkungen wir beobachten. Zwischen den Verwandtschaftskräften, die wir als Ursache der gegenseitigen Durchdringung heterogener Stoffe zu einem homogenen Ganzen betrachten, und den zum Bereich der Physik gezählten Kräften, von welchen wir die Erscheinungen des *Anhaftens* (*Adhaesion*) und des *Zusammenhalts* (*Cohaesion*) ableiten, findet ein so allmählicher Uebergang statt, dass man nicht mit Bestimmtheit sagen kann, wo die Grenze liegt. Eben so wenig vermögen wir zu entscheiden, in welcher Beziehung die angenommenen Verwandtschaftskräfte zu den sogenannten *Imponderabilien*, Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus stehen, obwohl wir wissen, was eben für das Dasein einer solchen Beziehung spricht, dass erstere von letzteren, namentlich von Wärme und Elektricität, auf mannigfaltige Weise abgeändert werden.

<sup>\*)</sup> Kritische Unters. über die histor. Entwickl. d. geogr. Kenntnisse v. d. Neuen Welt (Uebersetz. v. J. L. Ideler Bd. I. S. 511).

Physik und Chemie greifen vielseitig in einander, und, so wie die Sachen gegenwärtig stehen, lässt sich keine strenge Scheidewand zwischen ihnen errichten. Man hat nur die Wahl, entweder die letztere als einen Theil der erstern, oder beide als Theile einer einzigen, bisher noch des Namens ermangelnden Wissenschaft anzusehen. Beide, Physik und Chemie, sind gleich universell; beide erstrecken sich über die gesammte Körperwelt; und nur durch das, was sie von den Körpern in Betracht ziehen, tritt eine Verschiedenheit zwischen ihnen auf. Die Zwecke beider Wissenschaften sind verschieden; aber häufig kann die eine ihre Zwecke nicht ohne Hülfe der andern verfolgen, und darum reißt eine jede oft Theile von der andern an sich, die man, vom streng systematischen Gesichtspunkte aus, ihr nicht zuerkennen kann.

Die Physik im eigentlichsten Verstande hat es zu thun mit dem Studium der Imponderabilien und der allgemeinen Gesetze der Körper, insofern deren besondere Natur nicht dabei in Betracht kommt. Die allgemeinen Gesetze der Reflexion und Refraction des Lichts, der Wärmeleitung und Wärmestrahlung, der elektrischen und magnetischen Anziehung und Abstoßung, der Fortpflanzung des Schalls, der Elasticität und vieler anderer Erscheinungen können ohne alle chemische Kenntnisse erforscht werden und sind es auch größtentheils. Ihr Studium hat nichts mit der Chemie gemein.

Einen eben so selbstständigen Forschungskreis hat aber auch die Chemie aufzuweisen. Nennt man chemisch alle die Vorgänge, bei welchen eine wechselseitige Durchdringung heterogener Stoffe zur Bildung einer homogenen Verbindung stattfindet, oder umgekehrt eine solche Verbindung in ihre Bestandtheile zerfällt wird, so ist gewiss, dass das Studium dieser Vorgänge ausschließlich der Chemie angehört.

Zwischen beiden Gebieten liegt aber ein weites, fruchtbares Feld, wo die Herrschaft streitig ist, wo jede der beiden Wissenschaften so ziemlich mit gleichem Rechte oder Unrechte eine reiche Ernte findet und gefunden hat. Namentlich gehören hieher die sogenannten physikalischen Eigenschaften der Körper, die entweder aus einer Wechselwirkung zwischen den Imponderabilien und den verschiedenartigen Stoffen entspringen, wie Farbe, Durchsichtigkeit, Lichtbrechung, Wärmeleitung, Wärmecapazität, Schmelzbarkeit, Verdampfbarkeit, Elektricitätsleitung u. s. w. oder, die specielle Aeußerungen solcher Kräfte sind und im Allgemeinen nicht zum Bereich der Chemie gezählt werden, wie Krystallform, Dichtigkeit, Härte, Elasticität u. s. w. Je nachdem man dabei die weitere Kenntniss dieser Imponderabilien und Kräfte, oder die der Stoffe, welche Träger der genannten Eigenschaften sind, näher ins Auge fasst, fällt das Studium dieser letzteren mehr dem Physiker oder Chemiker anheim. Für den Chemiker sind die physikalischen Eigenschaften, genau genommen, nur Merkmale zur Erkennung und Characterisirung der Stoffe, und er beschäftigt sich daher in der Regel auch nur so weit mit ihnen, als zu diesem Zwecke dienlich ist. Manchmal geht er weiter, unterwirft die genannten Eigenschaften einer sorgfältigeren, quantitativen Prüfung, und stellt die analogen verschiedener Körper vergleichend zusammen, um daraus allgemeine Schlüsse und Gesetze abzuleiten. Vielleicht kann man dann sagen, er überschreite sein Gebiet; aber es würde doch schwer halten, ihm ohne Willkür eine Grenze zu stecken, innerhalb welcher er bleiben müsste, um nicht Physiker zu werden. Die speciellen Ergebnisse der chemischen Forschungen, wie sie uns in Hand-

Lehr- und Wörterbüchern in ungezählter Zahl vorgetragen werden, rubriciren sich sämmtlich unter die drei Titel: Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften, und mehr als die Hälfte der letzteren gehören den sogenannten physikalischen an. Wollte man die Chemie auf ihren engsten Kreis zusammenziehen, so stehen sie hier offenbar nicht am rechten Orte; aber wohin sie dann bringen? In Zukunft, wenn sie erst durchgreifend und systematisch untersucht worden sind, wird man sie vielleicht in besonderen Werken zusammenstellen; für jetzt wird aber wohl schwerlich Jemand im Ernste darauf bestehen wollen, sie aus den chemischen Lehrbüchern entfernt zu wissen. Für jetzt ist demnach keine strenge Sonderung der Physik und der Chemie möglich, so wenig wie eine kastenhafte Scheidewand zwischen Physikern und Chemikern rathsam und denkbar wäre. Dennoch steht es fest, dass das eigentlichste Gebiet der Chemie in dem Studium derjenigen Vorgänge liegt, welche wir oben näher bezeichnet haben, welche eben deshalb schon immer mit dem Namen *chemische Prozesse* belegt worden sind, und welche wir als Veranlassung der Annahme eigener, in unmessbar kleine Fernen wirkender Verwandtschafts- oder Affinitätskräfte ansehen müssen (s. Verwandtschaft).

Wie man übrigens auch das Verhältniss der Chemie zur Physik feststellen möge, so bleiben doch alle Körper dieser Welt ein Gegenstand der Erforschung für die erstere, diese Körper mögen der anorganischen Natur, dem Mineralreich, oder der organischen, dem Pflanzen- und Thierreich angehören. Es entspringen daraus die beiden großen Zweige der Wissenschaft, welche man kurzweg an- oder unorganische und organische Chemie genannt hat, und von welchen die letztere wiederum in Pflanzen- und Thierchemie (Phyto- und Zoochemie) zerfällt worden ist. Eine weitere Unterscheidung von Abtheilungen der Chemie ist überflüssig; es ist kaum auch noch in Gebrauch zu sprechen von: Photo-, Pyro-, Hydro-, Geo-, Elemento-, Metallo-, Gaso-, Phlogo-, Zymochemie. Eben so ermangelt die Annahme von besonderen Arten der Chemie eines wissenschaftlichen Grundes. Es giebt nur eine Chemie. Die Unterscheidung von speculativer und empirischer, von mathematischer und experimenteller, von reiner und angewandter Chemie, von technischer, pharmaceutischer, medicinischer, gerichtlicher, ökonomischer und militärischer Chemie, von Dokimasie, Halurgie, Hyalurgie, Chromurgie u. s. w. hat keine andern Zweck, als aus der einen und wahren Chemie dasjenige für besondere Klassen von Lesern und Hörern herauszuheben und vielleicht mit Gegenständen anderer Wissenschaften zu verflechten, was zu lernen ihnen besonders wichtig ist. Dasselbe gilt von der Annahme einer analytischen und synthetischen Chemie, da Analyse und Synthese Zerlegen und Zusammensetzen, Trennen und Verbinden, die beiden Hauptklassen aller chemischen Operationen ausmachen, und in den meisten Fällen eine Analyse gar nicht ohne begleitende Synthese ausführbar ist. Was endlich die Unterscheidung von phlogistischer und antiphlogistischer (oder wie man eine Zeitlang sagte: französische) Chemie betrifft, so hat sie nur noch eine geschichtliche Bedeutung; sie ist längst durch die Fortschritte der Wissenschaft überflüssig geworden, wie es voraussichtlich die Aufstellung einer Elektrochemie dereinst noch werden wird. P.

Chemisch-elektrische Theorie nennt man diejenige Hypothese, welche die galvanischen oder hydro-elektrischen Erscheinungen stets als Folge eines chemischen Processes betrachtet. Sie steht der Contact-Theorie entgegen, welche das eigentliche *primum movens* des im Augenblicke der Berührung zweier Leiter der Elektrizität hervortretenden Vertheilungszustandes, so wie des elektrischen Stroms, noch nicht als hinlänglich aufgeklärt betrachtet, aber bestimmt ausspricht: dass eine thätige chemische Action nicht die Ursache davon sey.

Sehr bald nach der Entdeckung der Volta'schen Säule bildete sich die Ansicht aus, dass zur Erklärung der galvanisch-elektrischen Erregung die Voraussetzung einer besondern electromotorischen Kraft an den Berührungspunkten zweier ungleichartiger Metalle nicht erforderlich, dass vielmehr das Auftreten freier Elektrizität von der Oxydation des Zinks oder im Allgemeinen des einen Metalls abzuleiten sey. Das andere, weniger oxydable Metall spiele nur die Rolle eines Leiters. Die nahe Beziehung der elektrischen Erregungsfähigkeit der Metalle zu ihrer chemischen Beschaffenheit, das Vermögen des elektrischen Stroms, chemische Zersetzungen zu bewirken, und insbesondere der ganz unverkennbare Einfluss des flüssigen Leiters einer galvanischen Kette auf die Stärke des Stroms; ein Einfluss, welchen Volta in seiner Theorie zwar nicht ganz übersehen, aber doch auch nicht genügend berücksichtigt hatte, gewannen jener Ansicht, die zuerst von *Fabroni* aufgestellt worden war, bald einen sehr ausgebreiteten Beifall. Die kräftigsten Stützen derselben waren: in Deutschland *Ritter*, in England *Wollaston* und unter Gelehrten der französischen Schule der Genfer Physiker *De la Rive*, der noch fortwährend ihr eifrigster Vertheidiger ist.

Die Hauptgrundzüge dieser Theorie, der früher sogenannten Oxydationstheorie, so wie sie sich gemäfs der gegenwärtigen Stufe ihrer Entwicklung ergeben, lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Die Berührung ungleichartiger Körperflächen an und für sich ist niemals die Quelle von Elektrizität.

Elektrizität kann nur dann entstehen, wenn durch irgend eine Einwirkung das moleculare Gleichgewicht gestört wird. Dergleichen Einwirkungen können nun sein: mechanische, wie Reibung oder Druck, physikalische, wie die Wärme, oder endlich auch ein chemischer Verbindungsprocess; und dies ist der hierher gehörige Fall.

Wird z. B. ein Metall von einem chemischen Agens angegriffen, sey dieses nun in flüssiger oder in Luft-Form, so wird durch diese thätige Einwirkung, gleich wie durch Reibung sein natürliches elektrisches Gleichgewicht gestört, es verbreitet sich + Elektrizität von der angegriffenen Oberfläche über die Flüssigkeit; das Metall selbst behält — Elektrizität, welche durch jeden andern damit in Verbindung gebrachten Leiter, z. B. eine Condensatorplatte, oder den Schließungsbogen der galvanischen Kette, nur nicht durch die erregende Flüssigkeit, zu entweichen strebt. Die Intensität dieser elektrischen Erregung hängt ab von der Stärke der chemischen Thätigkeit. Wenn gleichwohl die Intensität der in einer galvanischen Kette circulirenden Elektrizität nicht immer der Lebhaftigkeit der chemischen Wirkung entspricht; so rührt dies daher, weil in Folge der besondern Form des chemischen Processes beide

Elektricitäten zum Theil unmittelbar nach ihrer Entstehung einander wieder gesättigt haben. Es ist übrigens durchaus nicht nothwendig, dass gerade ein Metall der angegriffne Körper sey; auf ähnliche Art verhält sich vielmehr jeder Körper, während er eine chemische Verbindung eingeht. Wirkt z. B. Säure auf Kali, so entbinden sich beide Elektricitäten im Verhältniss der Stärke der gegenseitigen Neutralisation, dabei tritt die + Elektricität zu der Säure, die — Elektricität zu dem Alkali, wodurch, wenn beide Flüssigkeiten etwa durch einen Platinbogen geschlossen werden, die Richtung des Stroms bedingt wird.

Sollten dagegen solche Körper zu einer Kette verbunden werden, zwischen welchen ein chemischer Verbindungsprocess nicht eintreten kann, so wird auch kein elektrischer Strom erhalten. Nun giebt es zwar Fälle genug, in welchen Körper, unter Umständen, unter denen man sie bisher als unoxydirbar betrachtete, gleichwohl elektrische Ströme erzeugen, wie z. B. Gold mit Platin in Wasser, oder Platin, welches eine secundäre Ladung erhalten hat, mit reinem Platin und in Wasser. Jedoch in allen dergleichen Fällen nimmt die chemische Theorie ohne Bedenken an, dass irgend ein versteckter Oxydationsprocess statt gefunden hat, dessen Ursprung nachzuweisen, ihr allerdings nicht immer mit gleichem Glück gelingt.

Diese Theorie betrachtet selbst bei den Volta'schen Fundamentalversuchen nur Oxydation als die Ursache der Erregung und sucht darzuthun, dass, wenn alle äusseren chemischen Einflüsse, hauptsächlich die von Feuchtigkeit und Luft, sich vermeiden liessen, eine Zersetzung der natürlichen Elektricitäten durch bloße Berührung trockener Metalle ausbleiben müsste. Alle Versuche aber, die man in der Absicht unternommen hat, dergleichen Einflüsse wirklich zu vermeiden, oder doch die Resultate davon unabhängig zu machen, so consequent sie durchgeführt seyn mögen, so regelmässig und bestimmt ausgeprägt der Erfolg seyn und eine so kräftige Stütze für die Volta'sche Ansicht er beim ersten Blick erscheinen mag, entscheiden gleichwohl nichts, weil auch die unmerklichsten chemischen Einwirkungen, zur Erzeugung der geringen Mengen von Elektricität, deren man zur Ladung des Condensators bedarf, genügen können.

Zu solchen der gewöhnlichen Wahrnehmung entgehenden chemischen Einflüssen muss diese chemisch-elektrische Theorie z. B. ihre Zuflucht nehmen, wenn Zink oder Kupfer oder selbst Platin durch Berührung mit Braunstein positive Elektricität annimmt.

Wesentlich abweichend von der Oxydationstheorie oder der ältern chemisch-elektrischen Hypothese ist die in den letzten Jahren von Faraday aufgestellte chemisch-elektrische Theorie, deren Richtigkeit gegenwärtig in England, wie es scheint, von Niemand mehr bezweifelt wird und welche auch in Deutschland hier und da Eingang gefunden hat.

Nach dieser Ansicht ist nämlich der Galvanismus allerdings chemischen Ursprungs, aber die Entwicklung des Stroms hängt nicht von der Oxydation des Zinks ab, sondern ist lediglich Folge der Zersetzung eines flüssigen Leiters. Faraday leugnet zwar nicht, dass nicht auch der Act der chemischen Verbindung Elektricität zum Vorschein bringen könne, d. h. er scheint zuzugeben, dass etwa bei elektroscopischen Versuchen die Oxydation von Einfluss seyn möge, jedoch zum hydroelektrischen Strome bedarf es der Zersetzung einer Flüssigkeit.

Die Grundlage der Faraday'schen Theorie bildet eigentlich die Vorstellung: dass elektrische Anziehung und chemische Affinität nur verschiedene Ausdrücke für dieselbe Sache seyen. Wirkt z. B. Zink zersetzend auf das Wasser, so kann man dies mit gleichem Rechte eine chemische Action oder auch eine elektrische Action nennen; dabei wird der Sauerstoff angezogen, der Wasserstoff seinerseits wirkt vertheilend auf das benachbarte Element des Wassers und sofort ganz in der Weise, wie es dem Wesen der Electricität entspricht. So kann die von dem Zink ausgehende Thätigkeit in bestimmter Richtung, durch die Flüssigkeit geleitet und selbst auf feste damit in Berührung stehende Leiter übertragen werden. Der elektrische Strom in der geschlossenen Kette ist also nichts anderes, als die fortgepflanzte und endlich zu ihrem Ursprung zurückkehrende Affinität.

Diese ursprünglich von dem Zink oder irgend einem andern Metalle, das dessen Stelle vertreten kann, angeregte Thätigkeit circulirt durch Metalldrähte von einiger Dicke ohne irgend Spuren ihres Daseyns zu hinterlassen, wo sie aber auf ihrem Wege zusammengesetzte Körper in flüssiger Form durchdringen muss, müssen diese nothwendig in ihre Bestandtheile zerlegt werden, die sich dann an den Uebergangflächen entweder in Substanz ausscheiden, oder mit den Materien der Uebergangflächen Verbindungen eingehen.

Es ist eine nothwendige Folge dieser Vorstellung, dass, wenn die Kette mehre Zellen mit gleichartiger oder mit verschiedenartiger Flüssigkeit angefüllt, einschließt, der elektrische Strom, das ist die circulirende Affinität, in jeder Zelle eine der thätigen Kraft proportionale Menge des zersetzbaren Körpers auch wirklich zersetzen, folglich in sämmtlichen Zellen gleiche chemische Aequivalente der Bestandtheile ausscheiden muss.

Ist die Intensität des Stroms nicht groß genug, die Zersetzung der Flüssigkeit zu bewirken, so wird er unterbrochen, weil diejenige bestimmte Richtung der Partikeln, durch welche eben die Fortpflanzung der Affinität möglich wird, und welche der Zersetzung vorhergeht, jetzt nicht mehr eintreten kann.

Nichts desto weniger lehrt die Erfahrung, dass die flüssigen Leiter auch in solchen Fällen, wo sie nicht zersetzt werden können, gleichwohl den elektrischen Strom durchlassen. Da jedoch dergleichen Ströme immer nur sehr gering und überdies von keiner Dauer sind, so lassen sie sich im Sinne der Faraday'schen Hypothese daraus erklären, dass der galvanischen Zersetzung ein Zustand von elektrischer Tension zwischen Flüssigkeit und Zink, als erste Wirkung der Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff des Wassers vorangehen müsse\*). Ist nun diese Anziehung auch nicht kräftig genug, die Zersetzung einzuleiten, so muss sie doch einem Theile der Zusammenhängskraft der Bestandtheile des flüssigen Körpers das Gleichgewicht halten und diese Wirkung ist es, die sich fortpflanzt.

Verschiedene chemische Verbindungen bedürfen je nach dem Grade ihrer Innigkeit ungleicher Intensitäten der circulirenden Affinität. Was jedoch die Quantität der Zersetzung betrifft, so ist diese von der Quantität des Stroms abhängig. Da nun aber dieser Strom die Zersetzungs- menge, welche er in irgend einer Zelle der Kette bewirkt, in jeder andern zu gleichen Aequivalenten ebenfalls hervorbringen muss, so glaubt

\*) Berzel, Jahresber. 16. St. 32.

sich Faraday zu dem Schlusse berechtigt, dass auch die Intensität oder die Zersetzungskraft, welche in irgend einer Stelle der Kette herrscht, an allen übrigen Stellen dieselbe bleiben müsse.

Die Intensität hängt nach ihm zunächst ab von der gewöhnlichen Affinität des Metalls zu der erregenden Flüssigkeit, und ist also z. B. gröfser zwischen Zink und Salpetersäure, als zwischen Zink und Wasser. Die gewöhnliche Affinität jedoch, nachdem sie die Richtung des Stroms bedingt und dadurch die Zersetzung eingeleitet hat, wird durch diese Zersetzung selbst, oder vielmehr durch die Richtung der Moleküle, wovon gerade die Zersetzung abhängig ist, bedeutend gesteigert. Der sich zersetzende Körper kann nämlich betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche im Laufe des elektrischen Stroms liegen, zu der Endwirkung beitragen. Die Intensität des Stroms ist daher um so gröfser, je mehr Zersetzungsstellen er auf seinem Wege durchdrungen hat. — Darin liegt nun der Grund, dass die zusammengesetzte Kette, in welcher mehre Zellen so angeordnet sind, dass eine jede derselben für sich eine gleich starke Zersetzung nach gleicher Richtung einleiten würde, die Intensität des Stroms so beträchtlich steigert, ohne doch seine Quantität zu ändern.

Graham in seinem Lehrbuch der Chemie (deutsch bearbeitet von Otto) hat den Begriff der Intensität noch weiter zu erläutern gesucht, indem er das Verhalten der elektrischen Kette mit dem Vorgang in einem Magneten vergleicht, wenn man seine Pole durch einen Anker verbindet. Gleich wie durch die Einwirkung der Magnetpole der Anker in jedem Querschnitt Polarität annimmt, und hierdurch wieder die Kraft der Pole selbst verstärkt wird, so soll in der geschlossenen galvanischen Kette, durch eine bestimmte Richtung, welche die Affinitäts-Pole jedes Atoms der Flüssigkeit und des metallischen Leiters erhalten, wiederum die Anziehung des Zinks zum Sauerstoff an der Erregungsfläche erhöht werden.

Es ist gewiss nicht ohne Nutzen, Naturthätigkeiten so analoger Art, wie Magnetismus und Elektrizität, auch in einzelnen Phänomenen mit einander zu vergleichen und aus Vorgängen, die man bei der einen näher kennen gelernt hat, auf ähnliche Vorgänge bei der andern zu schließen. Soll aber eine derartige Vergleichung überhaupt einen Sinn haben, so darf sie sich nur auf gleichartige Verhältnisse beziehen. Die obige von Graham gegebene Vergleichung kann also nur so gemeint seyn, dass in der geschlossenen Kette noch vor dem Eintritt des Stroms und vor dem Anfang der Zersetzung, mit einem Worte, vor der Störung des Gleichgewichtszustandes etwas vorgeht, was demjenigen Gleichgewichtsverhältniss der magnetischen Kräfte, welches durch Anlegung des Ankers herbeigeführt wird, ganz ähnlich ist.

Die neuere chemisch-elektrische Theorie der englischen Naturforscher erkennt demnach an, dass das Zink auf die Flüssigkeit, in welche es getaucht wird, noch vor der Zersetzung eine gewisse Thätigkeit ausübt, welche nichts anderes ist, als das Streben, Zersetzung zu bewirken. Dasselbe kann durch das Schließen der Kette verstärkt und selbst bis zu dem Grade gesteigert werden, dass dadurch die Zersetzung eingeleitet wird. Diese Thätigkeit, welche in der geschlossenen Kette bereits vor der Wasserzersetzung da ist und einerseits von dem Zinkende, andererseits von dem Kupferende aus auf die Flüssigkeit wirkt, kann man nun freilich mit Graham als einen polaren Zustand der Verwandtschaft betrachten, oder die gesteigerte Intensität, womit sie sich (immer noch

vor dem Anfang der Zersetzung) äußert, als eine durch Polarität verstärkte Verwandtschaft. Allein wenn Affinität und Elektricität gleichbedeutende Dinge sind, so haben wir eben so viel Recht, jene Thätigkeit als einen elektrischen Vertheilungszustand zu bezeichnen, und dann sagt die Faraday'sche Theorie, so wie sie jetzt in England verstanden wird, dass dem elektrischen Strom sowohl, wie der Wasserzersetzung, eine elektrische Spannung an beiden Uebergangslächen des Wassers vorangehen müsse; und dass folglich nicht erst die Zersetzung den Strom hervorruft, sondern dass beide durch die ursprüngliche elektrische Erregung bei der Berührung zwischen Zink und Wasser eingeleitet werden.

Von diesem Gesichtspunkte aufgefasst, nähert sich die Theorie Faraday's der schon früherhin von H. Davy entwickelten Ansicht der Sache.

Davy nämlich, im Allgemeinen ein Anhänger der Volta'schen Theorie, betrachtete die Berührung oder vielmehr eine Tendenz zur chemischen Verbindung, welche im Augenblicke der Berührung heterogener Körper eintritt, als die Ursache der elektrischen Erregung und des Vertheilungszustandes. Schließt man die Kette, so wirkt + Elektricität vom Zink, — Elektricität von der gegenüberstehenden Kupferfläche, elektrisch vertheilend auf die Bestandtheile des Wassers, nämlich abstoßend den einen, anziehend den andern, so wie es im Sinne der elektro-chemischen Theorie (s. dies. Art.) nothwendig ist. Diese Wirkung ist aber in der geschlossenen Kette stärker, als es der Fall seyn kann, wenn z. B. nur das Zink in die Flüssigkeit taucht, weil beide einander gegenüberstehenden Kräfte sich wechselseitig unterstützen. Hierdurch wird die Zersetzung bewirkt.

Davy bezeichnet also die Zersetzung ganz bestimmt als eine Folge und nicht als Ursache der elektrischen Erregung. Beide, nämlich die elektromotorische Thätigkeit und die chemische Zersetzung, stehen aber nach seiner Meinung in einer solchen Wechselbeziehung, dass ohne den Eintritt der letztern der durch die erstere bewirkte Strom nicht fort-dauern kann.

Man sieht leicht, dass die Faraday'sche Theorie auf ihrem jetzigen Entwicklungszustande von derjenigen, die Davy aufstellte, eigentlich nur in einem wesentlichen Punkte abweicht. Davy nämlich setzte zwischen allen ungleichartigen Körpern eine Tendenz voraus, chemisch auf einander einzuwirken und sich dadurch entgegengesetzt elektrisch zu erregen; Faraday dagegen glaubt ein solches Bestreben nach chemischer Verbindung nur den Metallen bei dem Contacte mit Flüssigkeiten zuschreiben zu dürfen.

Die Streitigkeiten zwischen den Anhängern der verschiedenen elektrischen Theorien haben gegenwärtig viel von ihrem Interesse verloren. Denn seitdem es gewiss ist, dass die Elektricitäten, was auch ihr Ursprung sey, die Bestandtheile einer Verbindung zu isoliren, oder der Kraft wechselseitiger chemischer Anziehung das Gleichgewicht zu halten, mit einem Worte, durch ihre Gegenwart die Affinitätsverhältnisse eines Körpers aufs mannigfaltigste zu verändern vermögen, kann die Möglichkeit einer Störung des elektrischen Gleichgewichts durch chemische Action in der That nicht mehr bezweifelt werden.

Ein solches Wechselverhältniss ist nothwendig, ob nun Elektricität und Affinität wirklich von derselben Grundkraft entspringen, oder ob sie wesentlich verschiedene Naturthätigkeiten sind.

Was nun aber weiter die Frage betrifft, ob auch durch bloße Berührung zweier Körper und ohne Mitwirkung einer chemischen Thätig-

keit, der elektrische Vertheilungszustand hervorgerufen werden könne, so ist diese Art der Einwirkung als Thatsache durch zu zahlreiche Erfahrungen festgestellt und hat, auf rein experimentellem Wege consequent verfolgt, zu wichtige Materialien, insbesondere für eine mathematische Behandlung der galvanisch-elektrischen Gesetze, geliefert, als dass vereinzelte, zudem meist oberflächliche Beobachtungen und träumerische Speculationen zur Widerlegung derselben jetzt noch genügen könnten.

Allerdings lässt sich jedoch mit überwiegender Wahrscheinlichkeit annehmen, und wirklich ist dies längst die Meinung von vielen Naturforschern gewesen, dass die sogenannte elektromotorische Kraft der Volta'schen Theorie nichts anderes ist, als das an den Berührungspunkten zweier Körper geweckte Bestreben nach chemischer Vereinigung. Der Forschung bleibt im Grunde nichts weiter übrig, als die nähere Erklärung des Hergangs dieser Action, welche mit der Berührung beginnt und der wirklichen Verbindung stets vorausgehen muss.

Der Streit, in so fern er sich nur innerhalb der Grenzen wohlbe gründeter Erfahrungen bewegt und von rein speculativen Untersuchungen und Gebilden der Phantasie entfernt hält, ist daher beinahe zu einem Wortstreite herabgesunken und würde wahrscheinlich von selbst erlöschen, wenn man sich allgemeiner zu entschließen vermöchte, sich wechselseitig zu verstehen.

B.

**Chiastolith** (Hohlspath, Macle). Ein in 2- und 2gliedrigen Formen krystallisirtes gelbliches Mineral, dadurch besonders ausgezeichnet, dass seine Krystalle, die fast immer in Thonschiefer eingewachsen liegen, in der Mitte und in der Richtung der Hauptaxe der Prismen einen Kern der Gebirgsmasse einschließen, der zuweilen auch an den Seitenkanten sich zeigt und im Querschnitt der Krystalle stets zu bemerken ist. Die Zusammensetzung des Chiastoliths ist, gleich wie die des Andalusits, =  $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_3$ .

R.

**Cherrykohle** (*Cherry-coal*; Kirschenkohle). Thomson theilt die englischen Steinkohlensorten ein in: Splint-, Caking-, Cannel- und Cherry-kohle. Die letztere ist satt schwarz, glänzend, von muschlichem Querbruch und leicht zerbrechlich. Sie kommt in jeder Kohlenmine mehr oder weniger vor, indem sie oft Lagen und Durchgänge inmitten anderer Kohlen bildet. (S. Steinkohle)

S.

**Chicaroth**, rother Farbstoff, aus den Blättern der *Bignonia Chica* (am Orinoko) als Bodensatz erhalten, wenn die Abkochung derselben erkaltet. Es wird in Kuchen geformt in den Handel gebracht. Dieser Farbstoff ist zinnoberroth, geschmacklos, geruchlos, unschmelzbar und riecht beim Verbrennen nicht nach stickstoffhaltigen Producten. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, und ohne Veränderung leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kaustischen und kohlen sauren Alkalien wird er gelöst und durch Säuren unverändert aus der Lösung wieder abgeschieden. Ein Ueberschuss von Alkali zersetzt ihn. Von Salpetersäure wird er in Kleesäure und Bitterstoff verwandelt, durch Chlor gebleicht. In fetten Oelen und thierischem Fett ist das Chicaroth löslich, und damit vermischt bedienen sich die Wilden desselben zum Rothfärben der Haut. (Dingl. p. J. Bd. 16. S. 139.)

S.

**Childrenit**, ein wenig bekanntes lazulithähnliches Mineral aus Devonshire.

**Chinagerbstoff, Chinagerbsäure.** *Acidum cinchotanicum.* Eigenthümlicher Gerbstoff der Chinarinden, von unbekannter Zusammensetzung.

In den verschiedenen Rinden der Bäume aus dem Geschlechte *Cinchona* ist der Gerbstoff mit Chinin und Cinchonin verbunden und kann denselben durch Aether nicht entzogen werden. Am vollständigsten erhält man den Chinagerbstoff, wenn zerstoßene Chinarinde mit Wasser, welches 1 bis 2 Procent Säure enthält, bei 60° digerirt wird. Den Auszug kocht man mit einem Ueberschuss von Talkerdehydrat, wodurch ein Niederschlag entsteht, der die Basen und den Gerbstoff enthält. Er wird ausgewaschen, in Essigsäure gelöst, von einer unauflöslichen rothen Substanz durch das Filter getrennt und mit Bleiessig niedergeschlagen. Hierbei bleiben die Alkalien mit Essigsäure verbunden in der Flüssigkeit und können daraus gewonnen werden. Der Niederschlag wird ausgewaschen und liefert durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine gelbliche Auflösung des Gerbstoffs, die filtrirt und im luftleeren Raume über kohlen saurem Kali abgedampft wird. Man erhält eine dunkelgelbe Masse, die durch etwas veränderten Gerbstoff verunreinigt ist, der bei nochmaligem Auflösen in einer geringen Menge Wassers fast ganz unauflöslich zurückbleibt, worauf man nochmals verdampft.

Der Chinagerbstoff ist hellgelb, durchsichtig, hart und an der Luft unveränderlich. Er ist vollkommen löslich in Wasser zu einer blassgelben, rein zusammenziehend und nicht bitter schmeckenden Flüssigkeit. Alkohol und Aether lösen denselben auf; letzterer hinterlässt den Chinagerbstoff beim Verdunsten höchst rein, durchsichtig und schwach gelblich gefärbt. Die wässrige Auflösung des Chinagerbstoffs absorbirt an der Luft leicht Sauerstoff, färbt sich dunkler, endlich rothbraun und setzt, namentlich beim Verdunsten in der Wärme, eine unlösliche, rothbraune Substanz ab, die unter dem Namen von Chinarothe beschrieben wird.

Der Chinagerbstoff verhält sich gegen andere Körper der Gerbsäure aus Galläpfeln sehr ähnlich. Seine Verbindungen mit Mineralsäuren besitzen jedoch eine grössere Löslichkeit, und mit Eisenoxydsalzen bildet er nicht violett-schwarze, sondern tief dunkelgrüne Niederschläge, daher er auch eisengründer Gerbstoff der Chinarinde genannt wird. Weinsaures Antimonoxydkali fällt er stark mit graugelber Farbe. Seine Verbindungen mit den Alkalien zersetzen sich leicht in Verbindung von Kohlensäure und Chinarothe mit den Basen. Der Chinagerbstoff bildet, wie die Gerbsäure, mit den alkalischen und eigentlichen Erden, so wie mit den Metalloxyden Niederschläge und fällt die Auflösungen von Thierleim, Eiweiss, Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss und Stärke, dagegen nicht eine Auflösung von Gerbsäure der Galläpfel.

Der Chinagerbstoff ist ein Bestandtheil des officinellen Extracts aus der Chinarinde. S.

**Chinarinde, Fiebrerrinde, *Cortex chinae, C. peruvianus, Quinquina.*** Im eigentlichen und engeren Sinne versteht man unter Chinarinde nur die Rinde von denjenigen Bäumen, die zur Gattung *Cinchona* der Cinchoneen gehören. Im weitern Sinne pflegt man aber auch Rinden darunter zu begreifen, die größtentheils von anderen, jedoch ebenfalls den Cinchoneen angehörigen Pflanzengattungen abstammen und statt der erstern ächten im Handel vorkommen (falsche oder neue Chinarinden).

## I. Eigentliche Chinarinden.

Die eigentliche Chinarinde gehört, hauptsächlich durch ihre spezifische fiebertreibende Wirkung, schon fast seit 2 Jahrhunderten zu den wichtigsten Arzneimitteln. Sie kommt von vielen Arten der Gattung *Cinchona*, die bis jetzt nur auf dem Festlande von Südamerika, jedoch hier in großer Häufigkeit und Ausdehnung, angetroffen worden sind. Man findet sie auf der Andeskette, namentlich auf dem östlichen Abfall derselben, gruppenweise vertheilt, in einer Erstreckung von 700 Meilen, vom 20° S. B. bis zum 11° N. B., und zwar in einer Höhe von 3000 bis 9600 Fufs über dem Meeresspiegel (v. Humboldt).

Im Droguerhandel kommt eine große Anzahl, sowohl im Aufsern, als auch in der Güte, d. h. Wirksamkeit, verschiedener Chinasorten vor, die theils von verschiedenen *Cinchonasppecies*, theils wohl auch von verschiedenen Theilen einer und derselben *Species* abstammen, und deren genaue Kenntniss und Unterscheidung zu den schwierigsten Theilen der Pharmacognosie gehört. Sie kommen entweder zusammengerollt, in Röhren, vor, oder sie bilden flache oder rinnenförmige Stücke, von sehr ungleichen Dimensionen. Sie bestehen im Allgemeinen aus der Oberhaut, der Borke (d. h. der Rinde und dem Bast) und dem Splint; aber nicht alle Sorten sind noch mit diesen verschiedenen Schichten versehen; überall aber macht der Splint die Hauptmasse aus, seine Dicke übersteigt die der übrigen Schichten um das 3- bis 5fache, und in ihm vorzüglich sind die wirksamen Bestandtheile enthalten.

Nach dem Vorgange der Pharmacopöen pflegt man die sämtlichen ächten Chinarinden nach 3 Hauptabtheilungen zu classificiren, nämlich in braune, gelbe und rothe Chinarinden. Die wichtigsten sind:

1. Braune: die *China Huanuco*, *Loxa*, *Jaen* oder *Ten*, *Pseudo-Loxa*, *Huamalis*.

2. Gelbe: die *China regia* oder Königschina, die theils noch mit Oberhaut und Borke versehen ist (bedeckte Königsrinde), theils blofs aus dem Splint besteht (unbedeckte Königsrinde oder *Calisaya*). Ferner die *China rubiginosa*, die *flava dura* und die *fibrosa*, welche beiden letzteren unter den verschiedensten Namen, als *Ch. de Carthagenä*, *de Fé* etc., in dem Handel vorkommen.

3. Rothe: die *China rubra* oder *colorata* und die *China Maracaibo*.

Von welchen *Cinchona-Species* diese verschiedenen Chinarinden abstammen, und ob sie alle von verschiedenen *Species* abstammen, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Die Chinarinden sind schon längst und häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Das wichtigste Resultat, welches daraus hervorgegangen ist, war die Entdeckung der beiden darin enthaltenen vegetabilischen Salzbasen, des Chinins und Cinchonins, welche, wie man wohl mit Sicherheit annehmen kann, die charakteristischen Bestandtheile aller ächten Chinarinden und die Ursache ihrer spezifischen medicinischen Wirkungen ausmachen.

Diese Körper sind bis jetzt so constant in allen Chinarinden, die von wirklichen *Cinchona*arten abstammen, gefunden worden, dass ihr Vorkommen im Allgemeinen als Unterscheidung der ächten Rinden von den falschen dienen kann.

Nur in einer Chinasorte, der sogenannten *China Cusco* oder *Arica*, die ebenfalls von einer *Cinchona*art abstammen soll, hat man eine von

jenen verschiedene Base, das Aricin oder Cusconin, gefunden. Diese Rinde ist wahrscheinlich identisch mit der sogenannten China carthagena, woraus Gruner schon längst eine besondere vegetabilische Base erhielt \*), die ihrerseits wahrscheinlich mit dem Aricin identisch ist. Dieselbe Base scheint Winkler in geringer Menge in Begleitung von viel Chinin und Cinchonin in einer ächten Chinarinde gefunden zu haben, die er ebenfalls unter dem Namen *China de Carthagena* anführt. Auch will derselbe Chemiker, was früher nicht bekannt war, in fast allen ächten Chinarinden denselben bitteren, krystallinischen Stoff entdeckt haben \*\*), der zuerst in einer falschen China, der China nova, aufgefunden und Chinovabitter genannt wurde, und von dem es sich nachher ergab, dass er wahrscheinlich mit dem eigenthümlichen Stoff der Sassaparille, dem Smilacin, identisch ist.

Diese letztere Angabe in Betreff des Vorkommens des Smilacins in den ächten Chinarinden, so wie die Frage, ob es Rinden von wahren Cinchonaarten giebt, welche kein Chinin oder Cinchonin, sondern statt dessen nur die andere ähnliche Base, das Aricin (oder Gruner's Base) enthalten, muss noch durch fernere Untersuchungen entschieden werden, wobei vor Allem unzweifelhafte pharmacognostische Bestimmungen und Unterscheidungen in Betracht gezogen werden müssen.

Der Gehalt an Chinin und Cinchonin in den verschiedenen Chinasorten ist sehr ungleich. Alle Chinarinden scheinen beide Basen zugleich zu enthalten, jedoch die eine Base oft nur in so geringer Menge, dass sie bei manchen Untersuchungen der Beobachtung ganz entging.

Die braunen Chinarinden enthalten in vorherrschender Menge Cinchonin, die gelben in vorherrschender Menge Chinin, die rothen enthalten beide Basen ungefähr in gleicher Menge.

Der Alkali-Gehalt ist in den ungleichen Theilen, welche die ganze Rinde ausmachen, verschieden; die größte Menge ist in dem Splint enthalten. Er variirt bei einer und derselben Chinasorte, was durch ungleichen Standort der Bäume, durch die Zeit der Einsammlung, durch das verschiedene Alter, welches die Rinden an den Bäumen selbst erreicht haben, bedingt seyn kann. Man will sogar die für die medicinische Anwendung so wichtige Bemerkung gemacht haben, dass sich bei langer Aufbewahrung der Rinden der Alkali-Gehalt darin vermindere. Man schloss dies aus dem angeblichen fast gänzlichen Verschwinden des bitteren Geschmacks, was jedoch in einer, unter Mitwirkung der Feuchtigkeit, mit der Zeit vor sich gehenden Vereinigung der beiden Basen mit Gerbsäure zu ganz unlöslichen Verbindungen seinen Grund haben kann. Indessen mag auch in vielen Fällen die Unvollkommenheit der angewandten Methoden bei diesen an und für sich schon so schwierigen Bestimmungen Ursache der Abweichungen in den quantitativen Angaben seyn. Im Allgemeinen nimmt man an, dass die dicken Röhren und großen flachen, dabei dichteren und schweren, hauptsächlich aus dem Splint bestehenden Stücke reicher an Chinin und Cinchonin sind, als die dünnen, kleinen Röhren.

Die folgende Tabelle enthält die zuverlässigeren Angaben über den Alkali-Gehalt verschiedener Chinasorten, die indessen immer doch nur für Approximationen zu halten sind.

\*) Brandes' Archiv XII. 156.

\*\*) Buchner's Repertor. XXV. 289.

Chinasorten.	Gehalt in 100 Thln.		Angabe von
	an		
	Chinin.	Cinchonin.	
<i>Huanuco</i> . . . . .	1,3	3,4	Duflos.
	0,4	1,85	Henry.
	—	2,37	von Santen.
dünnröhrige . . . . .	0,42	0,65	Michaelis.
dickröhrige . . . . .	0,37	0,98	Michaelis.
mitteldicke . . . . .	—	2,5	Winckler.
<i>Loxa</i> . . . . .	0,1	0,24	Michaelis.
mitteldicke . . . . .	0,43	0,3	Winckler.
dünnröhrige . . . . .	0,06	0,2	Thiel.
dickröhrige . . . . .	0,7	—	v. Santen.
	0,03	1,0	Thiel.
<i>Jaen</i> . . . . .	0,05	0,21	Geiger.
dünnröhrige . . . . .	0,58	0,16	Michaelis.
dickröhrige . . . . .	1,04	0,16	Michaelis.
<i>Pseudo-Loxa</i> . . . . .	0,009	0,036	Winckler.
<i>Huamalies</i> . . . . .	0,5	0,85	Thiel.
	—	1,2	v. Santen.
dünnröhrige . . . . .	0,16	—	Michaelis.
dickröhrige . . . . .	0,36	0,63	Michaelis.
gewöhnliche Sorte . . . . .	0,03	0,20	Winckler.
<i>China regia</i> . . . . .	2,8	—	Duflos.
	2,8	—	Henry.
	1,0 — 2,0	—	v. Santen.
— in Röhren . . . . .	2,01	—	Michaelis.
— in flachen, unbedeckten Stücken . . . . .	3,72	—	Michaelis.
	2,3	0,08	Thiel.
	2,14	—	Winckler.
<i>China flava dura</i> . . . . .	1,0	0,8	Geiger.
	0,42	0,4	v. Santen.
<i>China flava fibrosa</i> . . . . .	1,0	0,9	Geiger.
	—	1,05	Winckler.
<i>China carthagena (flava Cusco, Winckler)</i> . . . . .	1,69	1,69	Winckler.
	und wenig	Aricin	
desgleichen . . . . .	0,23	0,86	Winckler.
<i>China rubiginosa</i> . . . . .	—	3,0	Franck.
schwere Sorte . . . . .	—	3,33	Winckler.
geringe Sorte . . . . .	—	1,01	
<i>China rubra</i> . . . . .	2,34	1,3	Duflos.
	1,66	1,08	Henry.
	0,84	0,42	Michaelis.
dünnröhrige . . . . .	0,77	0,9	v. Santen.
flache . . . . .	—	2,4	v. Santen.
schwere, flache, bedeckte . . . . .	0,10	2,34	Winckler.

Ein anderer Bestandtheil, wahrscheinlich allen wahren Chinarinden eigenthümlich, ist die Chinasäure, eine Säure, die außer in diesen Rinden bis jetzt nur im Tannensplint gefunden wurde. Ob sie auch in den sogenannten falschen Chinarinden vorkommt, ist unbekannt.

Der dritte wesentliche Bestandtheil, welcher in allen Chinarinden vorkommt, und von dem ebenfalls gewisse medicinische Wirkungen dieser Rinde abhängen, ist die, wie es scheint, eigenthümliche Art von Gerbsäure, welche die Eisensalze nicht blauschwarz, sondern dunkelgrün färbt. In engem Zusammenhang damit steht das sogenannte Chinarothe, ein dunkelrothes, pulverförmiges, in Wasser kaum lösliches Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure, welches theils schon in der Rinde gebildet enthalten ist, theils erst bei der Analyse aus der Gerbsäure gebildet wird. Die relative Menge zwischen Gerbsäure und Chinarothe variirt bedeutend in den verschiedenen Chinasorten. Die Huanucorinde enthält am wenigsten, die rothe China am meisten Chinarothe. Die Königschina enthält weniger Gerbsäure, als die Huanuco und die rothe China. Im Allgemeinen scheinen die an Gerbsäure reicheren Rinden die kleinsten Mengen von Cinchonin und Chinin zu enthalten.

Die übrigen Bestandtheile, welche man in den Chinarinden gefunden hat, sind, außer der Holzfaser, welche natürlicherweise die Hauptmasse ausmacht, ein grüner oder gelber Talg, ein Harz?, ein gelber Farbstoff, Gummi, Stärke, Kalkerde, und kleine Mengen von Kali und Kieselerde (s. ferner d. Art. Chinoidin)\*).

Chinin und Cinchonin, so wie Kalkerde, sind wahrscheinlich an die Chinasäure gebunden in der Rinde enthalten. Zieht man die Rinde mit Wasser aus, so zersetzt die Gerbsäure die Salze der beiden vegetabilischen Basen und bildet damit Verbindungen, die theils im Wasser unlöslich, theils darin löslich sind. Mit diesen letzteren löst sich die freigeordnete Chinasäure nebst dem chinasäuren Kalk auf und vermittelt zum Theil wohl die Löslichkeit der gerbsäuren Alkaloide. Der mit Wasser bereitete China-Auszug enthält also im Wesentlichen Gerbsäure und Chinarothe, Chinasäure, Chinin, Cinchonin und Kalkerde. Er reagirt sauer und zeigt folgende Reactionen:

Mit Gallustinctur giebt er einen weissen oder grauweißen Niederschlag von eichengerbsäurem Chinin und Cinchonin; mit Eisenchlorid entweder bloß eine grüne Färbung oder zugleich eine schwarzgrüne oder bräunliche Trübung; mit Leimlösung einen voluminösen grauweißen, mit Brechweinsteinlösung einen graugelben Niederschlag. Die drei letzteren Reactionen werden von der Gerbsäure und dem mit aufgelösten Chinarothe hervorgebracht. Mit oxalsaurem Kali entsteht außerdem ein schwacher Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Der mit siedendem Wasser bereitete Chinaauszug enthält namentlich eine größere Menge der beiden Basen aufgelöst und zugleich Stärke. Er trübt sich beim Erkalten, indem sich die Verbindungen der Gerbsäure mit den Basen und mit der Stärke theilweise absetzen. Verdunstet man einen kalt bereiteten Chinaauszug, so trübt er sich dabei, indem sich unter dem Einfluss der Luft zugleich Chinarothe bildet. Darum ist auch das Chinaextract nicht wieder klar in Wasser löslich. Durch Wasser

\*) Pelletier und Caventou in Ann. d. Chim. et d. Phys. XV. 291 und 337. Buchholz in Trommsd. neuem Journ. VI. 2. Henry in Journ. d. Pharm. XI. 334. und VIII. 514. Winckler in Buchner's Report. XXV. 289.

lassen sich also Chinin und Cinchonin nicht vollständig aus der Rinde ausziehen, dies ist nur mit Hülfe verdünnter Säure möglich.

Die obigen Reactionen pflegt man zur Prüfung der Chinarinden auf ihre Aechtheit und Güte anzuwenden. Die Reactionen mit Gallustinctur, Eisenchlorid und oxalsaurem Kali bleiben allerdings bei keiner ächten China aus. Aber die Reaction mit Brechweinstein tritt zuweilen selbst bei ächten Rinden nicht ein, und noch häufiger und gerade bei den besten Chinasorten ist dies mit der Leimlösung der Fall, was wohl hauptsächlich mit dem oben erwähnten Umstand, dass die an Alkali reichsten Rinden die wenigste Gerbsäure enthalten, im Zusammenhang steht. Ueberhaupt sind diese Reactionen höchstens zur Bestätigung der Aechtheit einer Rinde anwendbar, zur Beurtheilung ihrer Güte, d. h. ihres Gehaltes an organischen Basen, gewähren sie durchaus keine Sicherheit, da die Stärke der Niederschläge, die doch die Unterschiede in der Güte begründen müsste, ein zu unbestimmter Begriff ist und von zu vielen Nebenumständen, wie Concentration, Temperatur, Zeit der Einwirkung etc. abhängt. Der einzige, einigermaßen sichere Weg zur Beurtheilung der Güte einer Chinarinde als Arzneimittel ist die Ausziehung der in einer gegebenen Menge Rinde enthaltenen organischen Basen und ihre möglichst genaue Bestimmung dem Gewicht nach. Man hat dazu viele Methoden in Vorschlag gebracht, von denen die folgenden dem Zwecke am besten zu entsprechen scheinen.

a) Methode von Duflos. 1 Drachme Rinde wird fein gepulvert und mit 1 Unze Wasser, dem  $\frac{1}{2}$  Drachme concentrirter Essigsäure zugemischt worden, einige Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand noch einmal auf gleiche Weise mit etwas verdünnter Essigsäure behandelt und die Masse dann einigemal ausgewaschen. Die sämmtliche Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, in wenigem Wasser wieder aufgelöst und wieder verdunstet, so dass alle freie Essigsäure verflüchtigt wird. Der Rückstand wird nun unter Zusatz von ein wenig reiner Blutlaugenkohle mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die Lösung, die fast farblos ist, abfiltrirt und der Rückstand einigemal mit Alkohol ausgewaschen. Zu der Alkohollösung werden nun einige Tropfen Salzsäure und dann so lange Platinchlorid-Lösung gemischt, als noch Trübung erfolgt. Nachdem sich der Niederschlag, der aus einem Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorwasserstoff-Chinin oder Cinchonin besteht, gesammelt und abgesetzt hat, wird er auf einem bei  $100^{\circ}$  getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit Alkohol abgewaschen, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Das Chinin-Doppelsalz enthält 44,3, das Cinchonin-Doppelsalz 43 Proc. organische Base.

b) Methode von Veltmann. 50 Gran feingepulverter Rinde werden mit eben so viel mit Salzsäure behandeltem und nachher ausgewaschenem Quarzsand gemengt und dann mit einem Gemisch von 20 Tropfen Alkohol und 5 Tropfen Salzsäure von 1,17 specif. Gew. angefeuchtet. Das Gemenge wird locker in eine etwa 12 Centimeter lange und  $1\frac{1}{2}$  Cent. weite Gläseröhre gefüllt, deren unteres Ende zu einer feinen Trichterröhre ausgezogen und da wo diese anfängt, lose mit Baumwolle verschlossen ist. Die Masse wird nun durch allmähliges Aufgießen von etwa 2 Unzen siedend heißem Alkohol, der mit 20 Tropfen Salzsäure versetzt ist, extrahirt. Zu der erhaltenen dunkelbraunen Lösung wird so lange pulverförmiges Kalkhydrat gemischt, bis sie die Farbe fast

ganz verloren hat. Der Niederschlag wird abfiltrirt und einigemal mit Alkohol gewaschen. Die Flüssigkeit, welche nun die organischen Basen im freien Zustande enthält, wird mit Salzsäure neutralisirt, mit Wasser vermischt und der Alkohol verdunstet. Dabei scheidet sich eine kleine Menge eines harzartigen Körpers aus, den man abfiltrirt und mit Wasser auswäscht. Wenn die Lösung bis zu etwa 2 Drachmen eingedampft ist, wird sie durch einige Tropfen kaustischen Ammoniaks gefällt. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Dann wird er mit Aether digerirt, welcher das Chinin auflöst; das ungelöst bleibende Cinchonin wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und wieder gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied erfährt man die Menge des Chinins.

c) *Methode von Scharlau.* 120 Gran gröblich gepulverter Rinde werden mit 50 Tropfen concentrirter Kalilauge und der hinreichenden Menge Wassers zur Consistenz eines dicken Breis angerührt und die Masse unter häufigem Umrühren 12 Stunden lang einer Digestionswärme ausgesetzt. Sie wird hierauf in einer Luftcompressionspumpe, fest eingedrückt, mit  $1\frac{1}{2}$  Unze Wasser ausgezogen. Die ablaufende Flüssigkeit enthält Chinasäure, Gerbsäure, Chinarothe, aber nichts von den organischen Basen. Die Rindenmasse, worin diese geblieben sind, wird nun in derselben Presse mit einem Gemisch von 4 Unzen +  $95^{\circ}$  heißen Wassers, das mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, nach  $\frac{1}{4}$  stündiger Maceration extrahirt. Die ablaufende Flüssigkeit ist fast wasserklar; man neutralisirt sie genau mit Kreide und lässt sie 12 Stunden lang stehen, wobei sich mit dem schwefelsauren Kalke noch fremde aufgelöste Stoffe abscheiden. Man filtrirt sie, wäscht das Filtrum einigemal mit kaltem Wasser und verdunstet sie im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in wenigem kaltem Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlenstoffreiem Kali gefällt, der Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Chinin und Cinchonin werden dann durch Aether getrennt. Die Anwendung der Luftcompressionspumpe möchte wohl bei diesem Verfahren überflüssig und der Zweck durch Auswaschen in einer schmalen Röhre ebenso gut zu erreichen seyn.

d) *Methode von Henry.* Ein bestimmtes Gewicht gepulverter Rinde wird zu wiederholten Malen durch Digestion mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, die filtrirte Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt und hierauf so lange mit frisch bereiteter Gallusinfusion oder reiner Gerbsäurelösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Er wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Ist er gerbsaures Chinin, so enthält er 27,6 Proc. Base, ist er gerbsaures Cinchonin, so enthält er 26,5 Proc. Base, Zahlen, die indessen noch der Bestätigung bedürfen. Man kann ihn noch feucht mit Kalkhydrat vermischen, damit im Wasserbade eintrocknen, dann die beiden frei gewordenen Basen mit kochendem Alkohol ausziehen und durch Aether trennen.

e) Die einfachste Methode, die für eine Probe der Art hinreichend genau seyn möchte, da überhaupt doch nie mehr als ein bloß annähernd richtiges Resultat erhalten werden kann und erhalten zu werden braucht, ist folgende: Eine abgewogene nicht zu kleine Menge feingepulverter Rinde, wenigstens 4 Drachmen, wird 2mal nach einander  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit Wasser, das mit Salzsäure schwach sauer gemacht ist, ausgekocht, die

Flüssigkeit auf einem Papierfilter abfiltrirt und die rückständige Rinde mit warmem Wasser ausgewaschen. Die sämtliche Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand dann wieder in wenigem, mit einigen Tropfen Salzsäure sauer gemachtem Wasser bei Digestionswärme aufgelöst. Hierbei bleibt viel sogenanntes Chinaroth ungelöst zurück, das abfiltrirt und ausgewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen bis zu einem kleinen Volumen concentrirt, die Basen dann mit Ammoniak gefällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, ein paarmal mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Zur Auffindung und quantitativen Bestimmung von Cinchonin wird die Masse zuletzt wie oben mit Aether behandelt. — Oder man verdunstet die vom Chinaroth abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade wieder bis zur Extractdicke und löst die Masse dann in heißem Alkohol auf. Ist die erhaltene Lösung nicht klar, so filtrirt man sie und wäscht das Filtrum mit Alkohol aus. Man versetzt sie nun mit concentrirtem Platinchlorid, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt das gefällte Doppelsalz auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum ab, wäscht es mit Alkohol aus, trocknet es bei 100°, wägt es und berechnet daraus den Gehalt an Basen (s. Bd. I. S. 700 u. 709). Sowohl der Niederschlag von freien Basen als der von Doppelsalz, wie sie nach diesem Verfahren erhalten werden, enthalten allerdings noch fremde Einnengungen, aber gewiss nur in so kleiner Menge, dass es bei einer Approximationsprobe nicht in Betracht kommen kann.

## II. Falsche oder neue Chinarinden.

*China nova s. surinamensis*, die Rinde von *Portlandia grandiflora*? Sie enthält außer den gewöhnlichen Bestandtheilen der Rinden Gerbsäure, eine eigenthümliche fette Säure, die Chinovsäure, eine eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte organische Base (Aricin?) und sogenanntes Chinovabitter, welches mit Smilacin identisch zu seyn scheint. Nach Winckler, der es darin entdeckte, enthielt eine Sorte fast 3½ Proc. davon.

*China Piton s. montana*, s. *St. Luciae*, die Rinde von *Exostemma floribundum*. Sie enthält eine eigenthümliche Säure (Chinasäure?) und über 3 Proc. Chinovabitter (Winckler).

*China Pitoya s. bicolor*, die Rinde von einer Antirrhoa? oder Malanea? Sie enthält eine eigenthümliche, noch wenig untersuchte vegetabilische Base, das Pitoyin (Peretti).

*China de Cusco*, falsche Calisaya, Arica-Rinde, von unbekannter Abstammung, enthält das Aricin (s. d. Art. Bd. I. S. 489).

*China alba s. blanca*, von unbekannter Abstammung, soll eine eigenthümliche vegetabilische Base, das Blanchinin, enthalten (Mill)\*).

Im Handel sind noch verschiedene andere falsche Chinaarten vorgekommen, deren Bestandtheile nicht näher bekannt sind. Wo man in falschen Chinarinden Chinin und Cinchonin gefunden haben will, hatte man ohne Zweifel falsche mit ächten verwechselt oder man hatte beide unter einander gemengt.

Wr.

Chinaroth. Product der Veränderung des Chinagerbstoffs an der Luft und Bestandtheil der Chinarinden, von welchen es 2,5 Proc.

\*) Journ. de pharm. XI. 449. Trommsd. neu. Journ. XII. 1. Magaz. für Pharm. XXIX u. XXX. Buchner's Repert. XXV. 289.

(und mehr) beträgt und des officinellen Chinaextracts, worin es reichlich enthalten ist. Das Chinarothe ist leicht löslich in Alkalien und kann daher erhalten werden, wenn mit Wasser bereits erschöpfte Chinarinde, oder das bei Reinigung des Chinagerbstoffs erhaltene Schwefelblei mit kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Die dunkelrothe Flüssigkeit liefert beim Verdunsten des Ammoniaks das Chinarothe. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und wird von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Wird eine Auflösung von reinem Chinagerbstoff in der Wärme langsam abgedampft, so erhält man als Rückstand ein rothbraunes hartes Extract, welches, von Neuem mit Wasser übergossen, einen beträchtlichen Rückstand hinterlässt, der eine Verbindung von Chinagerbstoff mit Chinarothe ist, in welche nach wiederholten Auflösungen und Abdampfungen der Chinagerbstoff ganz und gar verwandelt wird. Diese Verbindung ist schwerlöslich in Wasser, und die Auflösung fällt schwach die Auflösungen von Leim, Brechweinstein und Eisenoxydsalz, letztere mit grüner Farbe. Durch stärkere Säuren wird sie zersetzt, indem diese mit dem Chinarothe sich verbinden.

S.

Chinasäure, *acide quinique*.

Formel der Säure in dem basischen Bleisalz:  $C_7H_8O_4$   
 " " " " " Kupfersalz:  $C_7H_{10}O_5$   
 " " krystallisirten Säure. . . .  $C_7H_{12}O_6$

## Zusammensetzung:

	$C_7H_8O_4$	$C_7H_{10}O_5$	$C_7H_{12}O_6$
Kohlenstoff . . . .	54,32	48,75	44,22
Wasserstoff . . . .	5,07	5,69	6,19
Sauerstoff . . . .	40,61	45,56	49,59
	100,00	100,00	100,00

Die Chinasäure wurde 1790 von Hoffmann entdeckt und später von mehreren Chemikern, namentlich von Henry und Plisson, Baup, J.L. und Woskresensky (*Annal. der Pharm. Bd. XXVII. S. 257*) untersucht; der letztere berichtete ihre Zusammensetzung. Sie kommt in allen Chinarinden an Kalk, an Chinin und Cinchonin gebunden vor, nach Berzelius auch in dem Splint der Tanne.

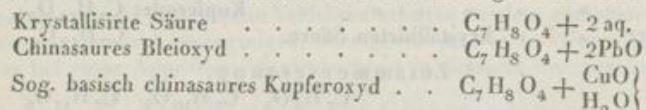
Zur Darstellung der Chinasäure dient der chinasäure Kalk. 31 Thle. des krystallisirten reinen Salzes werden mit 5 Thln. Schwefelsäurehydrat und 50 Thln. Wasser in gelinder Wärme einige Stunden digerirt, die über dem gebildeten schwefelsauren Kalk stehende, saure Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol vermischt, wo sich der gelöst gebliebene Gyps abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird in gelinder Wärme verdampft und bei Syrupconsistenz sich selbst überlassen, wo die Chinasäure in großen, voluminösen Krystallen nach und nach anschießt. — Oder man zersetzt den in Wasser gelösten chinasäuren Kalk durch ein genau entsprechendes Verhältniss von Oxalsäure und verdampft die vom oxalsäuren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit. (Vauquelin.) Berzelius giebt an, die Auflösung des chinasäuren Kalks mit Bleiessig zu fällen und das niedergefallene, basisch chinasäure Bleioxyd nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Die erstere der drei angegebenen Methoden ist die einfachste und liefert die Säure am leichtesten rein.

Die Chinasäure krystallisirt in Combinationen einer schiefen rhombischen Säule; die Krystalle sind farblos, durchsichtig, dem Ansehen

nach der Weinsäure sehr ähnlich, an der Luft unveränderlich, schmecken stark sauer, nicht bitter. Sie verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewicht, erst bei 155° geben 5 Proc. Wasser weg, und bei 240° wird die Säure noch nicht zersetzt. Sie löst sich in 2½ Thln. Wasser, und ebenfalls sehr leicht in Alkohol. Das spec. Gew. der krystallisirten Säure ist 1,637. — Die Chinasaure schützt, wie alle nicht flüchtigen organischen Säuren, Eisenoxydsalze vor der Fällung durch Alkalien (H. Rose). Salpetersäure erzeugt damit Oxalsäure.

Bei der trockenen Destillation von krystallisirter Chinasaure erhielten Pelletier und Caventou eine flüchtige, krystallinische Säure, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Eisenoxydsalzen einen schön grünen Niederschlag hervorzubringen. Diese nicht näher untersuchte Säure ist brenzliche Chinasaure genannt worden. J. L.

Chinasaure Salze. — Die Chinasaure weicht in ihren Verbindungsverhältnissen zu Basen von allen übrigen organischen Säuren ab; sie bildet vier Reihen von Salzen, welche von Woskresensky untersucht wurden. In einer ihrer Verbindungen mit Bleioxyd sind nämlich 2 At. Wasser der krystallisirten Säure vertreten durch 2 At. Bleioxyd. Von diesem Salze ausgehend, wäre die Chinasaure eine zweibasische Säure, und die näher untersuchten Salze nähmen folgende Form an:



Die Untersuchung des chinasauren Silberoxyds und des Kalksalzes führt zu anderen Verhältnissen. Der bei 120° getrocknete chinasaure Kalk enthält nämlich auf 1 At. Kalk eine Quantität Säure, welche der Formel  $C_{14}H_{22}O_{11}$  entspricht; eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Silbersalz,  $C_{14}H_{22}O_{11} + AgO$ . Diese beiden Salze sind in Wasser äußerst auflöslich und ihre Auflösung reagirt vollkommen neutral. Es ist denkbar, dass die Chinasaure in dem oben erwähnten Blei- und Kupfersalz eine Veränderung erlitten hat, dass sie nämlich bei ihrer Verbindung mit einer größern Proportion Basis, als der Quantität im Silbersalze entspricht, die nämliche Modification erleidet, wie die Meta- oder Pyrophosphorsäure, wenn diese mit überschüssigen Basen der Glühhitze ausgesetzt werden.

Alle chinasauren Salze sind, mit Ausnahme des sogenannten basischen Bleisalzes, in Wasser löslich; durch Alkohol werden sie aus der wässrigen Auflösung gefällt; sie hinterlassen beim Glühen eine voluminöse Kohle. Vergleicht man die Zusammensetzung der Chinasaure in dem Bleisalz mit der der getrockneten Gallussäure, so ergibt sich in sofern eine Aehnlichkeit, als sie eine gleiche Anzahl von Atomen ihrer Elemente enthalten. Die Gallussäure ist nämlich  $C_7H_6O_5$ , sie kann mithin als Chinasaure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt ist. Die Chinasaure findet sich auch, nach Berzelius, wie die Gallussäure in der Rinde und dem Splint der Tanne und wahrscheinlich noch vieler anderen Bäume.

Chinasaures Kali und Ammoniak sind zerfließlich; chinasaures Natron krystallisirt in sechseckigen, an der Luft unveränderlichen, in ½ Thl. Wasser löslichen Prismen. Es enthält 14,56 Proc. Krystallwasser (Baup).

Chinasaurer Baryt krystallisirt in kurzen, sechsseitigen Prismen, die an der Luft verwittern und 17,42 Proc. Krystallwasser enthalten.

Chinasaurer Kalk. — Dieses Salz ist fertig gebildet in allen Chinarinden enthalten, und macht den Hauptbestandtheil des kalt bereiteten Chinaextracts aus. Man gewinnt es als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure oder schwefelsaure Auszug der Chinarinde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, bleibt der chinasaure Kalk in Auflösung. Wird diese Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und der Ruhe überlassen, so krystallisirt der chinasaure Kalk heraus. Durch Zusatz von Alkohol, in welchem der chinasaure Kalk unlöslich ist, entfernt man das Chloraecium und die in Alkohol löslichen Stoffe. Der rückbleibende chinasaure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und durch fortgesetzte Krystallisationen rein erhalten. Der chinasaure Kalk ist blendend weiß, seidenglänzend, in kleinen durchsichtigen, rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Blättchen krystallisirt, welche zu Krusten zusammenhängen; er löst sich in 9 Thln. kaltem Wasser, leichter in heißem. Im krystallisirten Zustande ist er nach der Formel  $C_{14}H_{22}O_{11}CaO + 10 \text{ aq.}$  (29,5 Proc.) zusammengesetzt.

Chinasaures Bleioxyd — Sättigt man Chinasaure mit Bleioxyd, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, welche, zur Syropdicke abgedampft, zu kleinen, zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln erstarrt; auf Zusatz von Ammoniak zu der siedenden Auflösung entsteht ein weißer, häufiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher an der Luft Kohlensäure anzieht; dieses Salz enthält Wasser, welches bei 200° vollständig weggeht, ohne dass das Salz bei dieser Temperatur die Farbe ändert. Das getrocknete Salz gab bei der Analyse 73,36 Bleioxyd, 13,8 — 15,12 Kohlenstoff, und 1,25 — 1,48 Wasserstoff, entsprechend der Formel  $C_7H_8O_4PbO$ . (Woskresensky.)

Chinasaures Kupferoxyd. — Die mit kohlensaurem Kupferoxyd gesättigte, etwas saure Auflösung der Chinasaure giebt beim Abdampfen hellblaue Nadeln, die 16,981 Proc. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern; es ist schwierig hierbei, die Bildung von basischem Salz zu vermeiden. Man bereitet dieses Salz am besten aus chinasaurem Baryt, den man in der verdünnten wässerigen Lösung genau durch schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des neutralen Kupfersalzes etwas Barytwasser, jedoch nur so viel, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und dampft in gelinder Wärme ab, so schlägt sich ein körnig krystallinisches, seladongrünes Pulver nieder, welches an trockener Luft 2 At., bei 150° 4 At. und bei 155° noch 1 At., im Ganzen also 5 At. Wasser bei dieser Temperatur verliert. Das krystallisirte Salz ist  $C_{14}H_{20}O_{10}2CuO + 5 \text{ aq.}$ , es hinterlässt 26,4 Proc. Kupferoxyd, das bei 155° getrocknete 31,1 Proc. (Woskresensky.)

Chinasaures Silberoxyd. — Durch Sättigen einer Auflösung von Chinasaure mit kohlensaurem Silberoxyd bei sehr gelinder Wärme erhält man eine neutrale Auflösung, die unter der Luftpumpe zu weißen, warzenförmigen Krystallen anschießt; sie enthalten 38,8 Proc. Silberoxyd und ihre Formel ist  $C_{14}H_{22}O_{11}AgO$ . (Woskresensky.) Bringt man eine Auflösung von Chinasaure oder eines löslichen chinasauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd zusammen, so wird die Mischung durch Abscheidung von metallischem Silber schwarz. J. L.

Chinin, *Chinium*, *Quinine*. Vegetabilische Salzbase, von Pelletier und Caventou entdeckt.

Formel:  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  (J. L.). Atomgewicht = 2055,8<sup>\*)</sup>. Zeichen:

+ Ch. (S. ferner Basen, organische Bd. I. S. 704.) Es macht einen Bestandtheil wahrscheinlich aller wahren Chinarinden aus, d. h. aller im Handel vorkommenden Rinden, die von Arten der Gattung *Cinchona* abstammen; es ist in denselben stets von Cinchonin begleitet und wie dieses an Chinasäure, wahrscheinlich auch an Chinagerbsäure, gebunden. So weit die Erfahrungen reichen, sind beide Basen, das Chinin wie das Cinchonin, hinsichtlich ihres Vorkommens auf die gedachten Rinden beschränkt, so dass man diese als durch den Gehalt an jenen Basen chemisch characterisirt betrachten kann. So wie die Menge der beiden Basen nicht nur bei den verschiedenen Chinassorten des Handels sehr ungleich ist, sondern auch bei einer und derselben Handelssorte variiert, ebenso ist auch das relative Verhältniss zwischen beiden Basen veränderlich. Im Allgemeinen enthält die Königschina ungleich mehr Chinin, wie Cinchonin, während bei den braunen und den grauen Chinarinden das Cinchonin vorherrscht und bei den gelben und rothen die Mengen der beiden Basen mehr einander sich nähern (s. ferner d. Art. *Chinarinde*).

Das Chinin ist eins der wichtigsten Arzneimittel, und wird, besonders als schwefelsaures Salz, in außerordentlich großer Menge verbraucht, das meiste wird daher im Großen fabrikmäßig dargestellt. Da es in allen Chinarinden von Cinchonin begleitet wird, so werden beide Basen stets zusammen gewonnen. Ihre Darstellung aus den Chinarinden hat wegen der Menge fremder, sie begleitender, ihrer Natur nach zum Theil nur unvollkommen bekannter Materien, und wegen der Neigung der beiden Basen, mit denselben gefärbte harzähnliche Verbindungen einzugehen, ihre besonderen Schwierigkeiten, und namentlich scheint der aus der Chinagerbsäure durch den Zutritt der Luft sich bildende Absatz, das sogenannte Chinarothe, der Körper zu seyn, der ihre Reindarstellung erschwert. Die Methoden zur Darstellung der beiden Basen haben im Allgemeinen zur Aufgabe, sie den Chinarinden vollständig zu entziehen, sie von den mit ihnen vorkommenden fremden Materien zu isoliren, und endlich die beiden Basen selbst von einander zu trennen. Dieser Zweck kann auf verschiedene Weise mehr oder weniger vollkommen erreicht werden, und es sind daher auch zahlreiche Bereitungsmethoden in Vorschlag gebracht worden, von denen hier indess nur die bewährtesten, oder die ihrem Princip nach wesentlich sich auszeichnenden, angeführt werden sollen.

Zunächst ist zu bemerken, dass Wasser allein in keiner Temperatur den ganzen Gehalt an Alkali aus der China auszieht, sondern dass die größere Menge derselben im Rückstande bleibt, weil bei der Einwirkung von Wasser das in den Rinden enthaltene chinasäure Chinin und Cinchonin durch die Chinagerbsäure und das Chinarothe zersetzt werden, so dass chinagerbsäure Salze und Verbindungen mit Chinarothe entstehen, die, in reinem Wasser fast unlöslich, nur durch Vermittlung der frei gewordenen Chinasäure zum Theil in dem angewendeten Wasser sich auflösen. Chinarinden, die schon zu wässrigen Auszügen dienen, enthalten

\*) Kohlenstoffatom = 76,44. Nach dem Kohlenstoffatom = 75,854 ist das des Chinins = 2043,87.

daher noch einen großen Theil der Basen und können mit Vortheil zu deren Gewinnung verwendet werden.

Alle Darstellungsmethoden kommen daher darin überein, dass zur Ausziehung der Basen aus der China eine verdünnte Säure angewendet wird. Diese entzieht den Rinden den ganzen Gehalt an Basen, löst aber zugleich auch Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinarothe nebst anderen färbenden Materien auf. Der saure Auszug wird im Allgemeinen mit einer stärkern Base im Ueberschuss versetzt, um die beiden Basen niederzuschlagen; der Niederschlag wird dann mit Alkohol ausgezogen und aus der weingeistigen Lösung die beiden Basen auf verschiedene Weise rein und isolirt erhalten. Man wendet zum Fällen aus dem sauren Auszuge durchgehends eine alkalische Erde (Kalkerde, Talkerde) an; diese bildet mit der Chinagerbsäure und den Farbstoffen unlösliche Verbindungen, die mit niederfallen, und bewirkt dadurch, dass bei der nachherigen Behandlung mit Alkohol der größere Antheil der färbenden Materien zurückbleibt.

Nach der ursprünglichen, von Pelletier und Caventou gegebenen Vorschrift wurde zum Ausziehen mit Säure das weingeistige Extract der China angewendet, bis Varenton den Vorschlag machte, die China direct mit einer verdünnten Säure zu extrahiren, ein Verfahren, das später allgemein in Anwendung gekommen, und als das zweckmäßigste anerkannt ist, und auf dem auch die nachstehende sehr vortheilhafte Darstellungsmethode der China-Basen beruht.

Grüblich gepulverte Chinarinde wird mit 4 Thln. Wasser, dem man für jedes Pfund in Arbeit genommener Rinde etwa 1 Lth. concentrirter Salzsäure zugemischt hat, übergossen und damit unter öfterem Umrühren etwa 24 Stunden lang macerirt. Man bringt die Masse dann in einen kupfernen Kessel, lässt sie darin 10 bis 15 Minuten lang sieden und trennt die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen von dem Rückstande. Dieser wird noch zweimal auf ähnliche Weise durch mit Säure versetztes Wasser ausgezogen, indem man jedesmal colirt und auspresst. Die vereinigten Auszüge lässt man 24 Stunden lang ruhig stehen, damit sie Zeit haben, alles Trübende abzusetzen (zweckmäßig ist es auch, sie vorher durch Einkochen etwas zu concentriren, damit bei der nachherigen Behandlung mit Kalk weniger von den Basen in dem Wasser aufgelöst bleibt). Die durch Absetzen klar gewordene Flüssigkeit wird dann abgossen, wieder bis fast zum Sieden erhitzt und nun, während sie noch heiß ist, unter beständigem Umrühren mit Kalkmilch versetzt, bis sie eine alkalische Reaction angenommen hat. Den kalkhaltigen Niederschlag bringt man auf einen leinenen Spitzbeutel, lässt die Flüssigkeit gut abtropfen und gießt noch einigemal etwas kaltes Wasser nach, um die noch anhängende Lauge zu entfernen; endlich presst man den Niederschlag stark aus und trocknet ihn dann vollends in gelinder Wärme. Der getrocknete und zerriebene Niederschlag wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, so lange als derselbe noch einen stark bitteren Geschmack annimmt, indem man nach jedesmaligem Auskochen heiß filtrirt. Die Stärke des hierzu anzuwendenden Alkohols richtet sich nach der Art der in Arbeit genommenen China; war es Königschina, und hat man mithin hauptsächlich Chinin in der Lösung, so ist ein Alkohol von 75 — 80° hinreichend stark; hat man dagegen braune, graue oder auch gelbe China in Arbeit genommen, so muss man einen Alkohol von 85 — 90° anwen-

den, weil das Cinchonin in schwächerem Alkohol weit schwerer löslich ist, wie das Chinin.

Die fernere Behandlung des weingeistigen Auszugs ist nun gleichfalls verschieden, je nachdem man mit einer braunen, grauen oder gelben, also viel Cinchonin enthaltenden, oder mit Königschina operirt. Im erstern Falle wird, wenn man nicht eine zu große Menge Weingeist zur Ausziehung anwandte, wenigstens bei Anwendung von brauner oder grauer China, beim Erkalten der filtrirten Lösung, ein Antheil Cinchonin auskrystallisiren; man sammelt dann die Krystalle, spült sie mit etwas Weingeist ab, den man der von den Krystallen abgegossenen Lösung zumischt, und destillirt dann einen Theil, etwa  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{2}{3}$  des Alkohols ab, worauf man beim Erkalten einen neuen Anschuss von Cinchonin-Krystallen bekommt. Man kann die von diesen Krystallen abgegossene Lauge noch einmal einer theilweisen Destillation unterwerfen, indess wird man, wenn man anders nicht einen großen Ueberschuss von Weingeist anwandte, wenig oder gar kein und nur unreines Cinchonin mehr bekommen, daher es vorzuziehen ist, die rückständige Lauge nun mit Schwefelsäure zu neutralisiren, und sie ferner so zu behandeln, wie es für die bei Anwendung von Königschina durch Ausziehen des Kalkniederschlages unmittelbar erhaltene weingeistige Lösung unten angegeben ist. Die ausgeschiedenen, mit Weingeist abgespülten Cinchonin-Krystalle werden zusammen in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung zu vollständiger Entfärbung mit thierischer Kohle behandelt und heiß filtrirt, worauf man nach dem Erkalten und durch Verdunsten derselben reines Cinchonin bekommt.

Im andern Falle, wenn man nämlich Königschina in Arbeit nahm, ist das Chinin im Verhältniss zum Cinchonin vorherrschend, und man bedient sich dann mit Vortheil eines andern Verfahrens, das darauf beruht, dass das basisch schwefelsaure Chinin in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, während das Cinchonin-Salz sich darin leicht löst; das daher ersteres, zumal wenn es im Verhältniss zum letztern vorwaltet, größtentheils herauskrystallisirt, während letzteres aufgelöst bleibt. Die alkoholische Flüssigkeit wird daher mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sie kaum merklich sauer reagirt, und der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine Masse von feinen Krystallen, die von einer braunen Flüssigkeit umgeben sind; man bringt ihn auf ein leinenes Tuch, spült mit wenigem Wasser den Rest aus der Retorte dazu, gießt noch einigemal kleine Portionen kalten Wassers nach und presst dann gut aus, um die Mutterlauge möglichst zu entfernen. Der Rückstand auf dem Tuche, der nun aus unreinem schwefelsauren Chinin besteht, wird mit warmem Wasser zur Consistenz eines Breies angerührt, mit gepulverter, gereinigter und frisch ausgeglühter Thierkohle vermischt und damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann bringt man die Masse in eine passende Menge Wassers, so dass sie eben hinreicht, die ganze Menge des Salzes bei Siedhitze aufzulösen; man erhitzt zum Kochen und filtrirt siedend heiß, worauf beim Erkalten schwefelsaures Chinin in zarten weißen Nadeln und Blättchen sich ausscheidet. Nach 24 stündigem Stehen gießt man die rückständige Lösung ab, wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie auf Fließpapier, am besten in freier Luft, jedoch im Schatten, indem sie durch das Sonnenlicht leicht gelb werden.

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit giebt durch Verdunsten und Erkalten noch mehr von dem Salze; allein beim Verdunsten färbt sich die Lösung und die ausgeschiedenen Krystalle werden gelb. Man kann sie zwar durch Behandeln mit Thierkohle entfärben, allein besser ist es, die Lösung mit überschüssigem kohlen-sauren Natron zu fällen, den Niederschlag wieder in Wasser mit Zusatz von Schwefelsäure bis zur schwach-sauren Reaction aufzulösen, die Lösung wieder mit thierischer Kohle zu behandeln und siedend zu filtriren und dieses zu wiederholen, so lange die Mutterlauge noch Krystalle liefert (Soubeiran).

Aus dem so erhaltenen schwefelsauren Salze bekommt man das reine Chinin, indem man dasselbe in Wasser mit Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet. Will man es in Krystallen haben, so löst man es in starkem, fast wasserfreiem Alkohol auf, und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, wobei es nach und nach anschießt.

Die braune von dem unreinen schwefelsauren Chinin abgetropfte, mit der Abwaschflüssigkeit des Salzes vermischte Lauge enthält alles Cinchonin der angewandten Rinde und noch etwas Chinin an Schwefelsäure gebunden, nebst einer Materie von harzartiger Natur, die die Krystallisation der Salze verhindert. Auf Zusatz von einem Alkali werden die Basen in Verbindung mit dieser Substanz niedergeschlagen. Um die in dieser braunen Lauge noch enthaltenen Alkaloide zu gewinnen, sind mehre Methoden in Vorschlag gebracht worden:

1) Nach Geiger vermischt man die Lauge mit essigsaurem Blei im Ueberschuss, wodurch die harzartige Materie mit Bleioxyd verbunden niederfällt; die abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Schwefelwasserstoff von Bleisalz. Nach dem Filtriren bekommt man eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, aus der durch ein Alkali die Basen niedergeschlagen werden.

2) Nach Guibourt concentrirt man die braune Lauge bis zu 1,14 specif. Gew., mischt dann 1 —  $1\frac{1}{5}$  Thle. Kochsalzlösung, ebenfalls von 1,14 specif. Gew., dazu und kocht 10 Minuten lang unter beständigem Umrühren, wodurch ein braunes Coagulum sich ausscheidet, während die Flüssigkeit fast farblos wird. Das ausgeschiedene Coagulum kocht man aufs neue mit Kochsalzlösung, mischt diese dann zu der erstern Flüssigkeit und versetzt mit Ammoniak, wodurch die Basen fast farblos ausgefällt werden. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, das Coagulum in Wasser aufgelöst und dieses mit der filtrirten ammoniakalischen Lösung vermischt, doch so, dass das Ganze nicht alkalisch wird. Es entsteht ein brauner Niederschlag, von dem man eine klare, fast ungefärbte Flüssigkeit abfiltrirt, die nun mit Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag wird nebst dem zuerst erhaltenen in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, abdestillirt und die beiden Basen dann durch Aether von einander geschieden. Den braunen Niederschlag kann man mit Vortheil noch einmal mit dem ammoniakhaltigen Wasser auf die angegebene Weise behandeln.

3) Duflos empfiehlt folgendes Verfahren. Man verdunste die braune Flüssigkeit zur Syrupconsistenz, vermische sie nach und nach unter Umrühren und mit Vermeidung zu großer Erhitzung mit der Hälfte ihres Gewichts englischer Schwefelsäure und lasse das Gemisch einige Stunden stehen. Dann verdünne man es mit dem 10 — 12fachen Gewichtsmenge Wasser, entferne den größten Theil der überschüssigen

Säure durch Kalkmilch, sondern die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen ab und digerire sie mit einer angemessenen Quantität gewöhnlicher Thierkohle. Die nach beendiger Digestion abfiltrirte Flüssigkeit fälle man mit Kalkmilch in geringem Ueberschuss, ziehe den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol aus, und verfähre dann weiter damit nach dem gewöhnlichen Verfahren.

4) Vaillant d. ä. empfiehlt, den aus der braunen Lauge durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit  $\frac{1}{2}$  Terpentin in gelinder Wärme zusammenzuschmelzen, die Masse mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, und die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln; dann mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag noch einmal ebenso zu behandeln.

5) Nach Henry d. j. und Delondres fällt man die Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak, wodurch die Basen als oxalsäure Salze sich ausscheiden, während die harzartige Materie mit dem Ammoniak verbunden aufgelöst bleibt; oder man fällt mit Galläpfelauszug, und zersetzt den Niederschlag durch essigsaures Blei.

Ein anderes Verfahren, die beiden China-Basen von einander zu trennen, beruht darauf, dass das Chinin sich leicht in Aether auflöst, während das Cinchonin darin nicht löslich ist. Man digerirt den Alkohol-Auszug des Kalk-Niederschlags, den man bei Anwendung von Königschina bekommen hat, mit thierischer Kohle, filtrirt und destillirt den Alkohol bis auf  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{4}$  ab. Die nach dem Erkalten etwa ausgeschiedenen Cinchonin-Krystalle entfernt man, und spült sie mit schwachem Weingeist ab. Hat man die Destillation zu lange fortgesetzt, so kann auch etwas Chinin als harzähnliche Masse sich ausgeschieden haben; ist dieses der Fall, so mischt man etwas schwachen Weingeist zu, bis es sich wieder aufgelöst hat, und gießt dann die klare Lösung von dem etwa ausgeschiedenen Cinchonin ab. Man versetzt sie dann mit etwas Wasser und destillirt den Alkohol im Wasserbade ab. In der rückständigen Flüssigkeit findet man nach dem Erkalten das Chinin ausgeschieden; es enthält noch Cinchonin, zu dessen Entfernung man es nun in Aether auflöst. Die filtrirte Lösung wird mit etwas Wasser vermischt, und der Aether davon abdestillirt. Wenn es noch nicht ganz rein seyn sollte, kann man es in Alkohol lösen, und die Lösung mit thierischer Kohle behandeln.

Statt Salzsäure kann man zum Ausziehen der Chinarinde auch Schwefelsäure anwenden, wie dieses von Henry, Stoltze u. A. vorgeschrieben ist. Wenn man indess Kalk als Fällungsmittel anwendet, dürfte Salzsäure vor der Schwefelsäure den Vorzug verdienen.

Bei Anwendung des im Vorstehenden angegebenen Verfahrens bleibt ein kleiner Antheil Chinin und Cinchonin in der von dem Kalk-Niederschlag abgeseiheten Flüssigkeit aufgelöst; um diesen Antheil noch zu gewinnen, kann man die Lauge mit verdünnter Salzsäure neutralisiren, durch Verdunsten concentriren, dann mit einem Alkali fällen, und den Niederschlag nach einer der angegebenen Methoden reinigen.

Man kann sich aber auch mit Vortheil folgender von Liebig empfohlenen Methode bedienen. Die gepulverte China wird mit dem 4 — 5fachen Gewicht Wasser, das mit  $\frac{1}{50}$  Schwefelsäure (oder Salzsäure) angesäuert worden ist, durch Digestion bei 60 — 70° R. ausgezogen, die Masse ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angefeuchtet, und nochmals ausgepresst. Bei brauner oder grauer China wendet man statt der Digestion mehrmaliges Auskochen mit säurehaltigem Wasser an. Den

sauren Auszug setzt man einige Tage lang unter öfterm Umrühren der Luft aus, lässt ihn dann sich klären, gießt die Flüssigkeit klar ab, oder filtrirt sie, wenn es nöthig ist, und versetzt sie mit zerriebenem, krystallisirtem kohlsauren Natron, so lange bis die Lösung durch neuen Zusatz desselben nicht mehr getrübt wird, wozu ein bedeutender Ueberschuss des Salzes erforderlich ist. Der ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen mit Alkohol ausgezogen, und zwar, wenn man mit Königschina arbeitet, bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwendung von brauner oder grauer China bei Siedhitze. Der Alkohol-Auszug wird dann auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Durch die Anwendung eines Ueberschusses von kohlsaurem Natron als Fällungsmittel erlangt man den Vortheil, dass nur eine sehr geringe Menge der beiden Basen in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, weil diese in Flüssigkeiten, die kohlsaurer Alkalien enthalten, fast unlöslich sind, und dass ein bedeutender Antheil der färbenden Materien von dem Ueberschuss des Natrons aufgelöst und dadurch entfernt wird. Das kohlsaurer Natron kann man übrigens durch Verdunsten der Flüssigkeit, Krystallisiren und Glühen wieder gewinnen, und zu einer neuen Arbeit wieder anwenden.

Außerdem sind noch folgende Darstellungs-Methoden in Vorschlag gebracht worden:

Berzelius hat vorgeschlagen, aus dem Chinaauszug die beiden Basen durch einen wässrigen Aufguss von Galläpfeln zu fällen, den Niederschlag nach dem Auswaschen in wässrigem Alkohol zu lösen, aus der Lösung durch essigsaures Blei die Gerbsäure auszuscheiden, und dann aus der durch Schwefelwasserstoff vom Blei und durch Destillation vom Alkohol befreiten Flüssigkeit durch ein Alkali die Basen niederzuschlagen.

Geiger hat zur Entfärbung des mit Salzsäure bereiteten Chinaauszugs die Anwendung von Zinnchlorür empfohlen, wodurch nach ihm die färbenden Materien größtentheils niedergeschlagen werden. Der Ueberschuss des Zinnsalzes wird dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Geiger bemerkt jedoch, dass mit dem Zinnniederschlage auch etwas Chinin und Cinchonin niederfalle.

Hermann wendet ebenfalls Zinnchlorür zur Entfärbung an, und schreibt vor, die China mit concentrirter Salzsäure anzufeuchten, das Gemisch längere Zeit der Luft auszusetzen und dann mit Wasser auszulaugen.

Eine andere schon von Pelletier und Caventou empfohlene Methode, den sauren Auszug zu entfärben, besteht darin, dass man ihn mit essigsaurem Blei niederschlägt. Die Entfärbung soll auf diese Weise, namentlich bei Anwendung von basisch essigsaurem Blei, vollständig bewirkt werden, doch soll auch ein Antheil der Basen mit niederfallen.

Stratingh extrahirt 100 Thle. grauer China mit 500 Wasser und 5 Vitriolöl, dann mit 400 Wasser und 4 Vitriolöl, endlich noch mit 300 Wasser und 3 Vitriolöl, jedesmal in einer dem Sieden nahen Temperatur, vermischt die Auszüge mit 7,5 Thln. Alaun, dann mit 28 Thln. kohlsauren Kali, und kocht den entstandenen Niederschlag mit Weingeist aus. Die Königschina dagegen empfiehlt er mit einer Mischung von Schwefelsäure auszuziehen und den Auszug mit Kalk zu fällen.

Man hat auch vorgeschlagen, die China, bevor man sie mit Säure auszieht, mit einem Alkali zu behandeln, um die Gerbsäure, Chinaroth und andere Materien auszuziehen, deren vollständige Entfernung auf diese

Art doch gleichwohl schwerlich erreicht werden dürfte, während in dem Wasser, worin das Alkali aufgelöst ist, ein Antheil der Alkaloide sich löst, der auf diese Weise verloren geht. Nach *Stoltze* kocht man einen Theil Chinapulver mit 4—6 Thln. Kalkwasser so weit ein, dass die Masse einen dünnen Brei bildet; nach dem Erkalten presst man aus und behandelt den Rückstand noch zweimal auf ähnliche Weise. Dann zieht man ihn mit salzsäurehaltigem Wasser bei  $+ 50^{\circ}$  aus.

*Guilbert* empfiehlt die China vor dem Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, *Badollier* und *Cassola*, sie mit kaustischem Kali zu behandeln. Letzterer umgeht die Anwendung des Alkohols, indem er die mit Kali behandelte gelbe Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug mit kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt, dann die Flüssigkeit verdunstet, den sich dabei noch ausscheidenden Gyps entfernt, endlich die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali fällt, den Niederschlag direct in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und das so erhaltene Salz mit thierischer Kohle vollends reinigt.

*Henry* und *Plisson* haben gleichfalls eine Methode angegeben, nach der die Behandlung mit Alkohol vermieden wird. Man zieht nach ihnen die China mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochend aus, und vermischt den Auszug mit frisch niedergeschlagenem noch feuchtem Bleioxydhydrat, bis er neutral und nur noch wenig gefärbt ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit befreit man mit Schwefelwasserstoff von darin gelöstem Blei, und fällt dann mit Kalkmilch im geringen Ueberschuss. Der Niederschlag wird gewaschen, und direct in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Durch das Bleioxyd werden indess auch Chinin und Cinchonin in geringer Menge niedergeschlagen.

**Eigenschaften des Chinins.** Das Chinin bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen als eine durchscheinende harzähnliche Masse zurück; aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, erscheint es als weißer käsiger, beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenbackender Niederschlag, und nach dem Troknen als eine weiße, poröse, leicht zerreibliche, zwischen den Fingern klebende Masse. Es ist ziemlich schwer in Krystallen zu erhalten, und man glaubte lange, dass es nicht krystallisirbar sey. Wenn man es indess in starkem Alkohol löst, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt, so scheidet es sich nach und nach in kleinen Krystallen aus, deren Form von der Cinchonin-Krystalle verschieden ist. Nach *Duflös* krystallisirt es in kleinen, perlmutterglänzenden, warzenförmigen Gruppen, nach *J. L.* auch aus der heißen etwas ammoniakhaltigen wässrigen Lösung in feinen, seidenartig glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Sowohl die Krystalle, wie das aus den Salzlösungen gefällte Chinin enthalten Wasser; sie sind ein Hydrat, bestehend aus 1 At. Chinin und 3 At. Wasser (= 14,2 Proc. *J. L.*). Dieses Chininhydrat schmilzt bei  $+ 120^{\circ}$  zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit, verliert dabei sein Wasser, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden harzartigen Masse, die beim Reiben stark negativ elektrisch wird. Schmilzt man es im luftleeren Raum, und lässt langsam erkalten, so nimmt es eine krystallinische Beschaffenheit an; es zieht sich zusammen, bekommt einen krystallinischen Bruch, und seine Oberfläche bedeckt sich mit Krystallsternen. Nach dem Schmelzen in Wasser gebracht, nimmt es dasselbe wieder auf, indem es weiß und undurchsichtig wird. Erhitzt man das Chinin vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so wird ein kleiner Theil

unzersetzt verflüchtigt; beim raschen Erhitzen wird es vollständig zersetzt, entwickelt Ammoniak und bei Zutritt der Luft verbrennt es mit Flamme.

Das Chinin-Hydrat ist geruchlos, an der Luft unveränderlich, besitzt einen starken eigenthümlich bitteren Geschmack, und reagirt alkalisch. Es erfordert ungefähr 400 Thle. kalten und gegen 250 Thle. siedenden Wassers zur Lösung. Alkalien vermindern seine Löslichkeit in Wasser. Beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Auflösung von Aetzkali zersetzt es sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in eine neue organische Base, das Chinoilin (s. dieses), das Kali nimmt hierbei Kohlensäure auf (Gerhardt). Alkohol von 90° löst bei Siedhitze etwa sein halbes Gewicht auf und setzt beim Erkalten nichts ab; Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa  $\frac{1}{60}$  seines Gewichts; in geringer Menge wird es auch von fetten und ätherischen Oelen aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung; beim Erhitzen färbt sich die Lösung erst roth, dann schwarz. Auch von concentrirter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung aufgelöst. Ueber das Verhalten zum Chlor und zum Jod vergleiche den Artikel Basen, organische, Bd. I. S. 701 und 702. *Schn.*

**Chininsalze.** Sie sind theils basisch, theils neutral; die letzteren besitzen gewöhnlich eine saure Reaction. Sie sind ungefärbt, leicht löslich in Weingeist, auch in Aether, lösen sich zum Theil auch in Wasser, jedoch im Allgemeinen weniger leicht, wie die Salze des Cinchonins. Die meisten sind krystallisirbar, und die krystallisirten zeichnen sich durch einen eigenthümlichen Perlmutter- oder Seidenglanz aus. Alle haben einen bitteren Geschmack, der durchgehends weit intensiver ist, wie bei den Cinchonin-Salzen. Ihre wässrigen Lösungen geben mit reinen, einfach und doppelt kohlensauren Alkalien, weiße, käsige, beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenbackende Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich sind; durch Weinsäure, Oxalsäure, Gerbsäure und deren Salze werden sie weiß, durch Platinchlorid gelb, krystallinisch niedergeschlagen. Jodtinctur fällt sie mit brauner, salpetersaures Quecksilber- und Silberoxyd mit weißer, Goldlösung mit gelblicher Farbe, die Lösung des übermangansauren Kali's färben sie grün, indem dasselbe in mangansäures übergeht. Im Sonnenlichte nehmen sie oft nach und nach eine gelbe Farbe an.

**Chlorwasserstoffsäures Chinin.** — a) *neutrales.*  $\text{Ch}^+$   
 $\text{H}_2\text{Cl}_2$ , entsteht, wenn man Chinin mit salzsaurem Gase sättigt; durch Auflösen von Chinin in wässriger Salzsäure bekommt man nur das folgende Salz. b) *basisches.*  $2 \text{Ch}^+ \cdot \text{H}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{aq}$ . Man bereitet es am besten nach Winckler durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorbarium, indem man durch Auflösen von Chinin in Salzsäure leicht eine harzartige Masse bekommt. Man vermischt 480 Thle. verwittertes schwefelsaures Chinin innig mit 139 Thln. krystallisirtem Chlorbarium, digerirt das Gemisch mit Wasser bei  $+ 40^\circ$ , und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur, die  $+ 40^\circ$  nicht übersteigt, wobei es nach und nach in kleinen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln anschießt. Seine wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weißen, flockigen, beim Erhitzen leicht schmelzenden Niederschlag.

Das Platinchlorid-Doppelsalz,  $\text{ChH}_2\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ , entsteht, wenn man die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Chinins oder eines andern Chininsalzes mit Chlorwasserstoffsäure ansäuert, und dann mit Platinchlorid vermischt. Es bildet einen pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag, ist löslich in 1500 Thln. kalten, 120 Thln. siedenden Wassers, und 2000 Thln. siedenden 85procentigen Alkohols. Besteht aus 45,77 Platinchlorid und 54,23 chlorwasserstoffsäurem Chinin (J. L.). Wenn man bei der Fällung nicht Salzsäure zumischt, so bekommt man außerdem noch einen weißen Niederschlag. Das Iridiumchlorid-Doppelsalz bildet ebenfalls einen gelben Niederschlag.

Jodwasserstoffsäures Chinin,  $\text{ChH}_2\text{J}_2$ , bildet zarte gelbe blättrige Krystalle, bei  $100^\circ$  verliert es 7,35 Proc. Wasser. Das basische bildet wenig lösliche, feine, zu Warzen vereinigte Krystalle (Pelletier). Seine Lösung wird durch Cyanquecksilber gefällt (Caillot).

Chinineisencyanür. Man bereitet es nach Bertazzi, indem man ein Gemenge von einem Thl. schwefelsäuren Chinins und  $1\frac{1}{2}$  Thln. Blutlaugensalz mit 6 — 7 Thln. Wasser unter Umrühren zum Kochen erhitzt, wobei es sich als grüngelbe harzige Masse absetzt. Durch Abspülen mit Wasser und Auflösen in warmem Weingeist wird es rein und in grüngelben Nadeln krystallisirt erhalten, die an der Luft etwas verwittern. Durch warmes Wasser wird es zersetzt in eine lösliche und eine unlösliche Verbindung. Auch beim Kochen der weingeistigen Lösung erleidet es eine Zersetzung, indem sich ein lösliches weißes Salz bildet, das blausaures Chinin zu seyn scheint, und eine schwer lösliche grüne Verbindung sich abscheidet, die dem Anschein nach ein Doppelsalz mit geringerem Chinin-Gehalt ist.

Schwefelsaures Chinin. — a) neutrales.  $\text{ChSO}_3 + 8 \text{ aq.}$  Kleine, durchsichtige, rechtwinklig 4seitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung; zuweilen erhält man es in feinen seidenglänzenden Nadeln. Löslich in 11 Thln. Wasser bei  $+ 12^\circ$ ; leicht löslich in wässrigem Weingeist, schwerer in wasserfreiem Alkohol. Seine Lösung reagirt sauer. An der Luft verwittert es; beim Erhitzen bis  $+ 100^\circ$  verliert es 44,66 Proc. Wasser.

b) basisches.  $\text{Ch}_2\text{SO}_3 + 10 \text{ aq.}$  Krystallisirt beim Erkalten seiner siedend gesättigten Lösung in feinen, leichten, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, die, wenn man sie bis  $+ 100^\circ$  erhitzt, beim Reiben im Dunkeln leuchten. Es ist in Wasser weit weniger löslich, wie das neutrale Salz; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es nach Baup 740, bei Siedhitze 30 Thle. Wassers zur Auflösung. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure zu, so löst es sich leicht zu einer mit blauer Farbe schillernden Flüssigkeit, die selbst noch bei starker Verdünnung blauen Schiller zeigt. Weingeist von 0,85 specif. Gew. löst bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{60}$  seines Gewichts, in der Wärme eine viel größere Menge auf. Aether löst es nur in sehr geringer Menge. Das krystallisirte Salz enthält 10 Atome = 19,6 Proc. Wasser. In warmer Luft verwittert es und verliert nach und nach  $11\frac{1}{4}$  Proc. oder 6 Atome Wasser (Baup); beim Erhitzen schmilzt es leicht, und giebt 15,68 Proc. oder 8 At. Wasser aus, während es noch 2 At. Wasser zurückhält, die beim Schmelzen nicht weggehen. Erhitzt man es stärker,

so wird es zersetzt, wobei es eine rothe Farbe annimmt, und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Dieses Salz macht einen bedeutenden Handelsartikel aus. Wegen seines hohen Preises ist es vielen Verfälschungen ausgesetzt, die jedoch leicht zu entdecken sind. Man hat zunächst darauf zu sehen, ob es bei anhaltendem Glühen an der Luft auf Platinblech vollständig, ohne Rückstand, verbrennt; Beimengungen von unorganischen Stoffen, als welche Gyps, Kreide, Boraxsäure vorgekommen sind, bleiben dabei zurück, und können dann leicht ihrer Natur nach erkannt werden. Zucker, Amylum Stearin, Salicin, Mannit u. s. w., mit denen man es vermischt angetroffen, werden entdeckt, indem man das Salz mit conc. rectificirter Schwefelsäure übergießt; war es rein, so löst es sich ohne Färbung darin auf, während bei Gegenwart von Salicin die Lösung eine rothe, bei Vermischung mit den anderen angeführten Stoffen eine braune oder schwarze Farbe annimmt. Es soll auch mit schwefelsaurem Cinchonin, das man durch Störung der Krystallisation in kleinen Krystallen erhalten hatte, vermischt vorgekommen seyn, eine Verfälschung, die man leicht entdeckt, indem man das Salz mit etwas Ammoniak und Aether schüttelt, wo beim ruhigen Stehenlassen das Cinchonin als ein weißes Pulver auf der Grenze der beiden Flüssigkeiten sich ablagert.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin. — Beim freiwilligen Verdampfen der vermischten Auflösungen von schwefelsaurem Chinin und schwefelsaurem Eisenoxyd bilden sich farblose, regelmäßige Octäeder dieses Doppelsalzes. Das Chinin wäre hiernach mit dem Kali isomorph (Will).

Unterschwefelsaures Chinin. Leicht krystallisirbar, schwer löslich in Wasser.

Phosphorsaures Chinin. Durchsichtige, nadelförmige, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle.

Arseniksaures Chinin. Krystallisirbar, dem phosphorsauren Salz sehr ähnlich.

Salpetersaures Chinin. Leicht lösliches, in kurzen, schiefen, rhombischen Säulen krystallisirendes Salz. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung scheidet es sich als ölige, nach dem Erkalten wachsähnliche Masse ab, die unter Wasser sich allmählig in Krystalle verwandelt.

Chlorsaures Chinin. Feine, büschelförmig vereinigte Prismen, in Wasser und Alkohol löslich; schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse; explodirt bei stärkerem Erhitzen.

Jodsaures Chinin. Man erhält es durch Neutralisiren von Chinin mit wässriger Jodsäure und Verdunsten. Es krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man seine Lösung oder die Lösung anderer Chininsalze mit überschüssiger Jodsäure, so entsteht ein Niederschlag, der ein schwerlösliches saures Salz ist (Serullas).

Kohlensaures Chinin existirt nicht. Der Niederschlag mit kohlensauren Alkalien braust mit Säuren, weil er kohlensaures Alkali enthält.

Oxalsaures Chinin. Weißes Pulver, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Weingeist löslich, krystallisirt dann beim Erkalten in Nadeln.

Weinsaures Chinin. Dem vorhergehenden ähnlich, aber löslicher.

**Citronensaures Chinin.** Kleine, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

**Essigsaures Chinin.** Krystallisirt in kleinen seidenglänzenden, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslichen Nadeln. Beim Trocknen verliert es leicht einen Theil seiner Säure.

**Chinasaures Chinin.** Man erhält es am einfachsten durch wechselseitige Zersetzung von chinasaurem Baryt und schwefelsaurem Chinin. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich meistens in warzenförmigen Krusten ab, die oft an den Rändern hornartig durchscheinend werden. Zuweilen bekommt man es auch in Nadeln krystallisirt, namentlich, wenn die Lösung Säureüberschuss enthält. Löslich bei  $+11^{\circ}$  in  $3\frac{1}{2}$  Thln. Wasser und in 8 Thln. Alkohol von  $88^{\circ}$ . Enthält 8 Atome Wasser (Baup).

**Gerbsaures Chinin.** Gelblichweißes Pulver, in siedendem Wasser etwas löslich, in Weingeist leicht löslich. *Schn.*

**Chinoïdin.** Mit diesem Namen belegte Sertürner eine Substanz, die in der rothen und gelben (Königs-) China enthalten und eine eigenthümliche vegetabilische Salzbase seyn soll. Es soll in der braunen Mutterlauge enthalten seyn, die bei der Chinin-Bereitung von der Krystallisation des schwefelsauren Salzes dieser Base zurückbleibt, begleitet von einer harzähnlichen Materie, von der sie sehr schwer zu trennen ist. Sertürner behandelte die syrupdicke Lauge mit gut präparirter Kohle, wodurch es ihm gelang, die fremde Materie abzuschneiden, worauf er die filtrirte Flüssigkeit mit einem Alkali fällte. Auch stellte er das angebliche Alkaloid durch folgendes Verfahren dar: Gelbe Chinarine, die zur Entfernung eines Theils der Farbstoffe mit verdünnter Kalilauge in der Wärme behandelt worden, wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug mit einem Ueberschuss von Kreide, und mit frisch gefälltem Eisenoxydul (etwa 1 Loth in Breiform auf 1 Pfund Chinarine) vermischt, die Flüssigkeit nach dem Absetzen von dem Bodensatz abgossen, mit Eiweiß geklärt, und hierauf mit Kali gefällt. Den gebildeten Niederschlag löst man in mit dem 5fachen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, so dass die Flüssigkeit kaum sauer wird, scheidet den gebildeten Gyps ab, und lässt die Lösung mehre Tage stehen, worauf schwefelsaures Chinin auskrystallisirt, während das leicht lösliche Chinoïdinsalz aufgelöst bleibt. Die Mutterlauge wird mit Kali gefällt, und der Niederschlag zur weitem Reinigung in Alkohol aufgelöst; die alkoholische Lösung wird endlich mit Essigsäure neutralisirt, mit Wasser vermischt, durch Destillation vom Alkohol befreit, dann mit einer größeren Menge Wasser verdünnt, und mit Kali niedergeschlagen.

Das so erhaltene Chinoïdin ist nach Sertürner hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in Farbe und Geschmack dem Chinin und Cinchonin ähnlich, aber nicht krystallisirbar und von stark alkalischer Reaction. Es bildet mit den Säuren klebrige, leicht schmelzbare, nicht krystallisirbare Salze, und wird daraus durch Alkalien in weißen Flocken niedergeschlagen, die beim Erwärmen der Flüssigkeit zu balsamartigen Tropfen schmelzen. Es soll sich besonders durch seine kräftige fiebertreibende Wirkung und dadurch auszeichnen, dass es mehr Säure zur Neutralisation erfordert, wie Chinin und Cinchonin.

Die Versuche Sertürner's wurden später von Henry und Delondre wiederholt. Sie erhielten durch Behandeln der Mutterlauge mit

thierischer Kohle, und Fällen mit Alkali einen weißlichen Niederschlag, der bei Behandlung mit Aether reines Cinchonin zurückliefs, während die Aether-Lösung beim Verdunsten einen gelblichen klebrigen Rückstand gab, der durch Auflösen in Säure, Behandeln mit großen Mengen Thierkohle, Fällen mit Alkali und öftere Wiederholung dieser Behandlung alle Eigenschaften des reinen Chinins erlangte. Auch wiesen sie nach, dass die harzähnliche Substanz, die das Chinin und Cinchonin in der Mutterlauge begleitet, die Krystallisation der schwefelsauren Salze dieser Base verhindern. Wurde die Mutterlauge mit Alkali im Ueberschuss behandelt, so löste sich ein großer Theil dieser Substanz auf, die, durch Säure wieder gefällt, und einer Lösung von reinem, schwefelsaurem Chinin zugesetzt, die Krystallisation desselben bedeutend erschwerte. Diese Versuche, die mit vieler Sorgfalt und mit beträchtlichen Quantitäten der Mutterlauge angestellt wurden, so dass also ein etwa vorhandenes drittes Alkaloid nicht leicht übersehen werden konnte, machen es sehr wahrscheinlich, dass das Chinoïdin Sertürner's nichts Anderes ist, als ein Gemenge von Chinin und Cinchonin in Verbindung mit einer Materie, die ihre Eigenschaften modificirt, und sie der Krystallisationsfähigkeit beraubt.

Auch Geiger, Guibourt u. A. (s. d. Art. Chinin S. 152) haben gezeigt, dass aus der erwähnten Mutterlauge reines Chinin und Cinchonin erhalten werden kann, ohne dass ihre Versuche irgend wie auf die Existenz eines dritten Alkaloids in den Chinarinden hinweisen.

Gleichwohl dürfte dieser Gegenstand noch nicht als ganz abgeschlossen zu betrachten seyn, da das beträchtliche Sättigungsvermögen, das Sertürner an seinem Chinoïdin bemerkt haben will, ein bis jetzt nicht erklärter oder widerlegter Umstand bleibt. Die Angabe Sertürner's in dieser Beziehung scheint durch einen Versuch von Koch bestätigt zu werden. Derselbe fand, dass 120 Thle. durch Auflösen in Aether gereinigten Chinoïdins 20 Thle. concentrirter Schwefelsäure zur Neutralisation erfordern, wonach das Sättigungsvermögen des sogenannten Chinoïdins das des Cinchonins überträte. Auch dürfte die Angabe Gruner's, dass die *China de Carthagena*, die zu den gelben Chinarinden gehört, ein eigenthümliches Alkaloid enthält, welches gleichfalls durch ein beträchtliches Sättigungsvermögen sich auszeichnet, hier in Betracht kommen. Mag nun übrigens ein drittes Alkaloid in den Chinarinden existiren oder nicht, so viel ist wohl gewiss, dass das nach dem Sertürner'schen Verfahren erhaltene Product eine gemengte Substanz ist, und dieses gilt in noch höherem Grade von dem Niederschlage, der durch directes Fällen der braunen Mutterlauge mit einem Alkali erhalten, und unter dem Namen Chinoïdin als Febrifugum häufig und mit Erfolg angewendet wird. Dieser Niederschlag enthält außer dem problematischen Chinoïdin jedenfalls noch Chinin, Cinchonin und eine große Menge einer braunen harzähnlichen Substanz.

Dieses officinelle Chinoïdin bildet eine braune, harzähnliche, an den Kanten durchscheinende, spröde Masse, die ein schmutzig gelbbraunes Pulver giebt. Es schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, ist in kaltem Wasser fast unlöslich; in heißem schmilzt es. In Weingeist ist es leicht löslich, in Aether nur theilweise\*).

Schn.

\*) Sertürner, neueste Entdeckungen in der Chemie, Physik und Heilk. Bd. 3. Henry u. Delondro in Trommsdorff's neuem Journ. Bd. 22. p. 244. Geiger's Handbuch d. Pharmacie, 5te Aufl. von Liebig, p. 1189.

Chinoölin, *Quinoöline*. — Formel:  $C_{38}H_{43}N_4$ . — Organische Base, von Gerhardt als Zersetzungsproduct des Chinins durch Aetkali entdeckt.

Man erhält es, indem man Chinin in einer Retorte mit 4 Thln. Kalihydrat und etwas Wasser erhitzt. Das Chinin färbt sich bald, schwitzt und es gehen mit den Wasserdämpfen ölarartige, farblose oder schwach gelbliche Tröpfchen über, welche das Wasser milchig trüben. Von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfende Wasser und das Product ist alsdann kaum gefärbt; vernachlässigt man diese Vorsicht, so schwärzt sich die Masse bald und bläht sich beträchtlich auf, so dass das ölarartige Product braun wird. Es entwickelt sich bei dieser Reaction Wasserstoffgas und, wenn man das Kali nicht ins Schmelzen kommen lässt, so beobachtet man keine Ammoniakbildung.

Wenn das Product braun ist, so rectificirt man es durch rasche Destillation mit Wasser. Will man indessen Salze und namentlich die Platindoppelverbindung darstellen, so ist diese Vorsicht nicht nothwendig; man überlässt die wässrige Flüssigkeit nur 24 Stunden sich selbst, damit das Ammoniak sich verflüchtigen kann.

Das Chinoölin ist ölarartig, fett bei gewöhnlicher Temperatur; es ist schwerer als Wasser und löst sich darin in merklicher Menge, leichter noch in Alkohol und Aether. Sein Geschmack ist sehr scharf und bitter, sein Geruch erinnert an den der Ignatiushohnen. Es reagirt stark alkalisch, fällt Metalloxyde aus ihren Auflösungen und neutralisirt die Säuren vollständig; im Sättigungsmoment verändert sich sein Geruch auf eigenthümliche Weise und gleicht alsdann dem von frischen Kräutern; die trocknen Salze sind geruchlos. Das Chinoölin destillirt nicht ohne Veränderung über, namentlich wenn es nicht rein ist; eine gewisse Portion geht unzersetzt über, aber der Rückstand in der Retorte schwärzt sich mehr und mehr, und man verliert viel, wenn man fortfährt ohne Wasser zu destilliren. — Das Chinoölin scheint nicht giftig zu seyn. Die Umwandlung des Chinins in Chinoölin geht auf Kosten eines Theils des Kohlenstoffs des ersteren vor sich, der durch den Sauerstoff des Wassers des Kalihydrats verbrannt wird. Der Wasserstoff dieses Wassers entwickelt sich, die gebildete Kohlensäure tritt an das Kali und die übrigen Elemente des Chinins gehen als Chinoölin über (Gerhardt).

Die Chinoölinosalze sind ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirbar. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in strahligen, seiden-glänzenden Fasern.

Das Chinoölinplatinchlorid erhält man von allen Salzen am leichtesten. Man mengt das rohe Chinoölin, welches durch Stehenlassen sein Ammoniak verloren hat, mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure und setzt alsdann Platinchlorid hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht.

Man erhält so reichliche, hellgelbe Flocken, die man auf einem Filter mit kaltem Wasser auswäscht, sie dann in kochendem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst und filtrirt; beim Erkalten setzen sich schöne goldgelbe Nadeln ab, die durch 2 — 3maliges Umkrystallisiren völlig rein werden.

Dieses Salz ist außerordentlich bitter; im reinen Zustande geruchlos; Alkalien scheiden daraus das Chinoölin ab; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether.

Es enthält 2 Aeq. Salzsäure und 2 Aeq. Platinchlorid (33,0 Proc. Kohlenstoff, 3,1 Wasserstoff und 28,0 Platin) auf 1 Aeq. Chinoilin:  $C_{33}H_{44}N_4 + 2(H_2Cl_2, PtCl_4)$ .

Eine wässrige Auflösung von Chinoilin wird durch Quecksilberchlorid weiß gefällt; der Niederschlag ist krystallinisch und hängt sich an die Wände des Gefäßes an. Mit einer salzsauren Auflösung des Chinoilins erhält man, wie es scheint, zwei Quecksilberchlorid-Verbindungen; wenigstens ist der meiste Niederschlag, den man durch Sublimat darin erhält nicht krystallinisch, während die wässrige Flüssigkeit ein Salz zurückhält, das sich beim Verdampfen in atlas glänzenden Schuppen absetzt.

Wl.

**Chinovabitter.** Unter diesem Namen beschrieb Winckler einen von ihm in der *China nova*, in *Cort. caribaeus* und fast allen ächten Chinarinden aufgefundenen krystallisirbaren Bitterstoff, von welchem Buchner j. zeigte, dass er in seinen Eigenschaften mit dem Smilacin übereinkomme. Man erhält es am leichtesten durch Ausziehen der feingepulverten Rinde mit Aether, Destillation des Auszugs, um den Aether wieder zu gewinnen, und Behandeln des Rückstandes mit dem 16fachen Gewicht Alkohols von 80 Proc. Die alkoholische Auflösung wird durch Thierkohle entfärbt, der Alkohol zum größten Theil abdestillirt und die rückständige Auflösung mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt. Das Chinovabitter scheidet sich als weißes Pulver ab, während Chinovasäure an Ammoniak gebunden, in Auflösung bleibt. — Petersen (*Annal. d. Pharm. Bd. XVII. p. 164.*) fand bei der Analyse des Chinovabitters 67,537 — 67,605 Kohlenstoff, 8,889 — 8,997 Wasserstoff und 23,574 — 23,398 Sauerstoff, was der Formel  $C_{15}H_{24}O_4$  entspricht. Diese Formel unterscheidet sich von der des Smilacins,  $C_{15}H_{26}O_3$ , nur durch ein At. Wasser, welches das letztere, nach der Analyse desselben Chemikers, mehr enthält. Das Chinovabitter verliert bei 100°, nach Buchner j. 8,53 Proc. Wasser. Ueber die Eigenschaften und das Verhalten des Chinovabitters vergleiche man den Artikel Smilacin.

Wl.

**Chinovasäure, acide kinovique.** — Von Pelletier und Caventou in der *Cortex Chinae novae* aufgefundenene, jedoch noch problematische, organische Säure, die in ihrem Verhalten den fetten Säuren nahe steht. Sie bildet weiße, leichte, in Wasser wenig, in Weingeist und Aether leichter lösliche Flocken. Die alkoholische Auflösung wird durch Wasser gefällt. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht in Wasser löslich, die der alkalischen Erden ziemlich leicht; die chinovasaure Talkerde bringt nur in Bleiessig und in Sublimatlösung einen schwachen Niederschlag hervor. Die Chinovasäure wird durch alle anderen Säuren aus ihren Salzen abgeschieden. (*Journ. de Pharm. T. VII. p. 112.*)

Wl.

**Chinoyl.** Als Zersetzungsproduct der Chinasäure von Woskresensky entdeckt und untersucht. Formel:  $C_3H_2O$  oder  $C_{12}H_8O_4$ .

Zusammensetzung:

in 100 Theilen

gefunden

3 At. Kohlenstoff . .	229,30 . .	67,09 . .	67,34 . .	67,34
2 " Wasserstoff . .	12,48 . .	3,65 . .	3,95 . .	3,70
1 " Sauerstoff . .	100,00 . .	29,26 . .	28,71 . .	29,96
	341,78	100,00	100,00	100,00

Wenn ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze verbrannt wird, so erhält man mit den ameisensäurehaltigen Wasserdämpfen einen Anflug von goldgelben, sublimirbaren Nadeln. Dieser Körper, den Woskresensky Chinoyl genannt hat, wird bequemer und in größerer Menge erhalten, wenn krystallisirte Chinasäure oder irgend ein chinasaures Salz mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl., mit dem halben Gewicht Wassers verdünntem Schwefelsäurehydrat in einer Retorte gelinde erwärmt wird. Die Mischung bläht sich stark und heftig auf, es entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu feinen, goldglänzenden Nadeln, mit einer sauren, ameisensäurehaltigen Flüssigkeit verdichten. Durch Pressen zwischen Papier und Sublimation wird diese merkwürdige Verbindung rein erhalten.

Das Chinoyl ist goldgelb, glänzend, schwerer als Wasser, ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimirbar; es schmilzt bei  $100^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit und verflüchtigt sich in durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Dämpfen; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Mit wässrigen Alkalien in Berührung löst es sich zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, wobei es vollständig zersetzt wird; diese alkalischen Auflösungen hinterlassen nach dem Verdampfen eine schwarze Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst und mit Säuren oder Metallsalzen versetzt, braune Niederschläge giebt.

Das Chinoyl wird durch Schwefelsäurehydrat verkohlt; mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in braune unlösliche Flocken. Salpeter- und Salzsäure lösen es mit gelber Farbe, in Silber-, Blei- und Kupferoxyd-Salzen bringt seine wässrige Auflösung keinen Niederschlag hervor; basisch essigsaures Bleioxyd gerinnt damit zu einer gelatinösen, blassgelben Masse.

Chlorgas zersetzt das Chinoyl mit Heftigkeit, unter Bildung von Salzsäure und einer neuen chlorhaltigen Verbindung, die Woskresensky mit Chlorchinoyl bezeichnet. Man erhält dieses letztere, indem man über kalt gehaltenes Chinoyl langsam Chlorgas leitet. Nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, treibt man durch Erwärmen das Chlorchinoyl aus dem Apparat in die Vorlage.

Das Chlorchinoyl bildet gelbliche, sanft anzufühlende, zerreibliche Blättchen, von durchdringendem, eigenthümlich gewürzhaftem Geruch. Es schmilzt ohne Zersetzung, löst sich schwierig in Wasser, leichter dagegen in Aether und Alkohol. Seine Auflösungen werden durch Metallorydsalze nicht gefällt. Organische Materien werden durch Chlorchinoyl dunkelroth gefärbt.

Bei der Bildung des Chlorchinoyls sind in 4 At. (oder 1 At.) 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Chlor ersetzt worden, unter Abscheidung von 3 Aeq. Salzsäure.  $4 \text{ At. Chinoyl } C_{12} H_8 O_4 + Cl_{12} = C_{12} H_2 Cl_6 O_4 + Cl_6 H_6$ . — Woskresensky fand bei der Analyse des Chlorchinoyls in 100 Thln.: 34,01 Kohlenstoff, 0,84 Wasserstoff, 49,44 Chlor und 15,61 Sauerstoff; die Rechnung verlangt 34,53 Kohlenstoff, 0,46 Wasserstoff, 49,97 Chlor und 15,04 Sauerstoff. (*Annal. der Pharm. Bd. XXVII. S. 268. und Journ. f. pr. Chem. Bd. XVIII. S. 419.*)

WZ.

**Chiococcin.** Aus der Wurzel von *Chiococca racemosa*, die im Handel unter dem Namen *Rad. Caincae* vorkommt, erhielt Brandes durch Behandeln des geistigen Auszugs mit Wasser, Versetzen des Fil-

trats mit Aetzkali, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure, Zerlegen der schwefelsauren Auflösung mit Ammoniak, Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des, von dem anfangs niederfallenden Pulver getrennten Auszugs einen gelblich weissen, unkrystallisirbaren, firnissartigen Rückstand, der zerrieben ein weisses Pulver gab, welches in Säuren sich leicht auflöst und mit Schwefelsäure eine theils gummiartige, theils auf der Oberfläche körnig krystallinische, sauer reagirende Masse bildete. Alkalien und Gallustinctur zersetzten diese Verbindung. Das Chiococcin, dessen Existenz noch sehr zweifelhaft ist, ist luftbeständig, von stark bitterem, hinten nach kratzend scharfem Geschmack. Es ist löslich in Wasser und Weingeist, die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln, reagirt schwach alkalisch (?); aus der essigsäuren Auflösung wird das Chiococcin durch Ammoniak wieder gefällt. Nach v. Santen ist es mit Emetin identisch und Berzelius vermuthet, dass es nichts Anderes als Caincensäure sey. Wl.

Chitin nennt Odier einen Körper, der die Grundlage aller hornartigen Theile der Insecten, wie Flügeldecken, Flügel, Panzer und Haare der Käfer, bilden soll, und welchen man beim Kochen der Flügeldecken von Coleopteren mit einer Aetzkalilösung als Rückstand erhält. Das Chitin beträgt  $\frac{1}{4}$  des Gewichts der Flügeldecken; es ist farblos, durchscheinend, verkohlt in der Hitze, ohne zu schmelzen, und giebt bei der Destillation kein stickstoffhaltiges Product. In der Wärme löst es sich in verdünnter Schwefelsäure und, ohne gelbe Färbung, in Salpetersäure. (Geiger's Mag. f. Pharm. Bd. V. S. 301.) Hatchet fand dagegen die Insectenschalen bestehend aus: 0,64 phosphorsaurem, 0,10 kohlensaurem Kalk, die durch verdünnte Salzsäure entzogen werden, indem 0,26 einer hellgelben, knorpelartigen Substanz zurückbleiben. Diese Angaben sind unvereinbar mit denen von Odier. S.

Chlor, nicht metallischer einfacher Stoff (Salzbilder).

Zeichen: Cl. — Atomgewicht = 221,325. Äquivalent,  $\text{Cl}_2 = 442,65$ .

1774 von Scheele entdeckt. Lange Zeit für einen zusammengesetzten Körper gehalten, bekam es nach einander die Namen: dephlogisticirte Salzsäure, oxydirte Salzsäure, Salzsäuresuperoxydul. 1809 stellten zuerst Gay-Lussac und Thénard die Ansicht auf, dass es als einfacher Körper betrachtet werden könne, ohne dass sie aber dieser Ansicht den Vorzug gaben. H. Davy, ungefähr zu gleicher Zeit mit Untersuchungen über seine Natur beschäftigt, erklärte diese Ansicht entschieden für die richtigere, führte sie vollständig durch und gab den Namen Chlorine (von  $\chiλωρος$ , grüngelb), was später zu Chlor abgekürzt wurde\*).

Das Chlor kommt in der Natur nur in Verbindungen, namentlich mit Metallen vor, aber sehr verbreitet und in großer Menge. Die am häufigsten vorkommende Verbindung ist das Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz).

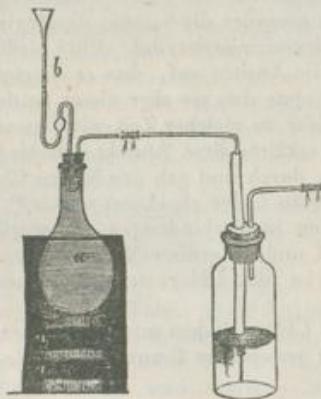
Aus dem Kochsalz erhält man das Chlor, indem man ein Gemenge von 3 Thln. Salz und 2 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein in einem

\*) Scheele Opuscula I., 247. Gay-Lussac u. Thénard, Recherches physico-chimiques Tom. II. p. 93, auch in Gilbert's Annalen Bd. 32 und 35. H. Davy, in Gilb. Ann. Bd. 35, 36, 39, 43, 45. Berzelius in Gilb. Ann. Bd. 37, 38, 42.

Gas-Entwicklungsapparate mit 7 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die mit 3 bis 4 Thln. Wasser verdünnt wird, übergießt und erwärmt. Der Entwicklungsapparat muss etwas geräumig seyn und anfangs nur gelinde erwärmt werden, weil die Masse leicht schäumt und übersteigt. Man nimmt dazu Kolben oder Retorten, die letzteren mit aufrecht gerichtetem Hals, in dessen Mündung die Gasröhre eingesetzt wird, und tubulirt, um durch den Tubulus eine Eingussröhre einsetzen zu können. In Fabriken wird das Chlor gewöhnlich aus bleiernen Gefäßen entwickelt (s. Bleichkalk, Thl. I. S. 864). Das Chlorgas muss über einer gesättigten Kochsalzlösung oder über warmem Wasser aufgesammelt werden, weil es von kaltem Wasser, so wie noch rascher von Quecksilber absorbirt wird. Trocknes Chlorgas kann man nur dadurch aufgesammelt erhalten, dass man das Gas durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr und aus diesem in eine mit Luft gefüllte, trockne, etwas enghalsige Flasche vermittelt einer bis auf den Boden der letztern reichenden Gasröhre, leitet, so dass das schwerere Chlorgas, in dem Maße als es sich ansammelt, die leichtere Luft aus der Flasche verdrängt. Doch erhält man es hierbei stets mehr oder weniger mit Luft gemengt, wenn man nicht einen sehr großen Ueberschuss von Chlorgas durch die Flasche leitet. Zu exacten Untersuchungen ist es nur dadurch trocken und rein zu erhalten, dass man die mit Wasser gesperrte Aufsammlungs-glocke, die mit einem Hahn versehen seyn muss, durch eine dazwischen luftdicht angebrachte ziemlich lange Chlorcalciumröhre mit einem Gefäß in Verbindung setzt, welches luftleer gepumpt worden ist, und in welches man dann durch allmähliges Oeffnen der Hähne das Gas langsam eintreten lässt. Häufig ist es auch nöthig, das Chlor von jeder Spur von etwa mitfolgendem Chlorwasserstoffsäuregas befreit zu erhalten; man leitet es dann vor seiner Anwendung in möglichst kleinen Blasen durch eine mit Wasser gefüllte Flasche oder durch eine mit feuchtem Bleichkalk (s. d. Art.) angefüllte Röhre.

Die beistehende Figur 5 zeigt einen Chlorentwickelungs-Apparat, verbunden mit einem Waschgefäß.

Fig. 5.



Der Kolben *a* steht in der Sandkapsel eines Ofens. Er ist mit einer Eingussröhre versehen, die zugleich als Sicherheitsrohr dienen kann, indessen hier nicht unumgänglich nöthig ist. Die mit Kautschuk angebundene Ableitungsröhre wird bis auf den Boden der das Waschwasser enthaltenden Flasche geführt. Durch die eine Oeffnung in dem Kork dieser Flasche ist ein starkes, an beiden Enden offenes, etwa  $\frac{5}{8}$  Zoll weites Glasrohr gesteckt, dessen untere Mündung unter das Wasser taucht. Durch dieses Rohr, welches für eine etwa folgende, zweite Flasche zugleich als Sicherheitsrohr dient, indem bei einer etwa stattfindenden Zusammenziehung des Gases durch dasselbe Luft eindringen kann, wird das engere Gasleitungsrohr eingeführt. Das Gas wird durch die zweite Röhre im Kork, die vermittelt eines Kautschuk-

rohrs mit einer weiteren Röhrenleitung verbunden wird, abgeleitet.

Aus Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) erhält man Chlorgas, wenn man in einem Entwicklungs-Apparate zu 1 Thl. sehr fein geriebenem Braunstein ungefähr 6 Thle. schwach rauchender Säure gießt und erwärmt. Hierbei bildet der ganze Sauerstoffgehalt des Superoxyds mit dem Wasserstoff der Säure Wasser, es zersetzt sich 1 Aeq. Mangansuperoxyd mit 2 Aeq. Chlorwasserstoff, es entstehen 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Manganchlorid,  $MnCl_4$ , welches sich aber, besonders in der Wärme, theilt in Manganchlorür,  $MnCl_2$ , welches zurückbleibt, und in Chlorgas, welches weggeht. Man erhält also auf diese Weise nur die Hälfte des Chlors aus der Säure. Man kann aber den ganzen Chlorgehalt bekommen, wenn man die Säure vorher mit so viel Schwefelsäure vermischt, als nöthig ist, um mit dem Braunstein schwefelsaures Manganoxydul zu bilden, nämlich auf 1 Thl. Braunstein 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure, die mit gleichviel Wasser verdünnt wird, und ungefähr 4 Thle. schwach rauchender Salzsäure.

Aus dem Kochsalz bekommt man den ganzen Chlorgehalt. Man hat dabei auf richtige Beschaffenheit des Braunsteins zu achten, dass er wirklich Superoxyd und nicht Manganoxydhydrat sey, von dem man, auf 2 Thle. Salz,  $3\frac{1}{2}$  Thle. und dabei ungefähr 9 Thle. Schwefelsäure anwenden müsste. Das Chlornatrium und das Superoxyd werden hierbei in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul verwandelt. Auf 1 At. Kochsalz werden 1 At. Braunstein und 2 At. concentrirte Schwefelsäure verwendet, indessen ist es zweckmäßiger, von letzterer 3 At., d. h. eine solche Menge zu nehmen, dass dadurch saures schwefelsaures Natron entsteht (s. Chlorwasserstoffsäure). Der Vorgang kann auf zweierlei Weise erklärt werden: entweder es dient das eine Sauerstoffatom im Superoxyd zur Oxydation des Natriums, dessen Chlor dabei frei wird, oder die eine Hälfte der wasserhaltigen Schwefelsäure bildet zuerst mit dem Kochsalz, wie ohne Braunstein, in Folge der Zersetzung ihres Wassergehalts schwefelsaures Natriumoxyd und Chlorwasserstoffsäure, und diese letztere verwandelt sich im Moment ihrer Bildung mit dem Superoxyd und der zweiten Hälfte der Schwefelsäure in Chlor, Wasser und schwefelsaures Manganoxydul. In dem erstern Fall ist es also das Natrium des Kochsalzes, in dem zweiten der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, welcher durch das zweite Sauerstoffatom des Braunsteins unter dem Einfluss der Schwefelsäure oxydirt wird. Es ist ungefähr ein ähnlicher Vorgang, wie wenn organische Stoffe in Berührung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zersetzt werden. Nach der letztern Ansicht muss man annehmen, dass bei dieser wechselseitigen Einwirkung Wasser gleichzeitig zersetzt und gebildet werde. Es ist eigentlich derselbe Fall, wie die Chlorentwicklung aus einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Braunstein. Bei der erstern Ansicht, dass sich das Natrium auf Kosten des einen Sauerstoffatoms im Braunstein oxydirt, braucht diese Bildung und Zersetzung von Wasser nicht angenommen zu werden. Auch spricht dafür die Thatsache, dass Kochsalz im Dampf von wasserfreier Schwefelsäure geglüht, in schwefelsaures Natriumoxyd verwandelt wird unter Entwicklung von Chlorgas und Bildung von schwefliger Säure, wo also die Oxydation des Natriums im Kochsalz ebenfalls nicht auf Kosten von Sauerstoff von zersetztem Wasser vor sich geht. — Am einfachsten erklärt sich der Vorgang, wenn man die wasserhaltige Schwefelsäure als eine Wasserstoffsäure be-

trachtet =  $\text{H}_2 \cdot \text{SO}_4$ . Aus  $\text{NaCl}_2 + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2 \cdot \text{SO}_4$  entsteht dann einfach  $\text{NaSO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und freies Chlor aus leicht einzusehenden Gründen.

Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas von sehr heftigem, ersticken-dem Geruch. Sein specif. Gew. ist = 2,440. Bis zu ungefähr  $\frac{1}{4}$  seines Volumens, also durch 4 Atmosphären zusammengedrückt, oder stark abgekühlt, condensirt es sich zu einem dünnen, gelben, mit Wasser nicht mischbaren Liquidum von 1,33 specif. Gew., welches bei  $-18^\circ$  nicht fest wird und welches den galvanischen Strom nicht leitet.

Man erhält es in dieser Form, wenn man getrocknetes Chlorgas durch eine schmale Gasröhre in eine unten zugeschmolzene, etwa  $1\frac{1}{2}$  Fufs lange Glasröhre leitet, die in einem Kältegemisch von gleichen Theilen Schnee und fein gepulvertem, wasserhaltigem Chlorcalcium steht. Nachdem sich ein oder einige Zoll hoch liquides Chlor angesammelt hat, schmilzt man das Rohr, während man es fortwährend in einem Cylinder mit Kältemischung stehen hat, an dem andern Ende, wo man es schon vorher an einer Stelle bedeutend verengert hatte, vor der Glasbläserlampe rasch und sicher zu. Ein anderes Verfahren, wodurch Faraday die Liquification des Chlors zuerst entdeckte<sup>\*)</sup>, ist leichter ausführbar. Man füllt ein unten zugeschmolzenes, unter  $0^\circ$  abgekühltes Glasrohr bis zu etwa  $\frac{2}{3}$  mit stark ausgepresstem Chlorhydrat an, drückt es möglichst stark zusammen und schmilzt dann das andere Ende vor der Lampe zu. Stellt man ein solches Rohr in  $+30^\circ$  warmes Wasser, so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und Chlorgas, welches letztere, da es nicht entweichen kann, sich zum gelben Liquidum condensirt und in dem Wasser untersinkt (s. ferner Chlorhydrat). Zu diesen Versuchen muss man starke und besonders gut abgekühlte Röhren nehmen, die man nach dem Zuschmelzen nur sehr langsam erkalten lassen darf, weil sie sonst leicht explodiren. Zuweilen explodiren sie erst nach Jahren ohne äußere Veranlassung. Dies kann darin seinen Grund haben, dass das Chlor unter dem Einfluss des Lichts allmählig Wasser zersetzt und Sauerstoffgas entwickelt, daher man jedenfalls solche Röhren im Dunkeln und überhaupt mit aller Vorsicht aufbewahren und handhaben muss.

Das Chlor vereinigt sich mit allen übrigen einfachen Stoffen, das Fluor ausgenommen, von dem noch keine Chlorverbindung bekannt ist. Mit den meisten, namentlich mit allen Metallen, vereinigt es sich unmittelbar, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur und häufig unter Feuererscheinung. Phosphor, Arsenik, Antimon, Kalium, Zink, Zinn in vertheiltem, pulverförmigem oder blattförmigem Zustande in Chlorgas gebracht, entzünden sich darin bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennen zu Chloriden. In den meisten Fällen übertrifft es den Sauerstoff an Affinität. Alle stärkeren basischen Oxyde, in Wasser aufgelöst oder darin vertheilt, werden durch Chlorgas zersetzt, entweder unter Bildung eines Chlorürs und eines Superoxyds, oder unter Bildung eines Chlorürs und einer Oxydationsstufe des Chlors. Aus sämtlichen Alkalien und alkalischen Erden scheidet das Chlorgas in der Glühhitze den Sauerstoff aus und verwandelt sie in Chlorüre. Eisenoxydul, Manganoxydul, Wolframoxyd u. a., in Chlorgas geglüht, zerfallen in Chlorür und eine höhere Oxydationsstufe. Diejenigen Oxyde, die beim Glühen für sich in Chlorgas nicht den Sauerstoff verlieren, wie die Erden, die Kieselsäure, Borsäure, Titansäure

<sup>\*)</sup> Schweigger's Journal für Chemie u. Physik. Bd. 38.

etc., werden dadurch in Chloride verwandelt, wenn ihnen Kohle beige-mischt wird, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxydgas. Das Chlor zersetzt alle Brom-, Jod- und Schwefel-Metalle, theils schon bei gewöhnlicher, theils erst in höherer Temperatur. Da es sich nicht unmittelbar mit dem Kohlenstoff vereinigt, so kann es nicht das Verbrennen von Kohle oder kohlehaltigen Körpern unterhalten. Es ist ohne Wirkung auf weißglühende Kohle, ein Licht verlöscht darin.

Das Chlor hat eine ausgezeichnete große Affinität zum Wasserstoff. Chlorgas und Wasserstoffgas vereinigen sich unmittelbar, im Tageslicht allmählig, im directen Sonnenlicht augenblicklich und unter Feuererscheinung. Auch zersetzt es die meisten Wasserstoffverbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur; selbst das Wasser wird davon zersetzt bei Glühhitze unter Abscheidung des Sauerstoffs, und unter Mitwirkung des Sonnenlichts oder bei Gegenwart eines oxydirbaren Körpers schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auf diesem Umstande beruht seine zerstörende Wirkung auf die meisten organischen Stoffe bei Gegenwart von Wasser, seine Eigenschaft die gefärbten zu bleichen, die riechenden Ausdünstungen von faulenden organischen Substanzen und die Miasmen zu zerstören (s. Chlorräucherungen). Es beruht darauf seine höchst nachtheilige Wirkung auf die Respirationsorgane; in geringer Menge eingeathmet bewirkt es Husten, Abstumpfung der Geruchsnerve und die Symptome des Katarrhs; in größerer Menge kann es Blutspeien und augenblickliche Erstickung bewirken \*).

Ohne Gegenwart von Wasser werden viele einfache organische Stoffe von Chlorgas in der Art zersetzt, dass eine bestimmte Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten daraus weggenommen und neue Verbindungen erzeugt werden, die zuweilen in ihre Zusammensetzung eine bestimmte Menge von Chlor aufnehmen. Es giebt sogar Fälle, wo auf diese Weise aller Wasserstoff aus der Verbindung ausgeschieden und durch Chlor ersetzt wird.

Ueber das Verhalten des Chlors zum Wasser und über seine medicinische Anwendung s. Chlorhydrat und Chlorwasser. Wr.

**Chlor, Bestimmung desselben.** Das freie Chlor ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. In seinen Verbindungen (den Chlorüren und der Chlorwasserstoffsäure) erkennt man es im Allgemeinen an dem weißen, wie geronnen aussehenden Niederschlag, den ihre mit Salpetersäure sauer gemachte Auflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt. Die kleinste Spur von Chlor wird dadurch angezeigt und abgeschieden; bei sehr geringen Mengen erscheint

\*) Das Einathmen von Chlorgas bei seiner Darstellung und bei Versuchen damit ist daher sorgfältig zu vermeiden. Die Entwicklungsapparate müssen vollkommen dicht schließen, was man am besten durch an die Verbindungsstellen oder Fugen gehaltenes Ammoniak erkennt; sie können in vielen Fällen so eingerichtet werden, dass der Ueberschuss von sich entwickelndem Chlor in eine große, etwas Kalilauge oder Kalkmilch enthaltende Flasche oder unter die Feuerung eines geheizten Ofens geleitet werden kann. Gegen die Wirkungen von eingeathmetem Chlor ist noch am meisten das Einathmen des Dampfs von heißem Wasser, Chamillenthee u. dgl. und besonders des Alkoholdampfs zu empfehlen. Ammoniak ist hier nicht anwendbar, es vermehrt nur die Reizung. Um sich vor dem Einathmen von Chlorgas zu schützen, kann man einen mit Weingeist befeuchteten Schwamm vor Mund und Nase binden und durch denselben athmen.

die Reaction aber nur als eine Trübung oder ein Opalisiren der Flüssigkeit. Dieser Niederschlag ist Chlorsilber  $= \text{AgCl}_2$ , er ist in Wasser und allen verdünnten Säuren ganz unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak; am Licht wird er bläulich, zuletzt schwarz. Er ist ohne Zersetzung schmelzbar.

Die Brom- und Jod-Verbindungen werden durch das Silbersalz eben so vollständig gefällt, wie die Chlorüre, und können damit verwechselt werden. Allein der Niederschlag von Brom- und Jodsilber hat einen schwachen Stich ins Gelbe, der von Brom ist in Ammoniak viel weniger löslich und der von Jod so wenig löslich, dass sich dadurch Chlor und Jod in Verbindungen von einander unterscheiden lassen. Eine Auflösung von Chlorsilber in überschüssigem Ammoniak fällt aus den Jodüren Jodsilber, sie fällt aber nicht die Chlorüre. Brom- und Jodsilber unterscheiden sich außerdem dadurch von Chlorsilber, dass sie mit Salzsäure übergossen in weißes Chlorsilber verwandelt werden unter Bildung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Flüssigkeit. Wird zu dieser dann tropfenweise Chlorwasser gemischt, so färbt sie sich gelb, rothgelb oder braun durch Abscheidung von Brom oder Jod, die leicht zu erkennen sind.

Auch die in Wasser gelösten einfachen Cyanüre, so wie die Cyanwasserstoffsäure, geben mit Silberlösung einen dem Chlorsilber sehr ähnlichen, in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, der Cyansilber ist. Er ist aber löslich in den Cyanüren der Alkalien und bildet mit Salzsäure Blausäure. Die Fluorverbindungen dagegen werden durch Silberlösung nicht gefällt.

Die Chlorverbindungen aller Alkalien, Erden und aller Wasser zersetzenden Metalle entwickeln beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure das Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure, und bei gleichzeitigem Zusatz von Mangansuperoxyd als Chlorgas.

Die Chlorverbindungen der Metalloide (die des Selen, Tellurs, Arseniks und Antimons mit inbegriffen) zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Nur die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen des Chlors machen hiervon eine Ausnahme.

Die in Wasser oder Säuren unlöslichen Chlorverbindungen werden durch Glühen mit einem Ueberschuss von trockenem kohlen-sauren Natron zersetzt unter Bildung von Chlornatrium, welches in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure gesättigt und durch Silbersalz gefällt wird. Oder sie werden zersetzt durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, wobei sich im erstern Falle Chlorwasserstoffsäure, im andern Chlorammonium bildet.

In den Salzen der Sauerstoffsäuren des Chlors entdeckt man seine Gegenwart, nachdem man sie durch Glühen in Chlorüre verwandelt hat.

In den organischen Chlorverbindungen lässt sich das Chlor in der Regel erst dadurch nachweisen, dass man den damit verbundenen Körper zerstört. Dies kann geschehen durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, oder am sichersten durch Glühen der Verbindung mit einem Alkali. Da diese Verbindungen meist flüchtig sind, so verfährt man auf die Weise, dass man sie in Dampfform durch eine lange, bis zum Glühen erhitzte Lage von gebranntem reinen Kalk oder kohlen-saurem Natron leitet, die Masse mit verdünnter Salpetersäure sättigt, die Lösung von der Kohle abfiltrirt und mit Silbersalz fällt.

Die quantitative Bestimmung des Chlors geschieht fast immer

dadurch, dass man es an Silber bindet und als Chlorsilber wägt. Man verfährt auf folgende Weise: die Lösung, welche die durch salpetersaures Silber zersetzbare Chlorverbindung enthält, wird angemessen verdünnt, mit etwas Salpetersäure sauer gemacht, bis zu 50 — 60° erwärmt und unter starkem Umrühren oder Umschütteln, jedoch mit Vermeidung von jedem Verlust, die Silberlösung allmählig zugemischt, so lange noch ein Niederschlag oder eine Trübung erfolgt. Das sich abscheidende Chlorsilber ballt sich auf diese Weise wie geronnen zusammen und sinkt rasch zu Boden, so dass die darüber stehende Flüssigkeit sogleich ziemlich klar erhalten wird. Man stellt sie dann wieder in die Wärme, bis sie sich vollkommen geklärt hat, was man durch wiederholtes Umrühren mit dem Niederschlag befördern kann, lässt sie durch das Filtrum laufen, übergießt das zurückgebliebene Chlorsilber mit heißem Wasser und bringt es dann auf das Filtrum. Dieses muss möglichst klein seyn und aus feinem Papier von bekanntem Asche-Gehalt bestehen. War die Flüssigkeit nicht klar, sondern milchig von noch suspendirtem Chlorsilber, so läuft sie gewöhnlich auch trübe durch das Filtrum, man muss sie daher stets vorher sich klären lassen. Bei dem Auswaschen muss man anfangs dem Wasser jedesmal etwas Salpetersäure zusetzen, weil es sonst, besonders wenn man bei der Fällung nicht erwärmt hatte, ebenfalls trüb durchzulaufen pflegt. Das Filtrum mit dem vollkommen ausgewaschenen Chlorsilber wird sehr gut getrocknet und letzteres mit der erforderlichen Vorsicht in einen tarirten, leichten Porcellantiegel geschüttet, indem man sich bemüht, so wenig als möglich an dem Filtrum zurückzulassen. Der Tiegel wird dann über der Spirituslampe bis zum völligen Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt. Anderseits wird das zusammengelegte Filtrum mit einer Spirale von Platindraht umwickelt oder mit einer Pincette am Rande gefasst und in der Weingeistflamme vollständig zu Asche verbrannt, diese auf das Chlorsilber im Tiegel gelegt, mit einigen Tropfen Salpetersäure das beim Verbrennen reducirte Silber oxydirt, durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Chlorsilber verwandelt, abgedampft und wieder zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel gewogen, das Gewicht der Filterasche abgezogen und aus dem Gewichte des Chlorsilbers das des Chlors berechnet; das Chlorsilber lässt sich nachher vom Tiegel dadurch leicht ablösen, dass man etwas Salzsäure darauf gießt und Zink hineinstellt, wodurch es bald zu Metall reducirt wird.

Hätte man freies Chlor in Gasform quantitativ zu bestimmen, was selten vorkommen mag, auch dem Volum nach nicht möglich ist, so würde man es langsam von Ammoniak im Ueberschuss absorbiren lassen, das freie Ammoniak dann mit Salpetersäure sättigen und das Chlor durch Silber fällen.

Die Trennung des Chlors von Brom und Jod siehe bei diesen Artikeln. In Bezug auf die Trennung von Brom ist noch hinzuzufügen, dass die Thl. I. S. 960 angegebene Methode leichter auf die Weise ausführbar ist, dass man aus dem zusammengeschmolzenen gewogenen Gemenge von Brom- und Chlorsilber das Silber reducirt, indem man ein Stück reines Zink darauf legt und es mit sehr schwacher Salzsäure übergießt. Das reducirte Silber wird zerkrümelt, mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser ausgekocht, gegläht und gewogen. Man berechnet dann die Chlormenge, die es aufnehmen würde, bestimmt den Gewichtsunterschied zwischen dem berechneten Chlorsilber und dem erhal-

tenen Gemenge von Brom- und Chlorsilber und rechnet auf die beim Brom angegebene Weise (Berzelius).

Um geringe Mengen von Chlor in Bromverbindungen aufzufinden und quantitativ zu bestimmen, kann man die Eigenschaft des Chlors, mit Chlor, aber nicht mit Brom, eine flüchtige Verbindung zu bilden, anwenden. Man vermischt die wasserfreie chlorhaltige Bromverbindung mit einem Ueberschuss von saurem chromsauren Kali, bringt das Gemenge in eine kleine tubulirte Retorte, übergießt es mit rauchender Schwefelsäure und destillirt, indem man das Destillat in verdünntem Ammoniak auffängt. Das übergelende Chlorid verwandelt sich damit in Salmiak und chromsaures Ammoniak, welches sich sogleich durch die gelbe Färbung zu erkennen giebt. Man verdunstet im Wasserbade, erhitzt das Salz mit etwas Salzsäure und Alkohol, wodurch Chromchlorür entsteht, aus dem man in der Siedhitze das Chromoxyd durch kaustisches Kali fällt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen wird es gewogen und aus seinem Gewicht der Chlorgehalt berechnet (H. Rose). *Wr.*

Chlor — Wirkung desselben auf Aether und Aetherarten. — Die Einwirkung des Chlors auf das Aethyloxyd ist von Malaguti studirt worden (s. Chloräther). Derselbe untersuchte ferner sein Verhalten gegen die neutralen Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren. Er fand, dass ein Theil derselben sehr leicht von Chlor angegriffen wird, nämlich der Ameisenäther, Benzoëäther, Brenzschleimäther, Camphoräther, Essigäther und Oenanthäther. Hierbei erstreckt sich in der Regel die Einwirkung des Chlors zunächst auf das Aethyloxyd, welchem 4 At. Wasserstoff entzogen und durch 4 At. Chlor ersetzt werden. Die Producte sind schwere, neutrale Oele, die bei der Zersetzung mit Kalilösung keinen Alkohol, dagegen stets Essigsäure geben, die neben der Säure der ursprünglichen Aetherart mit Kali verbunden ist. Dies beweist, dass jene Oele keinen Aether mehr enthalten, weshalb die von Malaguti denselben gegebenen Benennungen: Chlorameisenäther, Chlorbenzoëäther, Chlorbrenzschleimäther, Chlorcamphoräther, Chloroessigäther und Chloroentanthäther nicht der richtige Ausdruck ihrer Constitution sind. Sie sind jedoch für die nähere Beschreibung derselben beibehalten worden. Das constante Auftreten der Essigsäure als Zersetzungsproduct jener Oele macht dagegen wahrscheinlich, dass sie, neben der Säure des Aethers, aus dem sie entstanden sind, Acetyloxydchlorid (Chloräther =  $C_4H_6OCl_4$ ) enthalten, welches unter Zersetzung mit 2 At. Wasser in Essigsäure übergeht. Bezeichnet  $\times$  die Säure einer Aetherart, so ist die Formel der durch Chlor daraus entstandenen Verbindung =  $\times + C_4H_6OCl_4$ . Bei einigen Aetherarten wird jedoch nicht nur das Aethyloxyd, sondern auch die Säure vom Chlor angegriffen. Die Producte liefern alsdann bei der Zersetzung mit Kali neben Essigsäure nicht die ursprüngliche Säure der Aetherart, sondern ein saures chlorhaltiges Oel, das von Malaguti als eine Säure betrachtet wird (s. Chloroentanthsäure, Chlorbrenzschleimsäure). Die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren verhalten sich, mit Chlor behandelt, ganz analog denen des Aethyloxyds. Die Producte geben, mit Kali zersetzt, Ameisensäure anstatt Essigsäure.

Berzelius glaubt in beiden Fällen die Producte der Einwirkung des Chlors als Verbindungen von Oxyden mit Chloriden erkennen zu

müssen, ähnlich der der Schwefelsäure oder der Chromsäure mit den entsprechenden Chloriden des Schwefels und des Chlors, und schlägt vor, diese Körper Acichlorüre und Acichloride zu nennen (20ter Jahresbericht. 1841. S. 479).

Einige Aetherarten, wie Brenzcitronäther, Citronäther, Brenzweinäther, Schleimäther und Oxaläther widerstanden bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich der Einwirkung des Chlors. Als jedoch der Oxaläther (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37. S. 66.*) in erhöhter Temperatur und directem Sonnenlicht behandelt wurde, so vertauschte er seinen ganzen Wasserstoffgehalt gegen Chlor. Dieser Umstand, sowie die Beobachtung von Laurent, der im Korkäther 2 At. H durch 2 At. Cl ersetzte, und Regnault's Resultate bei der Behandlung des Chloräthyls und des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs (Oel des ölbildenden Gases) mit Chlor, machen es wahrscheinlich, dass der Wasserstoff der Aetherarten durch Chlor successiv entzogen und ersetzt werden kann. Man würde dadurch eine entsprechende Reihe und Anzahl neuer Verbindungen erhalten, von welchen Malaguti nur einen Theil dargestellt und beschrieben hat (vergleiche Chloräther und *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32. S. 15—72.*)

Die Wirkung des Chlors auf Chloräthyl (Chlorwasserstoffäther) ist von Regnault (s. ebendasselbst *Bd. 33. S. 312.*) studirt worden. Er entzog dem Chloräthyl successiv den ganzen Wasserstoffgehalt, der durch Aequivalente von Chlor ersetzt wurde. Die dabei entstehenden Producte bilden folgende Reihe:

	Formel.	Dampfdichte.	Specif. Gew.	Siedepunkt.
Éther hydrochlorique (Chloräthyl) . . .	$C_4H_{10}Cl_2$	2,219	0,874 bei 5°	11°
1. " " monochloruré (Chloraldehyd) . . .	$C_4H_8Cl_3$	3,478	1,174	64°
2. " " bichloruré (Acetylchlorid) . . .	$C_4H_6Cl_6$	4,530	1,372	75°
3. " " trichloruré . . . .	$C_4H_4Cl_8$	5,799	1,530	102°
4. " " quadrichloruré . .	$C_4H_2Cl_{10}$	6,975	1,604	146°
5. " " perchloruré (anderthalb Chlorkohlenstoff) .	$C_4Cl_{12}$		1,619	122°

Jedes Glied entspricht 4 Vol. Dampf.

Das erste Product hat Regnault Aldehydchlorid genannt. Ueber seine Darstellung und Eigenschaften s. Chloraldehyd. Es dient zur Darstellung der folgenden Verbindungen, indem eine beträchtliche Menge desselben in einem Cylinder unter einer Schicht Wasser, mit Chlor gesättigt wird. Der Cylinder ist mit einem abgekühlten Recipienten verbunden, der ein bei der Einwirkung entstehendes flüchtiges Product aufzunehmen bestimmt ist. Nachdem diese Einwirkung ungefähr zwei Tage gedauert hat, wird die Flüssigkeit destillirt und durch Fractionirung des Destillates, indem man das erste und das letzte Viertel des Uebergehenden ent-

fernt, erhält man das zweite Product, den Éther hydrochlorique bichloruré (Acetylchlorid =  $C_2H_3Cl_2$ ). Derselbe wird von einer weingeistigen Kalilösung nur langsam angegriffen und zerlegt, indem Chlorkalium und Essigsäure entstehen. Der, bei der Destillation der vorhergehenden Verbindung beseitigte, erste und letzte Theil des Destillats dient zur Darstellung des dritten und vierten Productes, wobei ein Haupthinderniss der Umstand darbietet, dass die Menge der mit Chlor behandelten Substanz um vieles abgenommen hat, wodurch die Scheidung mittelst Destillation äusserst erschwert wird. Man ist genöthigt, von Zeit zu Zeit eine Analyse der Substanz zu machen, um die gewünschte Chlorstufe nicht zu überschreiten. Das fünfte und Endproduct, der anderthalb Chlorkohlenstoff, wird aus der bei der Einwirkung des Chlors verflüchtigten, im Recipienten verdichteten Flüssigkeit durch weitere Behandlung mit Chlor erhalten. Diese Verbindung entsteht auch, wenn Chloräthyl mit einem Ueberschuss von Chlorgas in einer Flasche dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Durch Behandlung des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs (Oel d. ölb. Gases) mit Chlor stellte Regnault ebenfalls eine Reihe von Verbindungen dar, in welchen der Wasserstoff successiv durch Chlor ersetzt ist und welche gleiche Zusammensetzung und Dampfdichte wie die oben beschriebenen haben. Sie unterscheiden sich von jenen jedoch wesentlich durch ein abweichendes specifisches Gewicht und ihr Verhalten gegen Kali. Hieraus geht hervor, dass die chemische Constitution der Verbindungen beider Reihen verschieden ist, und Regnault findet darin namentlich den Beweis, dass das Chloräthyl kein ölbildendes Gas enthält.

Chloraceptin (Aechlorplatin nach Zeise; Mesityloxyd-Platinchlorür.) Zusammensetzung und Formel:  $C_6H_{10}O$ ,  $PtCl_2$  (Zeise in *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 33. S. 29*).

Diese Verbindung entsteht, wenn reines, wohl getrocknetes, Platinchlorid mit Aceton zu einer breiartigen Masse angerührt und in einem verschlossenen Gefäße 30 bis 40 Stunden lang digerirt wird. Es findet Erhitzung und Entwicklung eines flüchtigen, die Augen reizenden Körpers sowie von Salzsäure statt, und aus der schwarzbraunen dickflüssigen Masse scheidet sich ein brauner, krystallinischer Absatz. Er wird auf einem Filter mit Aceton gewaschen, wodurch er eine gelbe Farbe annimmt, sodann in heissem Aceton gelöst, aus welchem beim Erkalten das Chloraceptin in reinem Zustande in kleinen Krystallen anschießt. Die Flüssigkeit, aus der dieser Körper sich ausschied, sowie das zum Abwaschen verwendete Aceton liefern beim Eindampfen durch Destillation noch etwas Chloraceptin, wovon man im Ganzen ungefähr 20 Procent des verwendeten Platinchlorids erhält.

Das Chloraceptin ist geruchlos, von metallisch herbem Geschmack, verbrennt mit grünlicher Flamme und hinterlässt metallisches Platin. Im Kolben erhitzt beginnt seine Zersetzung bei  $200^\circ$ , und bei steigender Hitze hinterlässt es einen schwarzen Rückstand von Platinkohlenstoff (Platincarburet =  $PtC_2$ ). Dabei wird brennbares Gas entwickelt und ein braunes Destillat erhalten, das mit Wasser geschüttelt einen ölartigen Körper abscheidet. Von Wasser wird das Chloraceptin nur in sehr geringer Menge aufgelöst und die gelbgefärbte Auflösung zerfällt, besonders beim Erwärmen, indem sie eine schwarze Farbe annimmt.

Es scheidet sich ein schwarzer pulverförmiger Körper ab, den Zeise Aceplatinoxydul nennt. Aether löst nur sehr wenig Chloraceplatin, Alkohol etwas mehr, besonders beim Erhitzen, und beim Erkalten setzt es sich unverändert wieder ab. Aceton löst davon  $\frac{1}{50}$  bei gewöhnlicher Temperatur und nur wenig mehr in der Hitze auf. Von concentrirter Salzsäure wird es, auch in der Siedhitze nicht verändert. Die Auflösung des Chloraceplatins in Aceton giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen, rein gelben, bald schwarzbraun werdenden Niederschlag; von starker Salpetersäure wird seine Auflösung nicht verändert. Auflösungen von Chlorkalium und Chlornatrium nehmen mehr Chloraceplatin auf, als Wasser für sich, und scheinen damit Doppelverbindungen zu bilden. Mit alkoholischer Kalilösung behandelt giebt es einen schwarzen, pulverförmigen Körper, der mit dem Aceplatinoxydul viele Aehnlichkeit hat. In Aceton gelöst, und mit Ammoniak behandelt giebt das Chloraceplatin einen gelben, krystallinischen Körper, den Zeise Acechlorplatin-Ammoniak nennt, der auch beim Vertheilen von Chloraceplatin in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol erhalten wird. Doch entsteht dabei zuweilen in größerer Menge ein dunkelrother, salzartiger Körper. Wässriges Ammoniak und trocknes Ammoniak mit Chloraceplatin in Berührung veranlassen nicht die Bildung der gelben Ammoniakverbindung.

Die schwarzbraune Flüssigkeit, aus welcher das Chloraceplatin bei seiner Darstellung sich ausschied, enthält, neben Salzsäure und unverändertem Aceton, einen in Wasser unauflöslichen Körper, der damit gewaschen und getrocknet eine harzähnliche Masse bildet, die nach Zeise 3 bis 4 verschiedene Stoffe zu enthalten scheint und von ihm Platinharz genannt worden ist.

**Chloracetyloxyd.**  $C_4H_6OCl_2$  (Acetyloxydchlorid). Von Malaguti entdecktes Product der Einwirkung des Chlors auf Aether. Die ölartige Flüssigkeit zerlegt sich mit Kalium in gasförmiges Acetyloxydchlorür ( $C_4H_6OCl_2$ ) und in Chlorkalium. S. Chloräther.)

**Chloracetylsäure, Chloressigsäure, acide chloracétique.**  
Formel:  $C_2Cl_2O_3 + aq.$

Zusammensetzung des Hydrats (Dumas).  
in 100 Th.

4 At. Kohlenstoff*)	303,42	...	14,84
6 " Chlor	1327,92	...	64,98
2 " Wasserstoff	12,50	...	0,61
4 " Sauerstoff	400,00	...	19,57

1 At. Chloracetylsäure = 2043,84 ... 100,00

Von Dumas entdeckt. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat, indem der Wasserstoff der Essigsäure hinweg genommen und durch seine Aequivalente an Chlor ersetzt wird; das Hydratwasser bleibt in der neuen Verbindung. Zur Darstellung der Chloracetylsäure setzt man reines Essigsäurehydrat der Einwirkung von trockenem Chlorgase im Sonnenlichte aus, indem man die Essigsäure (0,8 — 0,9 Grm. der letztern auf 1 Litre Chlor) in 5 — 6 Litre fassende

\*) Als Atomgewicht des Kohlenstoffs ist in allen folgenden Formeln der organischen Verbindungen die Zahl 75,854 angenommen.

und mit einem Glasstöpsel verschließbare Flaschen bringt und verschlossen in die Sonne stellt. Nach 24 Stunden finden sich die Wände der Gefäße mit rhomboëdrischen Blättern und Krystallvegetationen bedeckt, während auf dem Boden eine mehr oder minder beträchtliche Quantität einer schweren Flüssigkeit sich befindet. Beim Oeffnen der Flaschen entweicht, neben einem reizenden erstickenden Dampfe, Kohlensäure und salzsaures Gas. Man lässt die Flaschen einige Stunden lang offen stehen und erhält durch Ausspülen mit wenig Wasser eine concentrirte Auflösung von Chloracetylsäure, welche freie Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure enthält. Diese Auflösung lässt man im leeren Raum, neben Schalen mit trockenem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure verdampfen, wo zuerst Oxalsäure, später Chloracetylsäure krystallisirt. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr krystallisiren will, destillirt man sie mit wasserfreier Phosphorsäure, welche etwas Wasser aufnimmt und die Oxalsäure zersetzt. Die flüchtigere Essigsäure geht zuerst über, zuletzt kommt Chloracetylsäure, die man krystallisiren lässt und endlich, zur Entfernung aller anhängenden Essigsäure, die Krystalle, zwischen Fließpapier eingewickelt, 24 Stunden ins Vacuum legt. Die Essigsäure wird von dem Papier eingesogen und die Krystalle sind reine Chloracetylsäure.

Die Chloracetylsäure bildet farblose, rhomboëdrische Blätter und Nadeln, von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack, sehr zerfließlich an feuchter Luft; sie färbt die Zunge weiß, zerstört die Oberhaut und wirkt blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend, erstickend und fällt den Athmungsorganen höchst beschwerlich; die Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben und besitzt keine bleichenden Eigenschaften. Die Krystalle schmelzen bei 45 — 46°, und werden erst bei 42 — 43° wieder fest; ihr Siedpunkt ist bei 195 — 200°, ihr spec. Gew. im geschmolzenen Zustande (bei 46°) ist 1,517. Mit überschüssigen Alkalien erwärmt erleidet die Chloracetylsäure eine sehr merkwürdige Umsetzung: sie zerlegt sich in Formylchlorid und Kohlensäure, oder man erhält Chlormetall, ameisensaures und kohlen-saures Alkali (Dumas). Bringt man Kaliumamalgam (auf 150 Th. Quecksilber 1 Th. Kalium) mit einer wässrigen Auflösung von Chloracetylsäure zusammen, so erwärmt sich die Flüssigkeit, wird alkalisch, ohne dass sich Gas entwickelte, und die Flüssigkeit enthält alsdann Chlorkalium und essigsaures Kali gelöst (Melsens).

J. L.

*Chloracetylsaure Salze.* — Die Chloracetylsäure verbindet sich mit Basen, indem ihr Hydratwasser durch 1 Aeq. der Base ersetzt wird; alle Salze dieser Säure sind löslich und besitzen in ihrem äußeren Verhalten große Aehnlichkeit mit den essigsauren Salzen; ähnlich wie diese bei überschüssigen Alkalien zerlegt werden und sich bräunen, so zersetzen sich die chloracetylsauren Salze, obwohl mit größerer Leichtigkeit; die Säure vereinigt sich mit Ammoniak, mit Aethyl- und Methoxyd.

Chloracetylsaures Aethoxyd,  $C_2Cl_6O_3$ , AcO. — Man erhält es leicht, wenn man Alkohol, Chloracetylsäure und Schwefelsäure oder auch Alkohol, Schwefelsäure und ein chloracetylsaures Salz destillirt. Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet die Aethoxydverbindung in Gestalt eines schweren, farblosen Oels ab, welches in seinem Geruche dem sogenannten schweren Salzäther sehr ähnlich ist.

Chloracetylsaures Methoxyd,  $C_2Cl_6O_3$ , MeO, erhält man,

wie die vorhergehende Verbindung, durch Destillation von Holzgeist, Chloracetylsäure und etwas Schwefelsäure als ölartige, farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

Chloracetylsaures Ammoniak,  $C_4Cl_6O_3, N_2H_8O + 4 \text{ aq.}$  — Dieses Salz krystallisirt beim Abdampfen der mit Aetzammoniak neutralisirten Säure an der Luft oder im leeren Raum. Mit überschüssigem Ammoniak erwärmt zerlegt sich die Säure, es destillirt Formylchlorid und kohlenensaures Ammoniak über. Die Chloracetylsäure enthält nämlich die Elemente von 1 At. Formylchlorid und 2 At. Kohlensäure:  $C_4Cl_6H_2O_4 = C_2O_4 + C_2H_2Cl_6$ .

Chloracetylsaures Kali,  $C_4Cl_6O_3, KO + \text{aq.}$  — Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali und freiwilliges Abdampfen erhält man das Salz in seidenartigen feinen Krystallen, welche in trockener Luft unveränderlich sind, in feuchter aber zerfließen. Zersetzt sich mit einer schwachen Explosion beim Erhitzen; mit einem Ueberschuss von Kalilauge gekocht, erhält man, indem der größte Theil des Formylchlorids zersetzt wird, Chlorkalium, ameisensaures und kohlensaures Kali.

Chloracetylsaures Silberoxyd,  $C_4Cl_6O_3, AgO$ . — Durch Auflösen von Silberoxyd in der concentrirten wässrigen Säure und Abdampfen im luftleeren Raum, bei Abschluss des Lichts, erhält man glänzende Blätter oder krystallinische Körner dieses Salzes; es ist wenig im Wasser löslich und verpufft beim Erhitzen; mit Alkohol benetzt bleibt nach dem Abbrennen des Alkohols reines Silber. J. L.

Chloräther I. Mit diesem Namen wurde früher das ölartige, mehr oder minder reine Product der Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas ( $CH_2$ ) bezeichnet, welches von Morin, Dumas, J. L. und Regnault untersucht worden ist. Nachdem festgestellt war, dass die Zusammensetzung dieses Körpers durch  $CH_2Cl$  ausgedrückt wird, erhält er, je nach den verschiedenen Ansichten über seine Constitution, verschiedene Formeln und Benennungen, wie: Chlorkohlenwasserstoff; Elylchlorür =  $C_2H_4 + Cl_2$  (Berzelius); Chlorätherin =  $C_4H_8 + Cl_4$  (Mitscherlich); Aldehydenchlorür-Chlorwasserstoff =  $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$  (Regnault); chlorwasserstoffsaures Chlorätheras (Laurent); Acetylchlorür-Chlorwasserstoff =  $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$  (J. L.), s. Oel d. ölbild. Gases. Auch das ölartige Product der Einwirkung des Chlors auf Alkohol in der Kälte wird mitunter Chloräther genannt (s. Salzäther, schweren). S.

Chloräther II. *Éther chloruré*. Acetyloxydchlorid (J. L.). Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf Aether. Von Malaguti dargestellt und analysirt (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 32. S. 15).

Zusammensetzung:

	In 100 Theilen.	
4 At. Kohlenstoff . . . .	303,420 . . .	22,88
6 „ Wasserstoff . . . .	37,438 . . .	2,82
1 „ Sauerstoff . . . . .	100,000 . . .	7,54
4 „ Chlor . . . . .	885,300 . . .	66,76
	1326,158 . . .	100,00

Durch reinen, wasserfreien Aether wird gewaschenes und getrocknetes Chlor geleitet, welches im Anfang gänzlich absor-

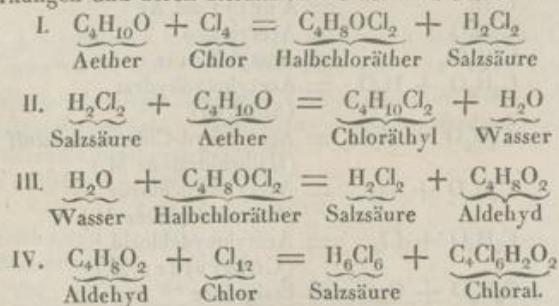
birt wird, indem sich die Flüssigkeit gelb färbt und an Volum zunimmt. Nach mehrstündiger Einwirkung vermindert sich die Absorption, während allmählig eine Entwicklung von Salzsäuregas beginnt, die endlich so stürmisch wird, dass in diesem Zeitpunkt die Abkühlung der Flüssigkeit auf einige Grad unter 0 nothwendig ist. Gleichzeitig entwickeln sich Dämpfe von Chloräthyl. So wie bei fortschreitender Einwirkung die Entwicklung dieser beiden gasförmigen Körper nachlässt, wird eine Unterstützung der Einwirkung des Chlors durch Wärme erforderlich. Die Flüssigkeit wird daher auf 90° erhitzt und mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren, bis ihr Siedpunkt 100° zu überschreiten beginnt. Malaguti bedurfte für 100 Grammen Aethers, einer 40stündigen Einwirkung des Chlors. Das Product ist eine gelbe, saure, rauchende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. Zur Entfernung des überschüssigen Chlors und anderer flüchtiger Einmengen wird sie der Destillation im Wasserbad unterworfen, wobei man vorsichtig die Temperatur erhöht, bis die erste Spur einer dunkleren Färbung sich zeigt, was bei 135° bis 142° der Fall zu seyn pflegt. Dabei tritt kein constanter Siedpunkt der Flüssigkeit ein, sondern die Temperatur derselben steigt bis zum Anfang ihrer Zersetzung, der durch Färbung und Entwicklung von Salzsäure bezeichnet ist. Der so weit erhitzte Chloräther wird nachher mit reinem Wasser gewaschen, bis er vollkommen neutral ist, und im leeren Raum, über Aetzkalk und Schwefelsäure, getrocknet.

Der Chloräther ist eine farblose, klare Flüssigkeit, und hat einen angenehmen, fenchelartigen Geruch und Geschmack, und eine Dichte von 1,5008. Mit Wasser in Berührung zersetzt er sich nach und nach, wobei nur Producte entstehen, die in Wasser löslich sind. (Salzsäure und Essigsäure?) Von einer alkoholischen Kalilösung wird der Chloräther sogleich zersetzt, indem Chlorcalcium und essigsaures Kali entstehen.  $C_4H_6OCl_4 + 3 KO = C_4H_6O_3, KO + 2 Cl_2K$ . Für sich mit trockenem Ammoniak in Berührung, erleidet der Chloräther unter Erhitzung, Schwärzung und Entstehung weißer Dämpfe, eine, wie es scheint, weiter gehende Zersetzung. Der in wasserfreiem Alkohol aufgelöste Chloräther wird durch trocknes Ammoniak nicht zersetzt. Chloräther in wässrigem Weingeist gelöst, oder mit feuchtem Ammoniakgas zusammengebracht, veranlasst die Bildung von Salmiak und essigsaurem Ammoniak.

Kalium entzieht dem Chloräther 2 At. Chlor, indem ein neuer gasförmiger Körper entsteht, dessen Formel  $C_4H_6OCl_2$  ist und den Malaguti Unterchloräther (*ether souschloruré*) genannt hat. Durch Chlor wird der Chloräther, selbst bei 12 Stunden lang fortgesetztem Zutreten desselben, in einer Temperatur von 90° bis 95°, nicht zersetzt. Die concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in Salzsäure und Kohle, welche letztere die Säure verdickt und schwarz färbt. Schwefelwasserstoff in Berührung mit Chloräther veranlasst die Entstehung von zwei neuen krystallinischen Körpern. Malaguti, der beide analysirte, giebt dem ersten die Formel:  $C_4H_6OCl_2S$  und den Namen Chlorschwefeläther (*ether chlorosulfuré*) s. d. Den zweiten, dessen Zusammensetzung durch  $C_4H_6OS_2$  ausgedrückt wird, nannte er Schwefeläther (*ether sulfuré*).

Bildung des Chloräthers. Nach Malaguti entsteht der Chloräther nicht direct durch die Einwirkung von Chlor auf Aether, sondern

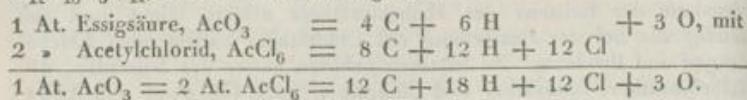
es wird zuerst eine Zwischenstufe einer Chlorverbindung gebildet, deren Zusammensetzung  $C_4H_8OCl_2$  ist und die Malaguti Halbchloräther genannt hat, obgleich es ihm nicht gelang, dieselbe zu isoliren. Allein Darcet hat unter dem Namen Chlorätheral (s. d.) einen Körper beschrieben, der in der That genau diese Zusammensetzung hat. Die Annahme der Existenz des Halbchloräthers erklärt leicht und vollständig alle bei der Darstellung des Chloräthers auftretenden Erscheinungen und Producte. Zu letzteren gehören außer der Salzsäure, dem Halbchloräther, Chloräther und Chloräthyl, noch Chloral und Aldehyd, welche sich im rohen Chloräther nachweisen lassen. Beim Waschen desselben mit Wasser veranlasst nämlich die Zersetzung des Chlorals die Entstehung von Chloroform, welches in Oeltropfen sich abscheidet und weiter in Ameisensäure zersetzt wird. Die Entstehung aller oben aufgezählten Producte ist übrigens das Resultat einer sehr verwickelten Einwirkung des Chlors und der alsbald auftretenden Salzsäure, nicht allein auf den Aether, sondern auch auf die ersten Zersetzungsproducte desselben. Der Umstand, dass dabei Salzsäure und Wasser im Entstehungsmoment mit anderen Körpern zusammentreffen, erleichtert namentlich die Bildung neuer Verbindungen. Die folgenden, von Malaguti aufgestellten Gleichungen geben von diesen gegenseitigen Einwirkungen und deren Resultaten die deutlichste Darstellung:



Aldehyd und Chloral entstehen jedoch in verhältnismäßig geringer Menge, weil durch die gleichzeitige Einwirkung von Chlor auf den Halbchloräther, dieser in Chloräther übergeführt wird.

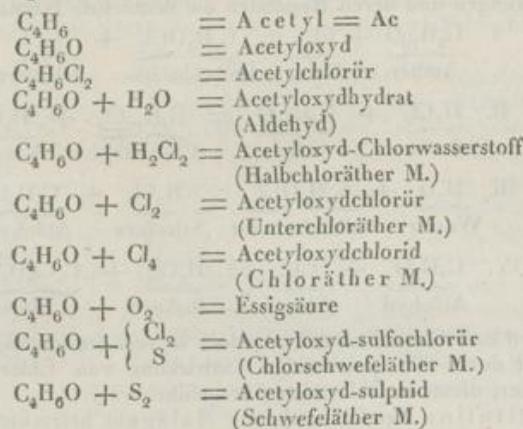
*Constitution des Chloräthers.* Malaguti betrachtet als Radical des Chloräthers eine Verbindung von  $C_4H_6O$ , deren Hydrat der Aldehyd  $= C_4H_6O + H_2O$  ist. Den gewöhnlichen Aether nennt er ein Hydrür jener Verbindung und giebt ihm daher die Formel  $C_4H_6O + H_4$ , darin 4 Atome Wasserstoff in besonderer, leicht entziehbare und ersetzbarer Weise enthalten sind. Je nachdem dies nun ganz oder theilweise, durch einen oder durch mehre Körper geschieht, entstehen: der Halbchloräther, Unterchloräther, Chloräther, Chlorschwefeläther und der Schwefeläther ( $C_4H_6OS_2$ ), deren Zusammensetzung oben angegeben wurde. Der Alkohol wäre das Hydrat jenes Hydrürs, also  $= (C_4H_6O + H_4) + H_2O$ . Mit Chlor behandelt liefert er keinen Chloräther, weil dieser sich mit dem Hydratwasser des Alkohols sogleich zersetzen würde. Dagegen ersetzt das Chlor den H des Radicals und bildet  $C_4Cl_6O$ , welches sich mit dem Hydratwasser des Alkohols zu Chloral  $= C_4Cl_6O + H_2O$  verbindet, während die 4 At. Wasserstoff des Hydrürs, mit Chlor verbunden, als Salzsäure abgeschieden werden. —

Berzelius (s. *Ann. d. Pharm. Bd. 32. S. 72*) giebt eine andere Vorstellungswise über die Constitution des Chloräthers, wonach er ihn in die Classe der Verbindungen von Oxyden mit Chloriden stellt. Indem er die Atome des Chloräthers ( $C_4H_6OCl_2$ ) verdreifacht, erhält er:  $C_{12}H_{18}O_3Cl_{12}$ , d. i. eine Verbindung von:



Diese Ansicht führt Berzelius auch bei dem Chlorschwefeläther und den Verbindungen durch, die Malaguti bei der Einwirkung von Chlor auf zusammengesetzte Aetherarten erhielt.

Am einfachsten erscheint es jedoch, das Acetyl =  $C_4H_6$  als Grundlage des Chloräthers, so wie der übrigen oben genannten Verbindungen anzusehen. In der That ist das Radical des Aethers, nachdem es durch Chlor 4 At. Wasserstoff verloren hat, in ein neues Radical umgewandelt, für dessen Verbindungen die Benennung: Aether, unpassend erscheint. Es genügt, die Formeln und Namen jener Verbindungen, nach diesem Grundsatz, hier aufzuführen, um die Stellung anzudeuten, welche sie in der organischen Chemie einnehmen.



**Chlorätheral.** Product der Einwirkung von Chlor auf Acetylwasserstoffgas (ölbildendes Gas), d'Arcet, (*Ann. d. Pharm. Bd. 28. S. 82*).

Es wird erhalten, wenn man rohes Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel der holl. Chemiker) im Wasserbade rectificirt. Als Rückstand bleibt eine erst bei  $180^\circ$  constant siedende Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt das Chlorätheral darstellt. Es ist sehr dünnflüssig, farblos, hell, von eigenthümlich süßlich ätherartigem Geruch, der an den des süßen Weinöls erinnert; es lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender grüner Flamme. Durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure wird es zersetzt. Nach der Analyse von d'Arcet ist seine Formel:  $C_4H_8OCl_2$ . Dies ist die Zusammensetzung des von Malaguti hypothetisch angenommenen Halbchloräthers) (Acetyloxyd-Chlorwasserstoff =  $C_4H_6O + Cl_2H_2$ ) s. Chloräther. Auch lässt sich dieser Körper als eine Verbin-

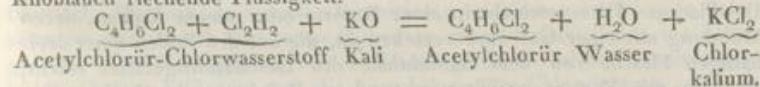
dung betrachten von Acetyloxydhydrat (Aldehyd) =  $C_4H_6O + H_2O$   
 mit Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. holl. Chem.) =  $C_4H_6Cl_2 + Cl_2H_2$   
 odervon Malaguti's Chloräther (Acetyloxydchlorid) =  $C_4H_6O + Cl_4$   
 mit Äthyloxyd =  $C_4H_{10}O$ .

Dieser Körper erfordert noch eine genauere Untersuchung. S.

**Chlorätherid.** Das Product der Zersetzung des wässrigen Alkohols durch Destillation mit unterchlorigsaurem Kalk hat von Mitscherlich diesen Namen erhalten. Seine Zusammensetzung ist =  $C_2H_2Cl_6$ . Es ist daher identisch mit dem Formylchlorid (s. d.) S.

**Chlorätherin.** Mehre Chemiker nennen das ölbildende Gas ( $C_4H_8$ ) Aetheringas und das Product der Einwirkung des Chlors auf dasselbe: Chlorätherin =  $C_4H_8 + Cl_4$  (s. Chloräther I. und Oel d. ölbild. Gases). S.

**Chlorätheroid.** Wenn Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. ölbild. Gases) durch eine alkoholische Kalilösung zersetzt wird, so erhält man das Acetylchlorür, eine öartige, sehr flüchtige, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.



Dieses Acetylchlorür hat von Mitscherlich den Namen Chlorätheroid erhalten (s. Oel d. ölbild. Gases). S.

**Chloräthyl,** (Aethylchlorür, Chlorwasserstoff-Aether, leichter Salzäther, leichte Salznaphtha). Verbindung des Aether-Radicals mit Chlor. Schon den älteren Chemikern bekannt.

Formel:  $C_4H_{10}Cl_2$ . Zeichen  $AcCl_2$

Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff . . .	303,42 . . .	37,53	} = 45,25 Aethyl
10 » Wasserstoff . . .	62,39 . . .	7,72	
2 » Chlor . . . . .	442,65 . . .	54,75	

1 At. Chloräthyl = 808,46 . . . 100,00.

1 Vol. Chloräthylgas besteht aus  $\frac{1}{2}$  Volumen Chlorgas u.  $\frac{1}{2}$  Vol. Aethylgas; das spec. Gewicht des Gases ist nach der Rechnung = 2,2349, nach dem Versuch 2,219.

Das Chloräthyl ist bei gewöhnlicher Sommertemperatur ein Gas, unter  $+11^\circ$  ist es ein Liquidum. Im liquiden Zustande ist es farblos, höchst dünnflüssig, riecht durchdringend ätherartig, etwas knoblauchartig, hat 0,874 spec. Gewicht bei  $+5^\circ$ , mischt sich nicht mit Wasser, welches aber  $\frac{1}{24}$  seines Gewichts davon auflöst und einen kühlenden gewürzhaften Geschmack bekommt. Es siedet schon bei der Wärme der Hand, sein Siedpunkt ist =  $11^\circ$ . Sein Gas brennt mit leuchtender, grünesäumter Flamme. Mit Alkohol ist es mischbar.

Durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt es in gleiche Volumina Chlorwasserstoffgas und ölbildendes Gas. Mit den Auflösungen der kaustischen Alkalien bildet es langsam Chlorür und Alkohol. In Gasform mit Chlorgas vermischt und sogleich dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, entzündet es sich und verbrennt mit Flamme. Wird das Gemisch vorher 24 Stunden lang im Dunkeln gelassen und dann dem Sonnenschein ausgesetzt, so wird es in krystallisirendes Kohlenses-

quichlorür ( $C_2Cl_6$ ) und Chlorwasserstoff verwandelt (Laurent). Wird unter dem Einfluss des Sonnenlichts ein Strom von Chlorgas mit einem Strome von Chloräthylgas im Ueberschuss zusammengeleitet, so entsteht als nächstes und wesentlichstes Product ein farbloses Liquidum von 1,174 spec. Gewicht und  $+ 64^\circ$  Siedpunkt, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Oel des ölbildenden Gases hat, nämlich  $C_2H_4Cl_2$  oder  $C_4H_8Cl_4$  (Regnault) (siehe Chloraldehyd). Chloräthylgas, in eine erwärmte Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol geleitet, bildet damit Chlorkalium und Einfach-Schwefeläthyl. Mit Kalium-Sulfhydrat bildet es Aethyl-Sulfhydrat (Mercaptan) (Regnault).

Das Chloräthyl entsteht durch wechselseitige Zersetzung von Alkohol (Aethyloxyd-Hydrat) und Chlorwasserstoffsäure. Der Wasserstoff der Säure bildet mit dem Sauerstoff des Aethyloxyds Wasser, Chlor und Aethyl treten zu Aethylchlorür zusammen, und das Hydratwasser des Alkohols wird abgeschieden. Die Darstellung geschieht am besten auf folgende Weise: man sättigt abgekühlten Alkohol vollständig mit Chlorwasserstoffsäuregas, oder man vermischt Alkohol mit dem gleichen Volum liquider rauchender Salzsäure und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation. Dies geschieht in einer Retorte oder einem Kolben, deren Mündung mit einer Gasröhre versehen ist, die auf den Boden einer dreihalsigen Flasche von dem Rauminhalt des Destillationsgefäßes reicht, die halb mit Wasser gefüllt wird und zur Reinigung des Aethers von Alkohol und Salzsäure dient. Durch den Tubulus der Retorte oder durch eine zweite Oeffnung im Kork des Kolbens steckt man ein Sicherheitsrohr. Durch den zweiten Tubulus der Flasche geht ebenfalls ein Sicherheitsrohr, durch den dritten eine gebogene Gasröhre, die das Chloräthylgas in eine trockne schmale, enghalsige Flasche leitet, welche mit Eis oder Schnee umgeben wird. Nachdem der Apparat so vorge richtet ist, bringt man die Flüssigkeit in gelindes Sieden und setzt die Operation so lange fort, als noch Aether gebildet wird und übergeht. Das Wasser in der Mittelflasche muss ungefähr  $20^\circ$  Temperatur haben, damit es nicht zu viel Aether absorbirt. Kommt es darauf an, ihn vollkommen trocken zu haben, so hätte man die Wasserflasche und das Aufsammlungsgefäß durch ein mit Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr zu verbinden, durch welches das Aethergas hindurchgehen muss. Das Chloräthyl ist in gewöhnlichen, selbst sehr gut schließenden Flaschen schwer zu verwahren, jedenfalls ist es nothwendig, den Stöpsel mit Blase oder Kautschuk zu überbinden und die Flasche auf den Stöpsel zu stellen. Ehe man ausgießt, muss sie stets vorher bis  $0^\circ$  abgekühlt werden. Am besten ist es, diesen Aether in Glasröhren zu füllen, die an dem einen Ende zu einer langen, schmalen Spitze ausgezogen sind, die alsdann zugeschmolzen wird. Man bekommt ungefähr 12 Procent vom Gewicht des Alkohols an Chloräthyl.

Die anderen älteren Methoden durch Destillation von Kochsalz mit einem Gemische von Alkohol und Schwefelsäure oder durch Destillation von Alkohol mit den Chloriden von Zinn, Antimon, Arsenik, Eisen etc. sind weniger zu empfehlen, weil das Chloräthyl dabei gewöhnlich durch Aether verunreinigt erhalten wird, den man nicht abscheiden kann. Wr.

**Chloral.** Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf wasserfreien Alkohol. Entdeckt von J. L. (s. *Ann. d. Pharm. Bd. I. S. 191*). Analysirt von J. L. und von Dumas (s. *Ann. d. Pharm. Bd. I. S. 205.* und *Él. 16. S. 167*).

## Zusammensetzung:

		In 100 Theilen.	
4 At. Kohlenstoff . . . .	303,42 . . .	16,45	
2 „ Wasserstoff . . . .	12,48 . . .	0,68	
2 „ Sauerstoff . . . .	200,00 . . .	10,85	
6 „ Chlor . . . . .	1327,95 . . .	72,02	
<hr/>			
1 At. Chloral =	1843,85 . . .	100,00	

1 Volum seines Dampfes wiegt nach der Bestimmung von Dumas 5, 13.

Zur Darstellung des Chlorals wird in reinen, vollkommen wasserfreien Alkohol trocknes Chlorgas geleitet. Der Alkohol befindet sich entweder in einer tubulirten Retorte, oder in einer zweiseitigen Röhre, durch deren kürzeren, senkrecht stehenden Schenkel das Chlor in den schief liegenden, längeren  $1\frac{1}{4}$  Zoll weiten Theil der Röhre, welche den Alkohol enthält, geleitet wird. Das Chlor wird am zweckmäßigsten aus dem Gemisch von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure entwickelt, und nachdem es ein Zwischengefäß passirt, durch concentrirte Schwefelsäure oder geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet. Das mit beginnender Einwirkung reichlich entweichende Salzsäuregas wird durch eine lange Röhre in einen Luftzug oder ins Freie geleitet. Das Absorptionsgefäß wird anfangs durch kaltes Wasser abgekühlt. Später befördert man die Einwirkung des Chlors durch gelindes Erwärmen. Sobald das Chlor, selbst beim Sieden der Flüssigkeit ungedändert durch dieselbe geht, ist die Operation beendet. Hierzu ist ausserordentlich viel Chlor erforderlich und 8 Unzen Alkohol bedürfen eines, mindestens 12 Stunden lang, anhaltend und lebhaft entwickelten Stromes. Der Rückstand erstarrt meistens zu einer weissen krystallinischen Masse, und wird mit dem zwei- bis dreifachen Volum von Schwefelsäurehydrat in einem verschließbaren Gefäß gehörig geschüttelt. Beim gelinden Erwärmen dieser Mischung scheidet sich unreines Chloral als farblose, oben schwimmende Schicht ab. Es wird abgenommen und für sich eine Zeitlang im Sieden erhalten, um freie Salzsäure oder Alkohol auszutreiben, sodann zur Befreiung von Wasser mit einem gleichen Volum Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen. Das Destillat ist Chloral, welches zur Entfernung von darin noch enthaltener freier Salzsäure über fein gepulverten Aetzkalk rectificirt wird. Dabei unterbricht man die Destillation, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt erscheint, und erhält als Product das reine Chloral.

Das Chloral ist eine ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, durchdringend angenehmem Geruch, der die Augen zu Thränen reizt; sein Geschmack ist anfangs schwach fettartig, später ätzend; auf Papier erzeugt es einen bald verschwindenden Fleck. Seine Dichte ist bei  $18^\circ = 1,502$ ; es siedet bei  $94^\circ$  und destillirt unverändert. Das Chloral mischt sich mit Aether und Alkohol und es löst in der Wärme Schwefel, Phosphor und Jod, wie es scheint, ohne Veränderung auf. Leitet man die Dämpfe von Chloral über erhitzten Kalk oder Baryt, so werden diese Materien glühend, es entwickelt sich Kohlenoxydgas unter Abscheidung von Kohle, und das Oxyd findet sich in Chlorometall verwandelt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Chloral Acetyloxydhydrat (Aldehyd), darin der Wasserstoff des Acetyloxyds er-

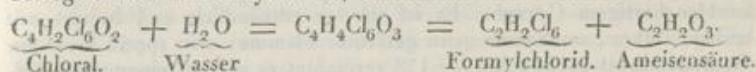
setzt ist durch seine Aequivalente von Chlor. Es bietet in dieser Hinsicht große Analogie mit der Chloracetylsäure (Chloroessigsäure) von Dumas dar, in welcher ebenfalls die Wasserstoffatome des Radicals ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Chlor. Bei der Bildung des Chlorals wird demnach der Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff, die mit 4 At. Chlor Salzsäure bilden, in Acetyloxyhydrat verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in Chloral übergeht. Versuche, das Aldehyd direct durch Behandlung mit Chlor in Chloral zu verwandeln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben, indem die Bestandtheile jenes Körpers sich schnell in andere Materien umsetzen. Man erhält dabei Gemenge von Chloral mit anderen chlorhaltigen Producten. Auch bei der Behandlung des Aethers mit Chlor entsteht etwas Chloral, welchem nach Malaguti die Bildung von Aldehyd ebenfalls vorangeht (s. Chloräther). Wasserhaltiger Alkohol liefert mit Chlor kein Chloral, sondern je nach dem Grade seiner Verdünnung verschiedene Producte: mit 10 — 12 Thln. Wasser verdünnt, giebt er mit Chlor lediglich Aldehyd und Salzsäure, und bei einem Ueberschuss von Chlor geht ein Theil des Aldehyds in Essigsäure über. Weingeist von 80 — 85 Proc. liefert beim Sättigen mit Chlor den sogenannten schweren Salzäther.

Berzelius betrachtet das Chloral als eine Verbindung eines Körpers, den er Formylchlorid ( $= C_2H_2Cl_2$ ) nennt, mit 2 At. Chlorkohlenoxyd:  $(C_2H_2Cl_2 + 2 CCl_2O = C_4Cl_6O_2H_2)$ .

Das Chloral kann für sich ohne Zersetzung nicht aufbewahrt werden. Nach einiger Zeit erstarrt es zu einer weissen, durchscheinenden, porzellanartigen Masse, dem sogenannten unlöslichen Chloral. Diese Verwandlung geht ebenso in hermetisch verschlossenen als in offenen Gefässen vor, ohne dass man dabei eine Gasentwicklung oder eine Gewichtszunahme beobachtet. Dieser Körper entsteht besonders leicht, wenn der bei der Darstellung des Chlorals mit Chlor gesättigte Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt, in offenen Gefässen ruhig stehen gelassen wird, wo alsdann die über der Schwefelsäure schwimmende öltartige Schicht sehr bald zu unlöslichem Chloral erstarrt. Durch Waschen mit Wasser scheint dasselbe eine Zersetzung zu erleiden, indem das Wasser dabei eine saure Reaction annimmt; mit Wasser und Alkohol gewaschen trocknet es zu einem weissen, fettig anzufühlenden Pulver aus, was einen schwachen ätherartigen Geruch behält. Es ist in diesem Zustande höchst schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird durch Salpetersäure unter Aufbrausen zersetzt. Wird es für sich oder mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so geht eine klare farblose Flüssigkeit über, welche den Geruch und die übrigen Eigenschaften des Chlorals besitzt und nach einiger Zeit wieder krystallinisch erstarrt. Das unlösliche Chloral wird von ätzenden Alkalien aufgelöst und zersetzt, indem hierbei Ameisensäure und je nach der Concentration der Kalilauge mehr oder weniger Formylchlorid gebildet wird. Beim Schmelzen mit Kali bemerkt man kein Formylchlorid; in diesem Falle scheint sich ein anderes Product zu erzeugen, das sich im Kali mit brauner Farbe löst. — Nach seiner Entstehungsweise sollte das unlösliche Chloral dieselbe Zusammensetzung haben, wie das Chloral. Allein die Differenzen, welche die Analyse dieses Körpers darbietet, scheinen dies nicht zu bestätigen, wenn man nicht annimmt, dass die Behandlung mit Wasser oder mit Alkohol eine Veränderung in der Zusammensetzung bedingt habe. Nach

den nahe übereinstimmenden Analysen von Dumas und von J. L. lässt sich seine Zusammensetzung durch die Formel  $C_{12}Cl_{10}H_8O_7$  ausdrücken, so dass er aus 3 At. Chloral entstanden sein kann, von welchen sich nach dem Hinzutreten von 1 At. Wasser 2 At. Chlor getrennt haben.

Mit Wasser vereinigt sich das Chloral ohne Zersetzung und bildet damit das Chloralhydrat, welches nach Dumas aus 1 At. Chloral und 2 At. Wasser besteht. Chloral mit wenig Wasser zusammengebracht löst sich anfänglich darin auf und erstarrt nach einigen Augenblicken damit zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig krystallinischen Masse, welche in mehr Wasser vollkommen löslich ist und daraus durch Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure in großen rhomboidalen Krystallen wieder erhalten wird. Dieses Hydrat entsteht auch bei der Darstellung des Chlorals in Folge der Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den noch unzersetzten Alkohol, wodurch Wasser und Aethylchlorür gebildet werden. Die Auflösung des Chloralhydrats in Wasser besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorals, sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, mischt sich ohne Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd und erleidet durch Kochen mit Quecksilberoxyd keine Veränderung. — Das trockne Chloralhydrat kann der Destillation ohne Veränderung unterworfen werden. Mit kaustischen Alkalien erwärmt, zerlegt es sich in Formylchlorid, Chlormetall und Ameisensaures Alkali.



Das neben dem Ameisensauren Alkali entstehende Chlormetall scheint ein secundäres Zersetzungsproduct des Formylchlorids zu seyn. Bei einem directen Versuche verhielt sich die Menge des Chlors in dem Chlormetall zu dem des Chlorals, aus dem es entstanden war, wie 1 : 6, und auf 1 At. Chlormetall erhielt man 2,15 At. Ameisensaures Alkali. Hieraus geht hervor, dass aus 6 At. Chloral und 10 At. Alkali gebildet wurden: 3 At. Chlormetall, 7 At. Ameisensaures Kali und 5 At. Formylchlorid.

**Chloraldehyd.**  $C_4H_8Cl_4$ . (Aldehydchlorid; *Éther hydrochlorique monochloruré.*) Regnault erhielt diese Verbindung, indem er Chloräthylgas in einem passenden Apparate mit Chlorgas dem Sonnenlichte aussetzte. Hierbei findet unter Freiwerden von Salzsäure eine heftige Einwirkung statt, deren Resultat eine ätherische Flüssigkeit ist, die aus Chloraldehyd besteht, welche meist eine kleine Menge einer an Chlor reicheren Verbindung enthält, besonders wenn nicht darauf geachtet wurde, dass bei der Darstellung stets ein Ueberschuss von Chloräthyl vorhanden war. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen, im Wasserbad rectificirt und zur Befreiung von Salzsäure über Aetzkalk destillirt. Man entfernt die ersten Tropfen des Destillats und das letzte Viertel desselben, welches die weniger flüchtige chlorreichere Verbindung enthält.

Das reine Chloraldehyd ist farblos, sehr flüchtig von ganz ähnlichem Geruch wie der Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. ölb. Gases) von süßem, pfefferartigem Geschmack. Sein specif. Gew. ist 1,174 bei 17°; es siedet bei 64°. Das beobachtete specif. Gew. seines Dampfes ist 3,478

Das Chloraldehyd ist isomer mit dem Acetylchlorür-Chlorwasser-

stoff, von welchem es sich jedoch durch Ungleichheit des Siedpunktes und sein Verhalten gegen Kalium und gegen die alkoholische Lösung des Kalihydrats unterscheidet, da es mit beiden ohne Zersetzung destillirt werden kann (vergl. Chloraldehyden).

Ueber die beim weiteren Einwirken des Chlors auf Chloraldehyd entstehenden Producte s. Chlor, Wirkung desselben auf Aether Bd. II. S. 174 und *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 33. S. 310.* S.

**Chloraldehyden** (Acetylchlorür. Formel  $C_4H_6Cl_2$ . Symb.  $AcCl_2$ ).

Wenn chlorwasserstoffsäures Acetylchlorür (Oel d. ölb. Gases) mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mehre Tage bei niederer Temperatur in Berührung bleibt, so zerlegt sich die Salzsäure dieser Verbindung mit dem Kali in Wasser und Chlorkalium, das sich krystallinisch absetzt, und in Acetylchlorür, welches in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich das Acetylchlorür als Gas, dem Weingeist- und Wasserdämpfe beigemischt sind. Leitet man die durch die Erwärmung erzeugten Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure, so geht Acetylchlorür unzersetzt hindurch, während Weingeist und Wasser von der Schwefelsäure aufgenommen werden.

Das Acetylchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von knoblauchartigem Geruch. Es ist schwer entzündlich und brennt mit trüber, rother, am Saume grün gefärbter Flamme; sein specif. Gew. im Gaszustande ist 2,166; bei  $-17^\circ$  verdichtet es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Kalium zerlegt das Gas, wenn es darin erhitzt wird, indem Chlorkalium entsteht, Kohle niedergeschlagen wird und Naphtalin sich entwickelt und sich in Krystallen ansetzt.

Leitet man das Acetylchlorürgas durch einen mit Antimonperchlorid gefüllten Apparat, so wird es davon vollständig und mit Wärmeentwicklung absorbirt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherische Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von chlorwasserstoffsäurem Acetylchlorür und einer neuen Verbindung ist. Die Zusammensetzung der letztern ist:  $C_4H_6Cl_6$ . Sie ist eine Verbindung von Salzsäure mit Formylchlorür ( $2 C_2H_2Cl_2 + Cl_2H_2$ ) s. dieses. Regnault, welcher das Acetylchlorür entdeckte, hat es Chloraldehyden genannt (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 33. S. 315.*) S.

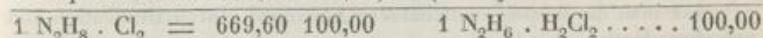
**Chloramilal.** Product der Einwirkung des Chlors auf das Fuselöl der Kartoffeln (Amyloxyhydrat). Das Oel wird durch Chlor unter Schwärzung und Entwicklung von Salzsäure zersetzt. Die Verbindung, welche man nach vollendeter Einwirkung des Chlors erhält, stellt eine braune öartige Flüssigkeit dar, die schwerer ist als Wasser. Sie verliert ihre saure Reaction, wenn sie mit Wasser und einer Auflösung von kohlen-säurem Natron gewaschen wird. Ihr Siedpunkt ist bei  $180^\circ$ ; sie ist unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen bringen in salpetersäurem Silberoxyd anfänglich keinen Niederschlag hervor, allein nach längerer Zeit bildet sich Chlorsilber. Cahours, der dieselbe Verbindung darstellte und analysirte, fand sie bestehend aus 44,17 C, 6,10 H, 11,35 Cl, 38,38 O; er berechnete darnach die Formel;  $C_{10}H_{17}O_2Cl_3$  und nannte die Verbindung Amylal, weil sie ihm dem Chloral zu entsprechen schien, obgleich er die Einwirkung des Chlors für eine nicht

vollendete hält (s. *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 30. S. 299.* und Faselöl der Kartoffeln).

Chlorammonium, chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Ammoniak, Salmiak, *Sal ammoniacum*, ein Salz, welches bis im vorigen Jahrhundert nur aus Aegypten in den Handel kam, wo es aus dem salmiakhaltigen Rufs von der Verbrennung des Kameelmistes erhalten wurde. In Europa wurde die erste Salmiakfabrik 1759 zu Braunschweig errichtet. — Der Salmiak ist ein häufiges Product der Vulcane; am Aetna, Vesuv, auf Lipari, in den Vulcanen der Bucharei und von Südamerika findet man häufig in Spalten und Höhlungen Sublimate von Salmiak.

Äquivalent =  $N_2H_8, Cl_2 = 669,60$ . Zusammensetzung:

1 Aeq. Chlor . . . 442,65	. 66,11	} oder	1 Aeq. Chlorwasserstoff 67,97
1 Aeq. Ammonium 226,95	. 33,89		1 Aeq. Ammoniak . . . 32,03



Im sublimirten Zustande bildet der Salmiak durchscheinende, stänglich krystallinische, zähe Massen. Bei sehr langsamer Sublimation größerer Mengen erhält man ihn in regulären Octaëdern. Aus seiner Lösung in Wasser und Weingeist krystallisirt er in derselben Form öfters mit den Würfflächen, jedoch sind die Krystalle selten ausgebildet und mit ebenen Flächen versehen, sondern bilden gewöhnlich unregelmäßige, federförmige octaëdrische Aggregationen. Aus Harn oder einer Harnstofflösung krystallisirt er in Würfeln. Er hat einen scharf salzigen Geschmack. Er ist löslich in 3 Thln. Wasser von  $19^\circ$  unter starker Kälteerzeugung. Siedendes Wasser löst sein gleiches Gewicht. In Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er verflüchtigt sich noch unter der Glühhitze, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung; sein Gas ist geruchlos. Mit den kaustischen Alkalien und alkalischen Erden erhitzt, entwickelt er Ammoniak, mit den kohlensauern kohlensaures Ammoniak. Mit den wasserfreien Basen giebt er dabei 16,78 Proc. Wasser. Mit metallischem Eisen erhitzt, giebt er Eisenchlorür, Ammoniak und Wasserstoffgas. Er ist das Material zur Darstellung des Ammoniaks und aller seiner Verbindungen, er wird außerdem in der Färberei, bei einigen Metallarbeiten, zur Bereitung von Eisenkitt und als Medicament angewendet. Im Handel kommt er theils in 20 bis 50 Pfund schweren, durch Sublimation erhaltenen convex-concaven Kuchen, theils als Krystallpulver oder auch in der Form von Zuckerhüten vor. Guter Salmiak muss vollkommen farblos seyn und sich ohne Rückstand verflüchtigen. Nicht selten ist er verunreinigt durch Eisenchlorid, durch eingemengte Kohle oder empyreumatische Producte, der krystallisirte besonders durch Kochsalz und Glaubersalz.

Der Salmiak entsteht beim Zusammentreten von Chlorwasserstoffsäuregas und Ammoniakgas; die Gase vereinigen sich dabei zu gleichen Massen und unter starker Erhitzung.

Die technische Gewinnung des Salmiaks geschieht auf mehrfache Weise; gewöhnlich wird er im Zusammenhang mit anderen technisch chemischen Operationen mehr als Nebenproduct erhalten. Das Material dazu ist in der Regel das rohe kohlensaure Ammoniak, erhalten durch trockne Destillation von Thierstoffen bei der Fabrikation von Blutlaugensalz und besonders von Beinschwarz. — Knochen oder Hörner, Klauen,

Hufe, Lederabfälle, getrocknetes Blut, getrocknete Cadaver u. dgl. werden bei Glühbitze der Destillation unterworfen in großen eisernen Blasen oder Cylindern, die mit Condensationsapparaten von verschiedener Einrichtung, z. B. mit einer Reihe, gleich einem Woulf'schen Apparat durch Röhre mit einander in Verbindung stehender Fässer, versehen sind, worin sich ein sehr stinkendes Oel und kohlen-saures und essig-saures Ammoniak, theils in wässriger Lösung, theils in fester Form condensirt, welche Producte von Zeit zu Zeit herausgenommen oder abgezapft werden. Die bei dieser Destillation sich entwickelnden, nicht condensirbaren, äußerst stinkenden Gase werden zur Zerstörung angezündet oder unter die Feuerung geleitet. Das feste kohlen-saure Ammoniak wird in der braunen wässrigen Flüssigkeit aufgelöst und das aufschwimmende stinkende Oel abgeschöpft. In manchen Gasfabriken benutzt man die bei der Gasbereitung aus Steinkohlen erhaltene, kohlen-saure und andere Ammoniak-salze enthaltende, wässrige Flüssigkeit zur Salmiakgewinnung. Bei Wien gewinnt man das wässrige kohlen-saure Ammoniak durch Destillation von gefaultem Harn.

Die Verwandlung des kohlen-sauren Ammoniaks in Salmiak geschieht auf mehrfache Weise.

1) Hat der Fabrikant wohlfeile Salzsäure, z. B. von der Soda-Gewinnung, so sättigt er die ammoniakalische Flüssigkeit unmittelbar mit der Säure, was aber nicht in der Nähe von Wohnungen geschehen kann wegen des ungeheuern Gestankes, den die mit stinkendem Oel imprägnirte Kohlen-säure bei ihrer Entwicklung verbreitet. Es scheidet sich dabei auch liquides Oel ab, welches abgeschöpft wird. Aus der braunen Lösung, nachdem sie durch Abdampfen bis zum Maximum concentrirt ist, krystallisirt beim Erkalten ein brauner, unreiner Salmiak, der in einem Ofen bis nahe zum Verflüchtigen erhitzt wird, wobei das Brandöl entweicht oder zerstört wird. Die Masse wird dann in Wasser gelöst mit Thier- oder frisch ausgeglühter Holzkohle gekocht, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft, wodurch der Salmiak farblos erhalten wird. Man lässt ihn abtropfen und trocknen, oder rührt ihn, wenn er in Hutforn gebracht werden soll, mit siedendem Wasser zu einem Brei an, den man in glisirte Formen von Thon einträgt und darin erstarren lässt.

2) Die Ammoniakflüssigkeit wird mit der Mutterlauge von der Kochsalzgewinnung (aus Salzsoolen und Meerwasser), die Chlormagnesium und Chlorcalcium enthält, oder auch mit Chlorcalciumlösung, die öfters als Nebenproduct in Fabriken erhalten wird, vermischt, wodurch kohlen-saure Erden gefällt werden und in der Flüssigkeit Salmiak entsteht, der durch Abdampfen gewonnen und durch nachherige Sublimation oder auch durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln der Lösungen mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver gereinigt wird. Bei dem Abdampfen der rohen Salmiaklauge muss von Zeit zu Zeit von Neuem kohlen-saures Ammoniak zugesetzt werden, wodurch eine vollständigere Abscheidung des empyreumatischen Oels und Zersetzung aufgelöster Metallsalze, besonders von Eisensalz von den Kesseln, bewirkt wird.

In einer Fabrik im Elsass wird Salmiak als Nebenproduct bei der Leimbereitung gewonnen, auf die Weise, dass man Knochen mit roher Salzsäure auszieht, wodurch die Knochen-erde aufgelöst wird und der Knorpel zurückbleibt, der nachher zu Leim gekocht wird. Die salzsaure Knochen-erde-lösung aber wird mit roher Ammoniakflüssigkeit vermischt, wodurch Salmiak entsteht und die phosphorsäure Kalkerde niederfällt,

die nun in diesem vertheilten, leicht zersetzbaren Zustande zur Phosphor-gewinnung angewendet wird.

3) Man bereitet aus dem rohen kohlsauren Ammoniak schwefelsaures Ammoniak und verwandelt dieses nachher durch Zersetzung mit Kochsalz in Salmiak, wobei man schwefelsaures Natron als Nebenproduct erhält. Die Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks geschieht entweder unmittelbar durch Sättigen mit verdünnter roher Schwefelsäure oder freie Schwefelsäure enthaltenden Abfällen, oder vortheilhafter dadurch, dass man die Ammoniakflüssigkeit mit gemahlenem Gyps vermischt oder durch Lagen von Gyps filtrirt, wodurch sich beide leicht wechselseitig zersetzen in unlöslichen kohlsauren Kalk und in schwefelsaures Ammoniak, welches aufgelöst bleibt. Diese Flüssigkeit wird nun mit einer hinreichenden, durch Proben gefundenen Menge von Kochsalz versetzt und bei Siedhitze bis zu einem gewissen Grade eingedampft, wobei das Glaubersalz zuerst herauszukrystallisiren anfängt, welches fortwährend aus der Lauge herausgekrückt wird. Man setzt das Abdampfen so lange fort, bis eine Probe zeigt, dass Salmiak krystallisiren will. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich dieser aus, ohne dass Glaubersalz anschießt, weil dieses in der Siedhitze nicht löslicher ist als bei 30°. Man nimmt den Salmiak heraus und schüttet ihn zum Abtropfen auf ausgespannte Leinwand.

Die übrig bleibenden braunen Mutterlaugen, die noch viel Glaubersalz und Salmiak enthalten, werden so oft wieder den neu in Arbeit genommenen Flüssigkeiten zugemischt, bis sie zuletzt nur Glaubersalz enthalten, welches für sich gereinigt und benutzt wird. Der so erhaltene, noch sehr unreine Salmiak wird entweder durch Sublimation oder durch Behandeln seiner Lösung mit ausgeglühter Holzkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bei welchem letzteren Verfahren nur Gefäße von Holz, Steingut oder Zinn anwendbar sind. Diese Gewinnungsweise hat man auch auf die Weise abgeändert, dass man die Flüssigkeit, welche das Glaubersalz und den Salmiak enthält, zur Trockne verdunstet und die gemengte Salzmasse der Sublimation unterwirft, wobei das schwefelsaure Natron zurückbleibt.

4) Mehrentheils pflegt man den Salmiak zuletzt der Sublimation zu unterwerfen, was auch die kürzeste Art ist, wie er mit Sicherheit rein erhalten werden kann. Sehr häufig geschieht dies in großen, fast eiförmig gestalteten Glas-Ballons, welche in Sandkapellen eingesetzt werden. Die Sublimation geschieht bei raschem Feuer, wodurch die Kuchen die dichte glasige Beschaffenheit erlangen, jedoch mit der Vorsicht, dass man die Oeffnung mittelst eines hölzernen Pflocks nur lose verschließt und sie durch öfteres Herausnehmen desselben und selbst Aufbohren stets offen und nicht zuzublimirt zu erhalten sucht, weil sonst leicht Explosionen erfolgen können. Diese Gefäße können natürlicherweise nur zu einer einzigen Sublimation angewendet werden. Diesen Uebelstand hat man zu umgehen gesucht durch Anwendung von aus 2 Thln. bestehenden auseinandernehmbaren Sublimationsapparaten. Der eine Theil ist ein halbkugelförmiges thönerne Gefäß, welches mittelst Thons in eine eben so gestaltete eiserne Kapelle dicht eingepasst wird. Die Kapelle steht in einer Feuerung und kann durch Züge überall von dem Feuer umspielt werden. Die Züge sind mit Schiebern versehen, so dass die Hitze beliebig nach einer oder der andern Richtung hin verstärkt oder vermindert werden kann. Der auf Hürden halb getrocknete Salmiak wird in das thönerne Gefäß dicht eingedrückt, mit etwas Kohle bedeckt und nun erst

so weit erhitzt, dass alles Wasser weggeht. Alsdann wird auf die Kapelle eine darauf passende Kuppel oder Haube von Blei, von der Form der Salmiakkekuchen, aufgesetzt, indem man auf den Rand der Kapelle einen Ring von Lehm legt und in diesen den Rand der Bleihaube eindrückt und auswendig noch verschmiert. In ihrem Centrum hat dieselbe eine Oeffnung, welche mit einem lose eingesetzten und während der Sublimation von Zeit zu Zeit herausnehmbaren Pflock verschlossen wird. Man unterbricht die Sublimation, wenn noch etwa  $\frac{1}{10}$  des Salmiaks, das die Unreinigkeiten enthält und ein unreines Sublimat geben würde, unsublimirt zurück ist. Man verwendet es zu einer folgenden Sublimation. Nach dem Erkalten löst sich der Salmiakkekuchen beim Abnehmen der Haube von selbst von ihr ab. Seine äußere Oberfläche, die schwarz und bleihaltig ist, wird abgehobelt.

Wr.

**Chlorameisenaether.** Formel:  $C_6 H_8 Cl_4 O_4$  oder  $C_2 H_2 O_3 + C_4 H_6 OCl_6$ . Entdeckt von Malaguti. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ameisenäther anhaltend, zuletzt unter gelinder Erwärmung, mit Chlor behandelt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Hierauf wird bei einer Temperatur unter  $90^\circ$  destillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und der von diesem nicht zersetzte Theil über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Der Chlorameisenaether ist eine klare, schwachsaure Flüssigkeit von aromatischem Geruch und sehr bitterem Geschmack, löslich in Alkohol und Aether und sehr langsam zersetzbar. Beim Erhitzen zersetzt er sich, bevor er einen bestimmten Siedpunkt erreicht. Wässrige Kalilösung zersetzt diesen Körper, indem Chlorkalium, ameisen-saures — und essig-saures Kali gebildet werden. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 32 S. 70.

S.

**Chloranil.** Zersetzungsproduct des Indigo. Von Erdmann entdeckt. Formel:  $C_6 Cl_4 O_2$ .

Lässt man durch eine siedend gesättigte Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin, während sie noch heiss ist, einen Strom von Chlorgas streichen, so scheidet sich am Boden des Gefäßes eine ölartige, mit glänzenden Blättchen (dem Chloranil) gemengte Flüssigkeit ab, die von den eingemengten Krystallen durch Waschen mit Wasser und Alkohol entfernt wird. Das so erhaltene Chloranil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder besser durch Sublimation und Waschen des sublimirten Chloranils mit kaltem Alkohol, gereinigt. Es bildet blassgelbe, perlmutterglänzende Schuppen, die im Wasser und kalten Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol mit blassgelber Farbe löslich und in glänzenden Blättchen daraus krystallisirbar sind. Beim langsamen Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen; schnell erhitzt, schmilzt es und wird zersetzt. Durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wird es selbst im Sieden nicht verändert. In verdünnter Kalilauge löst es sich leicht mit purpurrother Farbe; es entsteht Chlorkalium und Chloranilsäure  $C_6 Cl_4 O_2 + KO = K Cl_2 + C_6 Cl_3 O_3$ . In Einfach-Schwefelkalium löst es sich beim Erwärmen leicht mit gelber Farbe auf; bei Luftzutritt wird die Lösung schnell roth, dann braun, zuletzt schwarz und undurchsichtig unter Absatz eines schwarzen körnigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers. Aehnlich wirken Fünffach-Schwefelkalium und gewöhnliche Schwefelleber. Wird die Lösung des Chloranils in Schwefelkalium sogleich mit Salzsäure versetzt, so

scheidet sich ein in Alkohol, Aether und Kali löslicher schwefelgelber Niederschlag ab.

Sl.

**Chloranilam.** — Entsteht aus den Chloranilammon durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure. Formel:  $C_{12} Cl_3 N_2 H_6 O_6$ .

Das Chloranilam wird nach Erdmann erhalten, wenn eine warme gesättigte Lösung von Chloranilammon in Wasser mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt wird; nach dem Erkalten findet man in der Lösung tiefschwarze, diamantglänzende Nadeln von Chloranilam angeschossen, die oft eine Länge von mehren Zollen haben. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus möglichst wenigem siedenden Wasser gereinigt. Zerrieben erscheint das Chloranilam als ein dunkel violettes Pulver, das bis zu  $100^\circ$  erhitzt unter Verlust von Wasser heller wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich, seine wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünlich-braunen, mit essigsaurem Bleioxyd einen rothbraunen und mit Chlorbarium einen hellbraunen nicht krystallinischen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein rothbrauner, höchst voluminöser Niederschlag, der in warmem Wasser, in Ammoniak und Essigsäure löslich ist. Die Flüssigkeit, aus der er sich abgesetzt hat, bleibt auch beim Ueberschuss des salpetersauren Silberoxyds tief violett gefärbt. Der Silbergehalt dieses Niederschlages wechselt zwischen 36,7 und 47,04 Proc. Das erste Verhältniss entspricht einer Verbindung von 2 At. Chloranilsäure mit 1 At. Silberoxyd. Eine Lösung von Chloranilam mit Kali vermischt, setzt nach längerem Stehen unter Entwicklung von Ammoniak, Krystalle von chloranilsaurem Kali ab. Durch Kochen mit mäfsig conc. Mineralsäure zerfällt es in Ammoniak und wässrige Chloranilsäure. Bei der Bildung des Chloranilams werden dem Chloranilammon durch die Säure die Elemente von 1 At. Ammoniak entzogen, 2 Chloranilammon =  $C_{12} Cl_3 H_{12} N_4 O_6$  —  $N_2 H_6$  =  $C_{12} Cl_3 H_6 N_2 O_6$  = 1 At. Chloranilam. Das krystallisirte enthält noch 5 At. Wasser, welche bei  $130^\circ$  entweichen. Sowohl das Chloranilam als das Chloranilammon lassen sich ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach nicht als Ammoniaksalze ansehen; auch ist die Chloranilsäure nicht fertig darin enthalten, indem die Auflösungen von Salzen dieser Säure gegen Metalloxyde ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Sl.

**Chloranilammon.** Zersetzungsproduct des Indigo. Von Erdmann entdeckt. Formel:  $C_6 Cl_2 H_6 N_2 O_3$ .

Erwärmt man Chloranil mit wässrigem Ammoniak, so löst es sich langsam, ohne Gasentwicklung, mit blutrother Farbe darin auf; beim Erkalten, oder nach vorsichtigem Abdampfen setzen sich aus der Flüssigkeit kleine flache kastanienbraune Krystalle von Chloranilammon ab. Das Chloranilammon löst sich in kaltem, reichlicher in warmem Wasser mit purpurrother Farbe auf. In einer kalten verdünnten Lösung wird durch Säuren weder ein Niederschlag, noch eine Farbenveränderung hervorgebracht, wodurch sie sich von einer Auflösung von chloranilsaurem Ammoniak unterscheidet. Durch kaustische Alkalien wird es unter Ammoniakentwicklung in chloranilsaure Salze dieser Basen verwandelt. Wird eine gesättigte Lösung von Chloranilammon mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, so färbt sie sich violett und beim Erkalten krystallisirt Chloranilam heraus.

Das Chloranilammon enthält die Elemente von 1 At. Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak, das krystallisirte enthält noch 4 At.

Wasser, die bei  $120^\circ$  entweichen. Es lässt sich eben so wenig wie das Chloranilam als ein Ammoniak Salz betrachten, da ihm im trocknen Zustande das zur Bildung von Ammoniumoxyd nöthige Atom Wasser fehlt; eben so wenig kann man, aus den beim Chloranilam angeführten Gründen, fertig gebildete Chloranilsäure darin annehmen; es ist nämlich das Verhalten des Chloranilammons gegen Metallsalze ganz dasselbe, wie das des Chloranilams (s. dieses). *Sl.*

**Chloranilsäure.** — Von Erdmann entdeckt. Formel:  $C_6 Cl_2 O_3$ ; der krystallisirten Säure:  $C_6 Cl_2 O_3 + 2 H_2 O$ .

Die Chloranilsäure entsteht durch Einwirkung von Kali auf Chloranil. Die heisse Lösung des Chloranils in verdünnter Kalilauge setzt beim Erkalten bräunlich purpurrothe sehr glänzende Prismen von chloranilsaurem Kali ab. Die Mutterlauge enthält nur freies Kali und Chlorkalium. Bei Anwendung von concentrirter Kalilauge erfährt das Chloranil eine weitere Zersetzung. Aus der kalten Auflösung des durch Umkrystallisiren in Wasser gereinigten, chloranilsauren Kalis scheidet Salzsäure oder Schwefelsäure röthlichweiße, glimmerartig glänzende Schuppen von Chloranilsäurehydrat ab, die nach dem Abfiltriren in Wasser mennigroth erscheinen. Setzt man zu der Lösung des chloranilsauren Kalis mehr Salzsäure oder Schwefelsäure, als zur Abscheidung der Säure nöthig ist, und erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten, nach der Schnelligkeit der Abkühlung, die Chloranilsäure in mennigrothen krystallinischen Körnern, oder in gelbrothen Blättchen von starkem Glanze ab. Die Chloranilsäure löst sich in reinem Wasser mit violettrother Farbe, Salzsäure und Schwefelsäure entfärben die Lösung und scheiden die Chloranilsäure aus, Salpetersäure wirkt darauf zersetzend. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert, der größte Theil wird aber zersetzt. Die krystallisirte Säure enthält außer 1 Aeq. Hydratwasser 1 Aeq. Wasser, welches bei  $115^\circ$  entweicht.

**Chloranilsaures Kali.**  $C_6 Cl_2 O_3, KO, H_2 O$ . Das chloranilsaure Kali zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung unter Ausstößung purpurfarbener Dämpfe. In Wasser und Alkohol ist es mit purpurrother Farbe löslich. Seine wässrige Auflösung giebt mit Chlorbarium einen rehbraunen krystallinischen Niederschlag von chloranilsaurem Baryt. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung. Essigsaures Bleioxyd giebt einen braunen, schwefelsaures Kupferoxyd einen grünlich braunen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen gelbbraunen Niederschlag. Salpetersaures Eisenoxyd bewirkt eine schwärzliche Trübung. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen rothbraunen, pulverigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag von chloranilsaurem Silberoxyd, das nach der Formel  $C_6 Cl_2 O_3, AgO$  zusammengesetzt ist. Durch Auflösen der Chloranilsäure in erwärmtem wässrigen Ammoniak erhält man chloranilsaures Ammoniak, das beim Erkalten aus der Lösung herauskrystallisirt und welches dem Kalisalze in seinem Verhalten sehr ähnlich ist. *Sl.*

**Chlorarsin s. Kakodylchlorür.**

**Chlorazolitmin.** Zersetzungsproduct des Azolitmins, eines von Kane in dem Lackmus (s. d. Art.) angenommenen, stickstoffhaltigen Farbstoffs, durch Chlor. — Gelber, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether und in Alkalien löslicher Körper aus welchen letzteren er durch Säuren unverändert gefällt wird. Verbindet sich mit Metalloxyden. —

Kane fand 43,95 — 43,13 Kohlenstoff, 4,70 — 4,59 Wasserstoff und 13,96 — 14,68 Chlor, wonach er die Formel  $C_{18}H_{20}N_2O_{10}Cl_2$  (?) berechnet. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 74.*) Wl.

**Chlorbenzid.** Entdeckt von Mitscherlich. Formel:  $C_{12}H_6Cl_6$ . Bei der Behandlung des Benzols mit Chlor entsteht diese Verbindung wahrscheinlich in geringer Menge neben dem Chlorbenzol. Sie entsteht ferner aus letzterem, wenn dasselbe in einem hohen Destillirkolben destillirt wird, so dass es öfters wieder zurückfließen muss. Dadurch wird das Chlorbenzol zersetzt in Salzsäure und in Chlorbenzid. Am leichtesten wird dieses jedoch bei der Destillation von Chlorbenzol mit überschüssigem Baryt- oder Kalkerdehyd erhalten, indem gleichzeitig Wasser und Chlorcalcium gebildet werden. Das Chlorbenzol verliert dabei gerade die Hälfte seines Chlors und Wasserstoffs.

Das Chlorbenzid ist farblos, ölartig, hat ein spec. Gewicht von 1,457 bei 7°; siedet bei 210° und das spec. Gewicht seines Dampfes ist = 6,37. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Von Chlor, Brom, Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. (Vergl. Chlorbenzol.) S.

#### Chlorbenzin s. Chlorbenzol.

**Chlorbenzoëäther.**  $C_{18}H_{16}Cl_6O_3 = C_{14}H_{10}O_2Cl_2 + C_4H_6OCl_4$ . Entdeckt von Malaguti. Benzoëäther wird bei 60° bis 70° mit Chlor behandelt. Wenn keine Entwicklung von Salzsäure und Chlorwasserstoffäther mehr stattfindet, so wird die rohe Materie bei einer Temperatur unter 190° der Destillation unterworfen. Das Product wird mit Aetzkalk digerirt und von neuem destillirt, wobei man das zwischen 178° bis 180° Uebergehende aufnimmt und es einige Tage lang im Vacuo über Aetzkalk stehen lässt. Der also dargestellte Chlorbenzoëäther ist farblos, raucht schwach und hat einen dem Chlorbenzoyl ähnlichen, erstickenden Geruch. Er röthet eingetauchtes blaues Lackmuspapier erst, wenn dieses an der Luft dem Einfluss der Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Sein spec. Gew. ist 1,346 bei 10,8°. Mit Wasser zersetzt er sich nach einigen Stunden in Benzoësäure, Essigsäure und Salzsäure. Der Siedpunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 188 — 190°, wobei jedoch unmittelbare Erhöhung desselben und Zersetzung eintritt. Der bei der Darstellung des Chlorbenzoëäthers gebliebene schwarzgefärbte Rückstand liefert, unter 195° destillirt, Chlorbenzoyl. Das alsdann in der Retorte Bleibende besteht größtentheils aus Benzoësäure, Benzoëäther und einer flüssigen schwarzen und sauren Materie mit etwas Chlorbenzoyl. Wie man sieht, gehört der Benzoëäther zu denjenigen Aetherarten, welche durch Chlor eine Veränderung sowohl ihrer Base, als ihrer Säure erleiden. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd. 32. S. 70.* S.

**Chlorbenzol.** (Chlorbenzin.) Von Mitscherlich entdeckt. Formel:  $C_6H_5Cl$  oder  $C_{12}H_{10}Cl_2$ .

Diese Verbindung entsteht, wenn Benzol ( $C_{12}H_{10}$ ) im Sonnenlicht einer Atmosphäre von Chlor ausgesetzt wird, indem ein weißer Rauch entsteht und die Flüssigkeit sich erhitzt. Nach einiger Zeit schießt aus dieser das Chlorbenzol in Krystallen an, welche farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether sind. Es schmilzt bei 132° und erstarrt bei 125°. Bei 288° destillirt es unter theilweiser Zersetzung in Salzsäure und Chlorbenzid. Aus der Zusammensetzung

des Chlorbenzols und dem Entstehen der Salzsäuredämpfe bei der Einwirkung des Chlors auf Benzol folgt, dass neben dem Chlorbenzol noch eine andere Verbindung entstehen muss, welche weniger Wasserstoff und Chlor enthält. S. Chlorbenzid. S.

Chlorbenzoyl, Chlorcetyl, Chlorcinnamyl u. s. w. sehe man unter dem Namen der Radikale, also unter Benzoylchlorid, Cetylchlorür, Cinnamylchlorür u. s. w. — Das nämliche gilt für die Chlorverbindungen der Metalle.

Chlorbrenzschleimäther. Formel:  $C_{14}H_{16}Cl_8O_6$  oder  $C_{10}H_6O_5Cl_8 + C_4H_{10}O$ . Entdeckt von Malaguti. Brenzschleimäther mit trockenem Chlor behandelt, schmilzt und verwandelt sich unter beträchtlicher Erhitzung in eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche durch fortgesetztes Zuleiten von Chlor nicht weiter verändert wird. Es entweicht während dieser Operation, neben überschüssigem Chlor, kein anderes Product. Es genügt, durch einen trocknen Luftstrom den Ueberschuss des Chlors zu entfernen, um den Chlorbrenzschleimäther rein zu erhalten, welcher in ganz angefüllten, wohlverschlossenen Flaschen aufzubewahren ist. Derselbe ist vollkommen durchsichtig, von Syrupdicke, hat einen starken, angenehmen Calycanthusgeruch, bittern Geschmack, und ein spec. Gewicht von 1,496 bei 19,5°. Er reagirt nicht auf Pflanzenfarben, zersetzt sich in der Wärme unter Entwicklung von Salzsäure und Ausscheidung von Kohle. Er ist leichtlöslich in Alkohol und Aether, in Wasser und feuchter Luft undurchsichtig und milchähnlich werdend, indem er dabei unter Bildung von Salzsäure zersetzt wird. Mit Kalilauge in Berührung tritt Erhitzung ein, der Aether färbt sich und es bildet sich ein weißer käseähnlicher Absatz, der bei Zusatz von Wasser und Erwärmung verschwindet. Die Auflösung entwickelt in diesem Fall Alkohol, sie ist braunroth gefärbt; sie enthält Chlorkalium, aber keine Brenzschleimsäure. In Alkohol gebracht, der mit Ammoniak gesättigt ist, schwärzt sich der Aether unter Bildung von Salmiak und von ein wenig blausaurem Ammoniak. Die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimäther ist demnach eine eigenthümliche, von seiner Einwirkung auf andere Aetherarten verschiedene. Der Umstand, dass der Chlorbrenzschleimäther, mit Kalilösung zersetzt, Alkohol entwickelt, scheint jedenfalls anzudeuten, dass nicht das Aethyloxyd, sondern nur die Brenzschleimsäure eine Veränderung erlitten hat, welche letztere nach Malaguti mit 8 At. Chlor sich verbindet und eine eigenthümliche Säure, die Chlorbrenzschleimsäure darstellt, die er jedoch nicht zu isoliren vermochte. Diese Säure mit Aether verbunden bildet den Chlorbrenzschleimäther nach oben angegebener Formel. Nach Berzelius kann diese Verbindung ein Gemenge von Brenztraubenäther mit Chlorkohlenstoff seyn =  $C_4H_{10}O$ ,  $C_6H_6O_5$ ,  $C_4Cl_8$ . S. Chlor, Wirk. dess. auf Aetherarten; und *Ann. d. Pharm. Bd. 32 S. 41 bis 76.* S.

Chlorbrenzschleimsäure. Formel:  $C_{10}H_6O_5Cl_8$ . Malaguti vermuthet, dass in dem von ihm entdeckten Chlorbrenzschleimäther eine Säure von der angegebenen Zusammensetzung mit Aethyloxyd verbunden sey. Es gelang ihm jedoch nicht, dieselbe zu isoliren. S. Chlorbrenzschleimäther. S.

Chlorcamphen und Chlorocamphen s. Camphen, Thl. II. S. 41.

**Chlorcamphoräther.** Formel:  $C_{13}H_{20}Cl_4O_4$  oder  $C_{10}H_{13}O_3 + C_4H_6OCl_2$ . Entdeckt von Malaguti. Camphoräther bildet, mit Chlor behandelt, unter Erhöhung der Temperatur und Entwicklung von Salzsäure eine gelb gefärbte Masse, die erst mit alkalischem Wasser, dann mit schwachem Alkohol gewaschen und endlich in absolutem Alkohol aufgelöst wird, der nach dem Verdampfen im Vacuo den Chlorcamphoräther als dicke, öartige, farblose Flüssigkeit hinterlässt. Derselbe ist neutral, von angenehm aromatischem Geruch und bitterem Geschmack, löslich in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist 1,386 bei  $14^\circ$ ; beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne einen bestimmten Siedpunkt zu erreichen. Von wässriger Kalilösung wird er zersetzt und es ist nachgewiesen, dass unter den Zersetzungsproducten Salzsäure, Camphorsäure und Essigsäure auftreten. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd. 32 S. 33 bis 75.*

S.

**Chlorcaoutschin.** Das Caoutschin bildet mit Chlor (Brom und Jod) öartige Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht durch die Analyse ausgemittelt ist. S. auch Caoutschin Thl. II. S. 65. J. L.

**Chlorerythrolitmin.** Zersetzungsproduct des Erythrolitmins, eines von Kane in dem Lackmus aufgefundenen stickstofffreien Farbstoffes, durch Chlor. (S. d. Art. Erythrolitmin und Lackmus, so wie auch *Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 74.*) Wl.

**Chloressigäther.** Formel:  $C_8H_{12}Cl_4O_4$  oder  $C_4H_6O_3 + C_4H_6OCl_2$ . Entdeckt von Malaguti. Chlor wirkt energisch auf Essigäther; es entsteht dabei beträchtliche Erhitzung und als Producte der Einwirkung treten Salzsäure, Chlorwasserstoffäther und etwas Essigsäure auf. Nach Vollendung derselben wird die Flüssigkeit bis zum Eintreten der Färbung destillirt und der Rückstand, gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure kalt getrocknet, stellt den Chloressigäther dar. Er ist neutral, etwas essigähnlich riechend, von pfefferartig reizendem Geschmack; bis  $110^\circ$  erhitzt, färbt er sich, unter Verbreitung salzsaurer Dämpfe, sein spec. Gewicht ist 1,301 bei  $12^\circ$ . Durch eine weingeistige Kalilösung wird er sogleich in Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt. Ueber seine Constitution vergl.: Chloräther und *Ann. d. Pharm. Bd. 32. S. 38 bis 75.*

S.

**Chloressigsäure s. Chloracetylsäure** Thl. II. S. 177.

**Chlorétheras.** Laurent stellte in seiner Substitutionstheorie den Satz auf: so oft Chlor, Brom etc. eine wasserstoffziehende Einwirkung auf einen Kohlenwasserstoff ausüben, so oft wird der Wasserstoff durch ein Aequivalent von Chlor oder Brom ersetzt und es bildet sich gleichzeitig Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, die entweder entweicht oder mit dem neugebildeten Radicale vereinigt bleibt. (*S. Ann. d. Pharm. Bd. 18 S. 165.*)

Indem Laurent diesen Satz auf das Ätheren (öbildendes Gas  $= C_4H_8$ ) anwendete, gab er zugleich eine Uebersicht der Producte, welche hiernach auf die Einwirkung des Chlors auf Ätheren erhalten werden müssten. Dabei bediente er sich zur Bezeichnung der verschiedenen Producte einer eigenthümlichen Nomenclatur, indem er die Endigung *as* des ersten Productes in *es*, *is*, *os*, *us* umwandelte in dem Maße, als dasselbe je 2 At. Wasserstoff verliert und dafür 2 At. Chlor aufnimmt, wie aus Folgendem deutlich wird:

- 1)  $C_4 H_8 = \text{Étheren}$
- 2)  $C_4 H_6 Cl_2 = \text{Chlorétheras} + Cl_2 H_2 = \text{chlorwasserstoffsäures Chlorétheras (Oel d. ölbild. Gases)}$
- 3)  $C_4 H_4 Cl_4 = \text{Chlorétheres} + Cl_2 H_2 = \text{chlorwasserstoffsäures Chlorétheres}$
- 4)  $C_4 H_2 Cl_6 = \text{Chlorétheris} + Cl_2 H_2 = \text{chlorwasserstoffsäures Chlorétheris}$
- 5)  $C_4 Cl_8 = \text{Chlorétheros} + Cl_2 H_2 = \text{chlorwasserstoffsäures Chlorétheros.}$

Regnault stellte in der That später einige Glieder dieser hypothetischen Reihe dar (s. *Ann. d. Pharm. Bd. 28. S. 84. und Bd. 33 S. 310*), so wie das Naphtalin und das Chloräthyl analoge Fälle der successiven Wasserstoffentziehung und Ersetzung durch Chlor darbieten. (Vergl. *Oel des ölbildenden Gases.*) S.

Chlorétheres, Chlorétheris, Chlorétheros s. Chlorétheras.

#### Chlorhuminsäure (*Acide chlorohumique*).

Formel: I.  $C_{32} H_{26} O_{17} Cl_2$  bei  $120^\circ$ , Mulder (*Ann. d. Chem u. Pharm. Bd. 36. S. 285*),

oder II.  $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2$  bei  $155^\circ$ , getrocknet.

Chlor durch Wasser geleitet, in welchem Humin oder Ulmin vertheilt ist, erzeugt eine neue chlorhaltige Säure, indem die braune oder schwarze Farbe der Flüssigkeit in Gelb oder Ziegelroth sich ändert. Noch schneller entsteht diese Säure, wenn huminsaures Kali oder Ammoniak der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden. Die Chlorhuminsäure bildet einen ziegelrothen Niederschlag, der auf dem Filter gallertartig, blassroth ist und beim Trocknen fast schwarz wird. Beim Pulvern nimmt er eine orangegelbe Farbe an. Im gallertartigen Zustande ist die Säure geruchlos, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Salzsäure. Sie wird von Salpetersäure unter Bildung einer rothen Substanz zersetzt und von Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Von verdünnten Alkalien wird die Chlorhuminsäure leicht aufgelöst; Barytwasser bildet damit ein braunes, schwerlösliches Salz, dessen Formel  $= C_{32} H_{26} O_{17} Cl_2, BaO$  ist. Von concentrirtem Kali wird die Säure aufgelöst und Schwefelsäure fällt aus der Lösung Huminsäure.

Die verschiedenen Arten des Humins und der Huminsäure geben, mit Chlor behandelt, verschiedene chlorhaltige Säuren. Die Säure nach der obigen Formel war mit Humin aus Zucker dargestellt. Aus der schwarzen Materie des Torfs entsteht mit Chlor ein dunkler flockiger Niederschlag, welchen Mulder Doppelchlorhuminsäure (*Acide bi-chlorohumique*) nennt und dessen Zusammensetzung  $= C_{32} H_{28} O_{18} Cl_4$  ist. Die Materie aus Dammerde lieferte Halbchlorhuminsäure  $= 2 (C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2) + 3 \text{ aq.}$  (Vergl. Humin und Ulmin.) S.

Chlorhelenin, chlorwasserstoffsäures. Formel:  $C_{13} H_{18} Cl_2 O_2 + Cl_2 H_2$ . Dargestellt von Gerhardt. Trocknes Chlor wird über erwärmtes Helenin geleitet, bis die Entwicklung von Salzsäure aufhört, und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, woraus die Verbindung beim Erkalten sich absetzt. Sie bildet ein gelbes Pulver, das leichter ist als Wasser, beim Erwärmen unter Entwicklung von

Salzsäure leicht schmilzt, in höherer Temperatur sich zersetzt und entzündet, schwierig mit grünesaumter Flamme verbrennt. Das chlorwasserstoffsäure Chlorhelenin ist löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und wird von concentrirter Schwefelsäure prächtig roth gefärbt. In einer Glasröhre mit Aetzkalk erhitzt liefert es viel Naphtalin. (*Ann. d. Pharm. Bd. 34. S. 200.*)

Chlorholzäther. Nach der Untersuchung von Malaguti (*Ann. d. Pharm. Bd. 32 S. 46*) liefern die Verbindungen des Methyloxyds (Holzäthers) mit Säuren, bei der Einwirkung des Chlors ganz analoge Producte, wie die entsprechenden Verbindungen des Aethyloxyds. (S. Chlor, Wirkung desselben auf Aether; ferner: Methyloxydsalze, Verhalten derselben gegen Chlor.)

Chloride s. Chlormetalle.

Chlorkalk s. Bleichkalk Thl. I S. 863.

Chlorhydrat, eine feste, krystallisirende Verbindung von Chlor mit Wasser, die nach Faraday aus 27,7 Proc. Chlor und 72,3 Wasser besteht, was der Formel  $\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{aq.}$  entsprechen würde. Es entsteht, wenn man gesättigtes Chlorwasser ungefähr bis zu  $+1^\circ$  abkühlt. Es scheidet sich dann in kleinen gelben Krystallen ab, die rhombische Octaëder zu seyn scheinen. Man erhält es am besten auf die Weise, dass man in eine geräumige Flasche einige Unzen Wasser gießt, diese in Schnee oder Eis von  $0^\circ$  stellt und Chlorgas hineinleitet, bis das Wasser in ein dickes, gelbes, krystallinisches Magma von Chlorhydrat verwandelt ist, aus dem man das überschüssige Wasser durch starkes Pressen zwischen dicken Lagen von  $0^\circ$  kaltem Papier entfernt. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich allmählig in Wasser und in abdunstendes Chlorgas, bei  $+30^\circ$  geht die Zersetzung rasch und unter Aufbrausen vor sich. Geschieht sie in einem luftdicht verschlossenen, engen Gefäß, so condensirt sich das Chlor zum Liquidum (s. Chlor S. 167). Nimmt das Gefäß wieder die gewöhnliche Temperatur an, so regenerirt sich das Chlorhydrat unter dem stärkern Druck selbst bei gewöhnlicher Temperatur. In einem mit Chlorgas gefüllten, verschlossenen Gefäß sublimirt es sich in gelben Prismen, wenn man die obere Hälfte des Gefäßes längere Zeit unter  $0^\circ$  abgekühlt erhält.

Einige Chemiker betrachten das Chlorhydrat als ein Hydrat vom Wasserstoffsperoxyd, worin das eine Sauerstoffatom durch ein Chloräquivalent vertreten wäre  $= \text{H}_2 \text{OCl}_2 + 9 \text{aq.}$  Wr.

Chlorige Säure, *Acidum chlorosum* (Chloroxyd, dreifach oxygenirte Chlorine), 1815 vom Graf Stadion entdeckt, von Davy, Gay-Lussac und Soubeiran näher untersucht. Formel:  $\text{Cl}_2 \text{O}_4$ .

Zusammensetzung:

2 At. Chlor	= 442,65	52,55	1 Vol. Chlorgas	= 2,454
4 At. Sauerstoff	= 400,00	47,45	2 Vol. Sauerstoff	= 2,218
				= 4,672
				2 = 2,336

Man erhält diese Säure, wenn geschmolzenes chloresäures Kali in ganzen Stücken sehr vorsichtig mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure am besten in einem mit Weingeist versetzten Wasserbade, so dass die Temperatur nicht  $50^\circ$  übersteige, erwärmt wird. Das Gas fängt man über Queck-

silber auf, wodurch dies stets calomelhaltig wird, da dem Gase immer etwas Chlor beigemischt ist. Die chlorige Säure ist ein intensiv orangefarbiges Gas, welches durch Druck und Abkühlung tropfbar flüssig erhalten werden kann, ein spec. Gew. von 2,7 hat, nicht ganz so erstickend wie Chlor riecht, etwas gewürzhaft; es ist auf trocknes Lackmus ohne Wirkung, feuchtes wird so wie alle Pflanzenfarben dadurch gebleicht. Wasser löst sein 7faches Volumen auf. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt widerlich, zerfällt im Sonnenlichte in Chlor und Chlorsäure, bei einer Temperatur von  $95^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  trennen sich die Bestandtheile des Gases mit Explosion und Feuererscheinung. Dieselbe Wirkung bringt der elektrische Funke, hineingebrachter Schwefel und Phosphor, selbst schon heftiges Schütteln mit Quecksilber hervor; sie fällt Silberlösung erst in dem Malse als sie sich zersetzt. Durch den Einfluss der Schwefelsäure auf geschmolzenes chlorsaures Kali werden 3 At. der Säure dieses Salzes =  $3(\text{Cl}_2 + 5\text{O})$  zerlegt in 1 At. Ueberchlorsäure =  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  und in 2 At. chlorige Säure =  $2(\text{Cl}_2 + \text{O}_4)$ . In Berührung mit Basen zerlegt sich die chlorige Säure in chlorsaures und unterchlorigsaures Salz; 3 At. Chlorsäure =  $3(\text{Cl}_2 + \text{O}_2) + 1$  At. unterchlorige Säure  $\text{Cl}_2\text{O} = \text{Cl}_8\text{O}_{16} = 4$  At. chloriger Säure. — Graf Stadion glaubte nach seinen Versuchen, die Säure enthalte 2 At. Chlor auf 3 At. Sauerstoff, sonach in 100 Thln. 59,6 Chlor und 40,4 Sauerstoff. Nach seiner Angabe sind 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. condensirt, was mit dem angegebenen specifischen Gewichte übereinstimmt. Der so zusammengesetzten Säure wäre auch eigentlich der Name »chlorige Säure« beizulegen. Davy und Gay-Lussac fanden aber die oben angegebene Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  bei der Untersuchung dieser Säure und hiernach müsste sie »Unterchlorsäure« genannt werden, wenn man sie nicht als eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure  $\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_5$  betrachten will, wofür der Umstand spricht, dass sie beim Zusammenbringen mit Basen sich zerlegt und damit ein Gemenge von chlorigsaurem und chlorsaurem Salze bildet.

V.

**Chlorimetrie.** Die heutzutage so häufige Anwendung des Chlors, der unterchlorigsauren Alkalien und besonders des Chlorkalks in der Technik, der Umstand, dass namentlich der Chlorgehalt des letztern, je nach der Sorgfalt, die auf seine Bereitung und Aufbewahrung verwandt wurde, so sehr wechselt, haben es zu einem großen Bedürfniss gemacht, eine Methode aufzufinden, wodurch jeder, auch der in chemischen Arbeiten nicht Geübte, dennoch im Stande ist, den Gehalt der verschiedenen Präparate an bleichendem Chlor leicht und mit Sicherheit zu bestimmen. Viele Chemiker haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt und eine Reihe verschiedener Prüfungsarten vorgeschlagen, die mehr oder minder dem Zwecke entsprechen. Die meisten aber bieten entweder für den Praktiker zu große Schwierigkeiten in der Ausführung dar, oder aber sie sind mit Fehlerquellen behaftet, die sich nicht beseitigen lassen und die eine große Unsicherheit in den Angaben herbeiführen. Nur der von Graham vorgeschlagene Prüfung fällt keiner dieser Uebelstände zur Last, sie ist leicht auszuführen und liefert zuverlässige, für die Technik hinreichend genaue Resultate. Bevor jedoch diese näher beschrieben wird, soll der anderen wichtigeren Verfahrensweisen Erwähnung geschehen, da sie zum Theil in Bezug auf das dabei

in Anwendung gebrachte Princip oder auch weil sie noch jetzt in Frankreich und an a. O. in Gebrauch sind, von Interesse erscheinen.

Descroizilles lehrte eine Auflösung des Indigs als chlorimetrisches Mittel anzuwenden, Watt bediente sich statt des Indigs einer Cochenilleabkochung; die Benutzung beider beruht auf der Eigenschaft des Chlors, diese Farbstoffe zu zerstören. Descroizilles bereitete die Indiglösung, indem er 1 Gewichtstheil Indig in 9 Thln. Schwefelsäure löste und 990 Thle. Wasser hinzufügte. Von dieser verdünnten Lösung füllte er eine kleine Menge in eine graduirte, mit einem Stöpsel verschließbare Glasröhre (Decolorimeter, Chlorimeter, Test-tube); das nöthige Mafs der Indiglösung ist durch einen Strich angedeutet und hier der Nullpunkt der Graduierung der Röhre angeschrieben; von hier aus ist die Röhre in gleiche Theile getheilt, die mit fortlaufenden Nummern in der Richtung nach dem offenen Ende zu bezeichnet sind. Man fügt nun von der zu prüfenden, chlorhaltigen Flüssigkeit oder von der Chlorkalklösung, deren Gehalt an festem Chlorkalk bekannt ist, vorsichtig so viel hinzu, dass beim Umschütteln die blaue Farbe durch Grün in Gelb übergeht. An den Graden in der Röhre liest man die Menge der chlorhaltigen Flüssigkeit ab, welche nöthig war, um diese Wirkung hervorzubringen. Je mehr man bedurfte, desto schwächer, je weniger verbraucht wurde, desto gröfser war der Chlorgehalt der Flüssigkeit. Man muss die Versuche wiederholen, weil es wichtig ist, nicht sogleich zuviel von der chlorhaltigen Flüssigkeit zuzusetzen, aber auch umgekehrt nicht zu wenig, um den Stöpsel nicht zu oft öffnen zu müssen. Wie man sieht, erhält man durch dieses Verfahren nur die relativen Chlormengen, welche in einer gleichen Menge Flüssigkeit enthalten sind, und wenn man gleiche Gewichte Chlorkalk in gleichen Wassermengen gelöst hat, auch den relativen Gehalt und relativen Nutzeffect jener.

1824 machte Gay-Lussac ein auf dasselbe Princip gegründetes Verfahren bekannt (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 14. S. 422.*), wornach man den absoluten Chlorgehalt erkennen konnte, und dies wurde sehr bald allgemein eingeführt. Er löste den besten, feinerriehnen Guatimala-Indig in seinem 9fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure durch Digestion bei 100° auf und verdünnte die Lösung mit so viel Wasser, dass 10 Raumtheile derselben von einem Raumtheil Chlorgas bei 0° Temp. und 0,76 M. Luftdruck gerade entfärbt wurden. Jeden einfachen Raumtheil, der also durch  $\frac{1}{10}$  Volumen Chlorgas entfärbt wird, nennt er einen Grad und theilt ihn in Zehntel. Setzt man nun von dieser Indigsolution so lange zu einem Mafs Chlorkalklösung hinzu, bis die Farbe nur in die blässgrünliche übergeht, so zeigen die verbrauchten Grade direct den Chlorgehalt an. Das Verfahren hierbei näher angegeben ist folgendes: man reibt 5 Gramme Chlorkalk mit Wasser zu einem möglichst zarten Brei an und verdünnt dann mit so viel Wasser, dass das Gemenge  $\frac{1}{2}$  Liter (= 500 Grammen destillirten Wassers oder einem Darmstädtschen Schoppen) beträgt. Hiervon giefst man einen Mafstheil in ein gewöhnliches, weisses Trinkglas und schwenkt die Flüssigkeit darin um, während man vorsichtig aus einem graduirten Probegläschen, welches 10 Mafstheile, jeden in 5 Thle. getheilt, enthält, die Indigsolution zutröpfelt. Sobald man sieht, dass die Flüssigkeit gelblich wird und etwas ins Grünliche zieht, hört man mit dem Zugiefsen auf und bemerkt sich das verbrauchte Vo-

lumen der Probeflüssigkeit. Man wiederholt nun den Versuch in der Art, dass man einen neuen Maßtheil der Chlorkalklösung auf einmal mit etwa einem Fünftel mehr Probeflüssigkeit versetzt, als man vorher verbraucht, und dann noch allmählig so viel Indigsolution zutröpfelt, bis die Flüssigkeit grünlich bleibt. Hat man hierzu mehr als  $\frac{2}{10}$  Grade gebraucht, so muss man den Versuch wiederholen, indem man sogleich die ganze vorher verbrauchte Menge der Indigsolution zu der abgemessenen Chlorkalklösung gießt. Hätte man z. B. auf diese Weise  $7,5^{\circ}$  der Probeflüssigkeit entfärben können, so würde dies zeigen, dass der absolute Chlorgehalt  $\frac{75}{100}$  der Flüssigkeit gewesen wäre; waren nun in einem Liter der Flüssigkeit 10 Gramme Chlorkalk gelöst, so enthielten diese also  $\frac{75}{100}$  Liter Chlor, ein Kilogramm Chlorkalk also 75 Liter Chlorgas.

Man erhält aber, wenn auch streng nach der Vorschrift verfahren wird, nach dieser Prüfungsmethode kein sehr genaues und zuverlässiges Resultat. Das schnelle Hineinschütten, die Eigenschaft der Indigsolution, auch durch Kalkwasser bis zu einem gewissen Grade entfärbt zu werden, sind schon Fehlerquellen, auch soll chlorsaure Kalk entfärbend wirken, und es zeigen sich Verschiedenheiten, wenn man die Indigsolution auf einmal oder allmählig zu der Chlorkalklösung gießt oder diese zu jener. — Der größte Mangel aber liegt in der Veränderlichkeit der Indigsolution, die bei dem Aufbewahren, selbst wenn sie ganz vor dem Lichte geschützt ist, allmählig an Indigblau abnimmt und dann natürlich vollkommen unbrauchbare Resultate liefert.

Penot schlug Schwefelbarium als chlorometrische Flüssigkeit vor. Enthält die Flüssigkeit freies Chlor, so bildet sich Chlorbarium und Schwefel wird abgeschieden, enthält sie chlorigsuren Kalk, so entsteht Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt; aus dem Schwefel oder dem schwefelsauren Baryt könnte somit der Chlorgehalt zweckmäßig bestimmt werden, da man leicht sehen kann, ob man keinen Ueberschuss von Schwefelbarium zugesetzt hat, wenn man ein mit essigsauerm Blei befeuchtetes Papier in die Flüssigkeit taucht, welches in diesem Falle augenblicklich schwarz werden müsste. Nach Gay-Lussac enthält 1 Kilogr. Chlorkalk 320,8 Gramme Chlor. Man muss sich daher, um mit den nach der Gay-Lussac'schen Methode erhaltenen, vergleichbare Resultate zu erzielen, eine Lösung von Schwefelbarium darstellen, von der 100 Grade 5 Gramme besten Chlorkalks völlig zersetzen. Dann entspricht jeder Grad 3,2 Grammen Chlor oder nahe einem Liter Chlorgas. Aber die Schwefelbariumlösung verändert sich ziemlich schnell an der Luft; man muss sie daher häufig auf ihren Gehalt prüfen. Sie muss durch eine Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd, welche auf 1 Liter 73,05 Gramme enthält, in der Art vollständig zersetzt werden, dass sich Schwefelzink und schwefelsaurer Baryt abscheiden und nichts in dem Wasser gelöst bleibt (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 40. S. 142., Erdm. Journ. Bd. 10. S. 489.*).

Zenneck und Henry und Plisson schlugen vor, den Chlorgehalt zu bestimmen, indem man das Stickstoffgas messe, welches Chlor durch Zersetzung von Ammoniak zu entwickeln im Stande sey; aber einerseits ist das Verfahren umständlich und schwierig auszuführen, andererseits ungenau, da für jedes Volumen Chlor nur  $\frac{1}{3}$  Vol. Stickgas ent-

steht, etwaige Fehler sich daher multipliciren (*Erdm. Journ. Bd. 10. S. 293*; ebendas *Bd. 12. S. 266.*; ebendas *Bd. 16. S. 221.*; ebendas *Bd. 13. S. 266.*; ferner: siehe diese und einige andere Prüfungsarten Art. Braunstein, Handwörterb. Bd. 1. S. 937.).

Marozeau schlägt vor, den Chlorgehalt zu bestimmen durch die Menge von Quecksilberchlorür (Calomel), welches dadurch in Chlorid (Sublimat) verwandelt werden kann. Man löst Quecksilber in Salpetersäure so lange, bis die Lösung kein Oxydsalz mehr enthält. Durch Zusatz von Kochsalz, wodurch das Oxydul vollständig als Chlorür gefällt wird, erfährt man den Inhalt der Lösung an Quecksilberoxydul. Ein bekanntes Mafs dieser Probelüssigkeit wird nun mit etwas überschüssiger Salzsäure vermischt und dann so viel der chlorhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, bis nach gutem Umrühren alles Chlorür in Chlorid verwandelt, aufgelöst ist. Da das Gewicht des gebildeten Chlorürs bekannt ist und da es gerade noch einmal so viel Chlor aufnimmt, um Chlorid zu werden, so berechnet sich daraus leicht, wenn man den Gehalt an Oxydul in der Flüssigkeit für ein bestimmtes Mafs ermittelt hat, wieviel die chlorhaltige Flüssigkeit Chlor enthält (*Erdm. Journ. Bd. 12. S. 54.*) (Balland über die Chlorprobe vermittelt Quecksilber. *Journ. de Pharm. 1838. S. 105.* und *Dingl. polyt. Journ. Bd. 68. S. 299.*). Houton-Labillardiere schlug Jodstärke vor, um den Chlorgehalt zu ermitteln (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 21. S. 263.*).

Im Jahre 1835 publicirte Gay-Lussac (*Annales de Chemie et de Phys. 1835. S. 225.* und *Dingl. polyt. Journ. Bd. 60. pag. 128.*) eine neue Abhandlung über die Chlorimetrie, worin er drei Verfahrensweisen beschreibt; die erste beruht auf der Eigenschaft des Chlors, die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, und dies ist die seither in Frankreich allgemein in Anwendung gebrachte. Die Verdünnung der Probelüssigkeit ist wie bei der Indigprobelüssigkeit in der Art bewerkstelligt, dass die entfärbende Kraft eines Volumens trocknen Chlorgases bei 0° Temperatur und mittlerem Luftdruck von 0,76 M. als Einheit betrachtet und diese in 100 Thle. getheilt wird, so dass also die Angaben dieses Chlorimeters denen des alten entsprechen. Nach gleichen Principien ist die Anfertigung von Probelüssigkeiten, welche Cyaneisenkalium oder Quecksilberoxydul als chlorimetrische Substanz enthalten an demselben Orte von Gay-Lussac beschrieben. Die Anwendung der Arseniklösung ist aber die sicherste, gebräuchlichste und somit auch die wichtigste geworden.

Auf einen Irrthum, der bei dieser Prüfungsmethode sich einschleichen kann, ist erst vor nicht langer Zeit aufmerksam gemacht worden (*L'Institut 1841. pag. 126.* und *Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XXXIX. S. 124.*). Wird nämlich die Chlorkalklösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt sich der unterchlorigsaurer Kalk,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , in chlorigsaurer,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ , und dieser zerstört bei Zusatz von Salzsäure augenblicklich die Indigtinctur, so dass also dieses Mittel zur Beurtheilung des Zeitpunktes, wo die arsenige Säure in Arsensäure übergegangen ist, seinen Werth verliert. Das salpetersaure Quecksilberoxydul verhält sich aber gleich gegen beide Oxydationsstufen des Chlors. Uebrigens findet die merkwürdige Verwandlung des unterchlorigsaurer Salzes in unterchlorsaurer nur im directen, aber keineswegs im

zerstreuten Sonnenlichte statt, sie ist also leicht zu vermeiden und verringert nicht die Anwendbarkeit der arsenigen Säure als chlorimetrisches Mittel, wenn man nur die zu prüfende Lösung gegen die directen Sonnenstrahlen schützt.

Um eine oder die andere dieser drei Prüfungsmethoden in Anwendung zu bringen, ist es vor allem erforderlich, sich eine Normallflüssigkeit, welche ihr gleiches Volumen Chlor (bei 0° Temperatur und 0,76 M. Luftdruck) enthält, zu bereiten. Dies geschieht am einfachsten auf folgende Weise: man füllt eine luftdicht verschließbare Flasche mit trockenem Chlorgas, verschließt sie und öffnet den Pfropf erst, wenn man sie, mit dem Halse nach unten gerichtet, in ein tiefes Gefäß mit Kalkmilch getaucht hat. Es dringt etwas Lauge in die Flasche, man verschließt sie wieder und schüttelt um, ohne jedoch den Hals aus der Flüssigkeit zu nehmen. Hierdurch wird ein Theil des Gases absorbirt; man öffnet wieder den Pfropf unter der Flüssigkeit, es tritt mehr derselben in die Flasche, und wiederholt die Operation so oft, bis alles Gas absorbirt ist. Ein Gehalt des Gases an atmosphärischer Luft ist ohne Nachtheil, denn nur das Chlor wird absorbirt und nur das Volumen, welches es einnahm, kann durch die Lauge ersetzt werden; ihr Chlorgehalt wird daher stets gleich ausfallen.

Die so erhaltene Chlorklösung würde den verlangten Gehalt von 100° haben, wenn das Gas bei 0° Temperatur und 0,76 Meter Luftdruck in die Flasche gebracht worden wäre; war aber Thermometer- und Barometerstand ein anderer, z. B. die Temperatur =  $t$  und der

Barometerstand =  $p$ , so wird ihr wirklicher Gehalt =  $100 \times \frac{p}{0,76}$   
 $\times \frac{267}{267 + t}$  seyn. Der Luftdruck sey z. B. = 0,75 und die Temperatur

16° C. gewesen, so ist der Gehalt der Lauge an Chlor nur  $100 \times \frac{0,75}{0,76}$   
 $\times \frac{267}{283} = 94,2^\circ$ . Will man nun mit dieser Chlorklösung die normale

Arseniklösung bereiten, so darf man diese nur so weit verdünnen, dass schon 94,2 Maßtheile derselben hinreichen, um 100 Maßtheile der chlorhaltigen Flüssigkeit zu zersetzen. Anstatt getrocknetes Chlorgas kann man auch mit Feuchtigkeit gesättigtes anwenden. In diesem Falle muss die der Temperatur  $t$  entsprechende Elasticität des Wasserdampfes mit in Rechnung gezogen werden; bezeichnen wir sie mit dem Buch-

staben  $f$ , so erhalten wir die Formel  $+ 100^\circ \times \frac{p-f}{0,76} \times \frac{267}{267+t}$ .

Eine andre Bereitungsmethode für die normale Chlorklösung besteht darin, Salzsäure mit so viel Mangansuperoxyd zu behandeln, dass dadurch ein Liter Chlorgas entsteht (s. Art. Braunstein Thl. I. S. 938) und das entwickelte Gas in ein Liter Kalkmilch zu leiten. Mit der auf die eine oder andre Weise dargestellten Chlorklösung bereitet man alsdann in der Art verdünnte Lösungen von arseniger Säure, Eisen- cyankalium oder Quecksilberoxydul, dass 100 Thle. derselben 100 Thle. der Chlorklösung zu zersetzen vermögen. Zu diesem Zweck löst man fein zerriebene arsenige Säure bis zur Sättigung in kochender Salzsäure, verdünnt sie alsdann nach der gleich zu beschreibenden Weise und färbt sie durch

einige Tropfen Indiglösung blau. Wird diese Säure nun von genau ermitteltem Gehalt an arseniger Säure mit Chlor oder unterchlorigsaurigen Salzen in Berührung gebracht, so scheinen diese vorzugsweise oxydirend auf die Säure zu wirken und ihren Einfluss auf den Indig erst dann zu äußern, wenn jene ganz in Arsensäure übergegangen ist. Hierin liegt ein sicheres Mittel, die Fortschritte der Wirkung des Chlors und den Augenblick, wo sie ihre Grenze erreicht hat, genau zu beobachten.

Es sollen nun kurz die von Gay-Lussac bei seinen Prüfungs-  
Fig. 6. methoden angewandten Apparate beschrieben werden, wodurch alsdann die genaue Angabe des Verfahrens selbst sehr erleichtert wird.



Fig. 6. ist eine Saugröhre, die bis zu dem Striche *a* 10 Kubikcentimeter oder 10 Gramm Wasser fassen kann. Man füllt sie durch Eintauchen oder Aufsaugen etwas über den Strich *a* und verschließt sie dann an dem obern Ende rasch mit dem Zeigefinger. Beim Lütten des Fingers wird etwas Flüssigkeit ausfließen und auf diese Weise lässt sie sich leicht genau bis *a* gefüllt erhalten. Die abgemessene Menge von 10 Cubikcentimeter Arseniklösung lässt man nun durch Wegnehmen des Fingers in ein reines Becherglas auslaufen und bringt die letzten Tropfen durch Hineinblasen aus der Röhre in das Glas.

Fig. 7. ist das Maß für die Chlorlösung; 100 Abtheilungen desselben enthalten 10 Cubikcentimeter, also dasselbe Volumen wie Fig. 6.,

Fig. 7. es muss ungefähr denselben Durchmesser wie diese Röhre haben und 180 bis 200 Abtheilungen enthalten, also ungefähr die doppelte Menge Flüssigkeit fassen wie die Saugröhre. Ferner bedarf man noch einer in Cubikcentimeter getheilten Saugröhre, einer ein Liter fassenden Flasche für die jedesmalige chlorhaltige Lösung und einer schwefelsauren Indiglösung. Die Bereitung der normalen Arseniklösung ist folgende. Da die Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure concentrirt ist, so nimmt man mit der in Cubikcentimeter getheilten Saugröhre 2 C. C. also  $\frac{1}{5}$  des Inhalts der Saugröhre Fig. 6. heraus, gießt sie in ein Becherglas und färbt sie durch einige Tropfen Indigsolution schwach blau.

Aus dem bis zum Nullpunkte mit der normalen Chlorlösung gefüllten Maßkännchen Fig. 7. gießt man nun so lange tropfenweise in die Arsenlösung, welche man durch Schwenken des Glases fortwährend in Bewegung erhält und mischt, bis die blaue Farbe zu verschwinden beginnt. Nun fügt man noch einen Tropfen Indiglösung hinzu und fährt mit dem Zusatz der Chlorlösung so lange fort, bis die blaue Färbung plötzlich verschwindet. Jetzt liest man ab, wie viel Grade der Chlorlösung man verbraucht hat. Es seyen z. B. 108° nöthig gewesen, da man aber nur  $\frac{1}{5}$  der Arseniklösung, nur 2 C. C. statt 10 C. C. verwandt hat, so ist ihre Stärke 5mal so groß, also = 540. Wäre die Probe ganz genau, so dürfte man die Säure nur mit 4,40mal ihrem Volumen Wasser verdünnen, um die normale Arsenlösung zu erhalten. Man wird aber besser thun, etwas weniger Wasser zuzufügen und die Probe zu wiederholen. Angenommen, man fände bei einer

neuen Probe, dass 102<sup>o</sup> der Chlorlösung nöthig waren, um jetzt die 10 C. C., den Inhalt der Saugröhre Fig. 6, der Arseniklösung zu zersetzen, so wird sich durch einfache Rechnung ergeben, dass wir diese in dem Verhältniss von 100 zu 102 verdünnen müssen, denn wir wünschen eine Lösung zu erhalten, von welcher 100 Thle. auch 100 der normalen Chlorlösung bedürfen; 10 C. C. der ersten sollen durch ein gleiches Volumen der letztern vollständig zerlegt werden. Also 102 Chlorlösung verhalten sich zu 100 Arsenlösung, wie 100 Chlorlösung zu der Menge Arsenlösung, welche mit so viel Wasser verdünnt werden muss, dass sie ebenfalls 100 Raumtheile einnimmt,  $102 : 100 = 100 : x$ ;  $\frac{10000}{102} = 98,04$ . Die Arsenlösung muss daher noch mit 1,96 Raumtheilen Wasser verdünnt werden.

Ist die Lösung der arsenigen Säure genau und richtig bereitet, so ist die Prüfung jeder Sorte von Chlorkalk oder Chlorlösung leicht zu bewerkstelligen. Man wiegt 10 Gramme Chlorkalk ab, reibt diesen mit Wasser in einem Mörser an und spült alles sorgfältig in das Gefäß, welches ein Liter Flüssigkeit fasst, füllt dies bis zu der bezeichneten Stelle und schüttelt gut um. Hiermit füllt man das Maßkännchen Fig. 7. bis zum Nullpunkte. In ein Becherglas bringt man so viel der Arsenlösung als die Saugröhre (Fig. 6.) bis zum Striche *a* fassen kann, 10 C. C., und färbt sie durch einige Tropfen Indiglösung blau. Indem man dies Glas beständig umschwenkt, gießt man langsam von der Chlorkalklösung hinzu, bis die blaue Farbe fast verschwindet, dann setzt man von Neuem einen Tropfen Indigsolution hinzu, tropft vorsichtig von der Chlorkalklösung hinein, bis die Färbung verschwindet, was nun ganz plötzlich geschieht, weshalb man sehr aufmerksam seyn muss, nicht zu schnell und zu viel auf einmal auszugießen, und liest nun die verbrauchte Menge von Graden der Chlorkalklösung an dem Maßkännchen ab. Die Angaben, welche man hierdurch über den Chlorgehalt des Chlorkalkes erhält, sind nicht direct, sondern sie stehen im umgekehrten Verhältniss zu der Anzahl von Maßtheilen der chlorhaltigen Lösung, welche man verbraucht. Würde die Arsenlösung nach und nach einem bestimmten, stets gleichbleibenden Masse der Chlorkalklösung zugesetzt, so würde man in der verbrauchten Arsenlösung directe Angaben über den Gehalt des Chlorkalkes an Chlor erhalten, aber es findet hier der Nachtheil statt, dass durch die Säure sogleich Chlor in großer Menge entbunden wird, welches, wenn noch nicht hinreichend arsenige Säure vorhanden ist, worauf es wirken kann, entweicht und irrigt, zu geringe Angaben veranlasst. — Gesetzt, man hätte 108<sup>o</sup> der Chlorkalklösung zur vollständigen Entfärbung bedurft, so wird sich der Chlorgehalt aus der Proportion ergeben  $108 : 100 = 100 : x$ ;  $= 92,6^o$ . Denn man bedurfte 108 Maßtheile chlorhaltiger Flüssigkeit, um 100 der Arsenlösung zu zerlegen, wie viel dieser werden durch 100 Maßtheile der ersteren zersetzt werden können?

Um die Rechnung zu ersparen, hat Gay-Lussac folgende Tabelle entworfen:

Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.								
10 <sup>o</sup>	1000	59 <sup>o</sup>	169	108 <sup>o</sup>	92,6	157 <sup>o</sup>	63,7	206 <sup>o</sup>	48,5
11	909	60	167	109	91,7	158	63,3	207	48,3
12	833	61	164	110	90,9	159	62,9	208	48,1
13	769	62	161	111	90,1	160	62,5	209	47,8
14	714	63	159	112	89,3	161	62,1	210	47,6
15	667	64	156	113	88,5	162	61,7	211	47,4
16	625	65	154	114	87,7	163	61,4	212	47,1
17	588	66	151	115	86,9	164	61,0	213	46,9
18	555	67	149	116	86,2	165	60,6	214	46,7
19	526	68	147	117	85,5	166	60,2	215	46,5
20	500	69	145	118	84,7	167	59,9	216	46,3
21	476	70	143	119	84,0	168	59,5	217	46,1
22	454	71	141	120	83,3	169	59,1	218	45,9
23	435	72	139	121	82,6	170	58,8	219	45,7
24	417	73	137	122	82,0	171	58,5	220	45,5
25	400	74	135	123	81,3	172	58,1	221	45,2
26	385	75	133	124	80,6	173	57,8	222	45,0
27	370	76	130	125	80,0	174	57,5	223	44,8
28	357	77	130	126	79,4	175	57,1	224	44,6
29	345	78	128	127	78,7	176	56,8	225	44,4
30	333	79	127	128	78,1	177	56,5	226	44,2
31	323	80	125	129	77,5	178	56,2	227	44,0
32	312	81	123	130	76,9	179	55,9	228	43,8
33	303	82	122	131	76,3	180	55,5	229	43,6
34	294	83	120	132	75,7	181	55,3	230	43,5
35	286	84	119	133	75,2	182	54,9	231	43,3
36	278	85	118	134	74,6	183	54,6	232	43,1
37	271	86	116	135	74,1	184	54,3	233	42,9
38	263	87	115	136	73,5	185	54,1	234	42,7
39	256	88	114	137	73,0	186	53,8	235	42,5
40	250	89	112	138	72,5	187	53,5	236	42,4
41	244	90	111	139	71,9	188	53,2	237	42,2
42	238	91	110	140	71,4	189	52,9	238	42,0
43	233	92	109	141	70,9	190	52,6	239	41,8
44	227	93	107	142	70,4	191	52,4	240	41,7
45	222	94	106	143	69,9	192	52,1	241	41,5
46	217	95	105	144	69,4	193	51,8	242	41,3
47	213	96	104	145	69,0	194	51,5	243	41,1
48	208	97	103	146	68,5	195	51,3	244	41,0
49	204	98	102	147	68,0	196	51,0	245	40,8
50	200	99	101	148	67,6	197	50,8	246	40,6
51	196	100	100	149	67,1	198	50,5	247	40,5
52	192	101	99	150	66,7	199	50,3	248	40,4
53	189	102	98	151	66,2	200	50,0	249	40,2
54	185	103	97,1	152	65,8	201	49,7	250	40,0
55	182	104	96,1	153	65,4	202	49,5		
56	179	105	95,2	154	64,9	203	49,3		
57	175	106	94,3	155	64,5	204	49,0		
58	172	107	93,4	156	64,1	205	48,8		

Folgende wenige Beispiele werden am besten erläutern, wie man sich in einzelnen Fällen dieser Probe zu bedienen hat und welche Resultate man dadurch erhält.

Man erinnere sich, dass man zur Ausmittlung der Stärke des Chlorkalks von demselben 10 Gramme nimmt, also den hundertsten Theil eines Kilogramms. Wenn man also die Stärke oder den Gehalt eines Chlorkalks z. B. zu 95° gefunden hat, so wird ein Kilogramm desselben 9500° enthalten.

Es ist ein Chlorkalk von 95° gegeben, und man will wissen, wie viele Kilogramme davon nöthig sind, um 150 Liter einer Auflösung von 15° zu erhalten.

Die Auflösung muss  $15^\circ \times 150 = 2250^\circ$  enthalten. Das erforderliche Quantum Chlorkalk ergibt sich in Kilogrammen aus der Proportion:

$$9500^\circ : 1 \text{ Kil.} = 2250^\circ : x = \frac{2250}{9500} = 0,237 \text{ Kil.}$$

Man braucht folglich nur 237 Gramm von diesem Chlorkalk aufzulösen.

Es sind 150 Liter Chlorkalkauflösung von 15° gegeben und sie sollen auf 40° gebracht werden.

Man hat in der Auflösung  $15^\circ \times 150 \text{ Liter} = 2250^\circ$ ;  
man will, dass sie enthalte  $40^\circ \times 150 = 6000^\circ$ ;  
was man zusetzen muss, ist also die Differenz  
dieser zwei Zahlen, oder . . . . . 3750°.

Wenn nun der anzuwendende Chlorkalk 95° stark ist, setzt man die Proportion an:

$$9500^\circ : \text{Kil.} = 3750^\circ : x \text{ Kil.} = 0,395 \text{ Kil.}$$

Wenn 150 Liter Chlorkalkauflösung von 235° gegeben sind, wie viel Wasser muss man zusetzen, um sie auf 80° zurückzubringen?

Wenn man das ganze Volum der Auflösung nach dem Zusatze des Wassers mit  $x$  bezeichnet, wird die Anzahl von Graden, oder  $80^\circ \times x$ , gleich seyn der gegebenen Anzahl von Graden, oder  $80^\circ \times x = 235^\circ \times 150 \text{ Lit.}$ ; daraus ergibt sich  $x = 440,6 \text{ Lit.}$  Man braucht also an Wasser nur die Differenz zwischen 440,6 und 150 Lit., nämlich 290,6 Lit. zuzusetzen.

Es sey der Gehalt einer sehr schwachen Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Anstatt ein ganzes Maß Arsenikauflösung zu nehmen, nimmt man davon nur  $\frac{1}{10}$  oder 1 Cubikcentimeter mit der Saugröhre. Man ermittelt den Gehalt wie gewöhnlich und dividirt das Resultat mit 10. Wenn man z. B. fand, dass 200 Abtheilungen Chlorür erforderlich sind, um  $\frac{1}{10}$  normaler Arseniklösung zu zerstören, so ist der Gehalt nach der Tabelle 50° und reducirt sich, mit 10 dividirt, auf 5°.

Es sey der Gehalt einer sehr starken Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Man kann denselben direct ausmitteln: wenn man z. B. findet, dass nur 20 Abtheilungen Chlorür nöthig sind, beträgt der Gehalt 500°; um

aber ein genaueres Resultat zu erhalten, nimmt man 5 Mafs Arsenikauf-  
lösung; man findet dann vielleicht den Gehalt gleich 99°, was mit 5  
multiplicirt, 495° giebt. Das letztere Resultat verdient in diesem Falle  
mehr Zutrauen, als das zuerst erhaltene.

Wie man die Chlorimetergrade in Volum- und Gewichts-  
theile von Chlor umsetzen kann.

Nach der angenommenen Graduierung entspricht 1 Grad dem hun-  
dertsten Theile eines Liters; folglich entsprechen 95° z. B. für 10 Gramm  
Chlorkalk 0,95 Liter. Für 100 Gramme macht dies 9,6 Lit. und für 1  
Kil. 95 Lit. Die Anzahl von Graden, welche der Gehalt angiebt, ent-  
spricht also für 1 Kil. Chlorkalk einer gleichen Anzahl von Litern trocken  
Chlorgases, bei 0° Wärme und 0,760 Met. Druck gemessen.

Ein Liter Chlorgas wiegt unter diesen Umständen 3,1689 Gr. Für  
1 Kil. Chlorkalk wiederholt sich also dieses Gewicht so oft, als der Ge-  
halt Grade angiebt. Wenn z. B. der Gehalt des Chlorürs 108° ist, wird  
1 Kil. desselben

$$3,1689 \text{ Gr.} \times 108 = 342,2 \text{ Gr. Chlor enthalten.}$$

Mit wenigen Worten lässt sich jetzt beschreiben, wie man zu dem-  
selben Zwecke sich einer Lösung von Cyaneisenkalium als chlorometri-  
scher Flüssigkeit bedienen kann.

Man bereitet sich eine Lösung von Blutlaugensalz in Wasser, welche  
man mit Salzsäure ansäuert und die im Stande ist, ihr gleiches Vo-  
lumen der normalen Chlorlösung zu zersetzen; man bedarf dazu unge-  
fähr 35 Gramm des Salzes auf 1 Liter Flüssigkeit. Auch dieser setzt  
man einen Tropfen Indigsolution zu, um an der Entfärbung die Sätti-  
gung beobachten zu können, misst davon 10 C. C. mit der Saugröhre  
ab und setzt nach und nach, wie oben genau beschrieben, die zu prü-  
fende Chlorkalklösung hinzu. Die obenstehende Tabelle giebt dann auch  
hier den Chlorgehalt zu erkennen.

Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlori-  
metrische Flüssigkeit ist der Zusatz von Indig nicht nöthig, da man den  
Sättigungspunkt an der vollständigen Lösung des durch Zusatz von Koch-  
salz erzeugten Chlorürs leicht erkennt.  $18\frac{1}{2}$  Gramm Quecksilber, in 200  
C. C. Salpetersäure von 22° Baumé in der Kälte gelöst und mit Wasser  
zu einem Liter Flüssigkeit verdünnt, liefert nahe die normale Verdün-  
nung. Man muss sie aber stets durch die normale Chlorlösung auf ihren Ge-  
halt untersuchen, weil sich leicht Oxydsalz gebildet haben kann, wo-  
durch ein gleiches Volumen weniger wirksam seyn würde, da das Oxyd-  
salz ohne Einwirkung ist. Zu diesem Zwecke versetzt man die Queck-  
silberoxydullösung mit Kochsalz, wodurch Chlorür gefällt wird, und setzt  
dann so viel der normalen Chlorflüssigkeit zu, bis alles gelöst ist, und  
verdünnt sie dann in dem Grade, dass 10 C. C. jener hinreichen, das  
aus 10 C. C. der letztern durch Kochsalz fällbare Chlorür in Chlorid zu  
verwandeln, aufzulösen. Mit dieser normalen Quecksilberlösung wird  
die Prüfung von chlorhaltigen Flüssigkeiten oder Chlorkalk gerade wie  
mit der normalen Arseniklösung vorgenommen und man erfährt eben  
so den Chlorgehalt aus den verbrauchten Mafstheilen der chlorhaltigen  
Flüssigkeit nach der obenstehenden Tabelle.

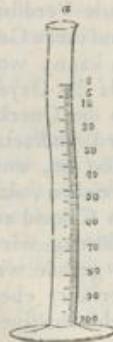
Alle diese Methoden sind nicht sehr einfach und die erlangten Re-  
sultate nur bei großer Sorgfalt so genau als die, welche man nach ei-

ner von Otto in seiner Bearbeitung von Graham's Lehrbuche folgendermaßen beschriebenen Verfahrensweise leicht und sicher erhält.

Diese Methode beruht auf dem Umstande, dass das bleichende Chlor des Chlorkalkes das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt. Hierzu sind auf je 39 Gewichtstheile Eisenvitriol 5 Theile Chlor erforderlich. Das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisenvitriol) zu den chlorimetrischen Versuchen bereitet man sich am besten auf folgende Weise. Man löst rostfreie eiserne Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen auf, filtrirt die noch etwas warme Lösung ab und versetzt dieselbe, so wie sie abläuft, mit Weingeist, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist der Eisenvitriol; man sammelt ihn auf einem Filter, süßt ihn mit Weingeist sorgfältig aus und breitet ihn dann zum Abtrocknen an der Luft auf Fließpapier aus. Wenn derselbe nicht mehr nach Weingeist riecht, bringt man ihn in gut zu verschließende Gefäße. Er muss ein trockenes krystallinisches Pulver von bläulich weißer Farbe darstellen und hält sich, wenn er diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefäßen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert. Man kann auch gut krystallisirten oxydfreien und außerdem reinen Eisenvitriol nehmen, ihn zu Pulver zerreiben, dies Pulver entweder zwischen Tuchlappen, oder zwischen Fließpapier kräftig pressen und dann in wohl zu verschließende Gläser bringen. Durch Auflösen von Eisenvitriol in Wasser und Fällen der Auflösung mit Weingeist erhält man kein so schönes Präparat, als durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure und Fällen dieser Lösung.

Zu dem chlorimetrischen Versuche werden 39 Gran Eisenvitriol (durch 5 Gran Chlor höher oxydirbar) in ungefähr 4 Loth Wasser geworfen, welche sich in einem Becherglase oder Cylinder befinden (ein gewöhnliches größeres Trinkglas kann deren Stelle vertreten), und durch Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöst. Die Auflösung wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Hierauf schüttet man 50 Gran des zu prüfenden Chlorkalks in einen Porzellan- oder Serpentinmörser, zerreibt dieselben aufs sorgfältigste mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser, gießt die milchige Flüssigkeit in eine hunderttheilige Glasröhre (Fig. 8), welche ungefähr 100 C. C.

Fig. 8.



fasst, spült den Mörser mit etwas Wasser nach, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass das Alkalimeter bis 0 angefüllt ist, und mischt den Inhalt durch einigemal wiederholtes Umkehren des Instruments, indem man die Oeffnung mit dem weichen Muskel des Daumens verschließt. Man gießt nun aus dem Alkalimeter von der Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu der Eisenvitriolauflösung, bis dieselbe vollständig in eine Eisenoxydauflösung verwandelt worden ist, und notirt sich dann die Anzahl der verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit. Die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wird sehr leicht mit Hilfe von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyankalium) ermittelt, welches mit Eisenoxydauflösung und nicht mit Eisenoxydlösung einen berlinerblauen Niederschlag hervorbringt. Man löst ein Körnchen dieses Salzes in ein wenig Wasser auf und besprengt einen Porzellanteller mit Tropfen dieser Auflösung. Nach je-

dem Eingießen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung und Umrühren mit dem Glasstabe taucht man diesen in einen auf dem Teller befindlichen Tropfen. So lange ein blauer Niederschlag in dem Tropfen entsteht, muss noch Chlorkalkflüssigkeit zugegeben werden; sobald aber anstatt des blauen Niederschlags eine braune Färbung oder Fällung erzeugt wird, ist die hinreichende Menge derselben verbraucht, d. h. ist das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd umgeändert. Je reicher der Chlorkalk an der bleichenden Chlorverbindung war, um desto weniger Grade sind aus dem Alkalimeter verbraucht worden, denn die Anzahl von Graden, welche 5 Gran Chlor enthalten, wird immer diese Umänderung bewerkstelligen. Nach jedem Eingießen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde. Wenn dieser Geruch nach dem Umrühren schnell wieder verschwindet, braucht man mit dem fernern Zugießen nicht sehr ängstlich zu seyn, man hat dann selbst noch nicht einmal nöthig, die angegebene Prüfung zu machen; sobald aber der Chlorgeruch langsam verschwindet, muss man vorsichtiger seyn und die Prüfung nicht unterlassen. Nur der Geübte kann mit Sicherheit bloß den Geruch als Anhaltspunkt benutzen. Bleibt nach dem letzten Eingießen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung, nach starkem Umrühren, noch ein schwacher Chlorgeruch, so ist die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd vollständig erfolgt, so hat man also die erforderliche Menge von Chlorkalkflüssigkeit verbraucht. Den Chlorgehalt des Chlorkalkes findet man nach beendeten Versuche durch eine einfache Rechnung. Man hat nämlich anzusetzen: die verbrauchten Grade ( $g$ ) der Chlorkalklösung zeigen 5 Gran Chlor an, wie viel zeigen 100 Grade (die ganze im Alkalimeter befindliche Menge) derselben an ( $g : 5 = 100 : x$ ), und man erhält so die Grane Chlor, welche in 50 Granen Chlorkalk (der zum Versuche angewendeten Menge) enthalten sind. Multiplicirt man diese mit 2, so erhält man den Procentgehalt. Sind z. B. zur Oxydation der 39 Gran Eisenvitriol verbraucht worden 36 Grade der Chlorkalkflüssigkeit, so hat man  $36 : 5 = 100 : x$ ;  $x = 13,89$ . Es sind also in 50 Gran Chlorkalk 13,89 Gran Chlor enthalten, in 100 Gran daher  $13,89 \times 2 = 27,78$  Gran, oder der Chlorkalk enthält 27,78 Proc. bleichendes Chlor. Die Rechnung kann noch vereinfacht werden; man hat nämlich, um den Procentgehalt zu erfahren, nur die Zahl 1000 durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren; in unserm Falle also  $\frac{1000}{36} = 27,78$ .

Sind, um noch ein Beispiel zu geben, bei dem Versuche 80 Grade der Chlorflüssigkeit verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk 12,5 Procent Chlor; nämlich  $\frac{1000}{80} = 12,5$ .

Um die Rechnung ganz ersparen zu können, ist folgende Tabelle entworfen worden:

## Tabelle,

welche die Procente an bleichendem Chlor im Chlorkalk aus der verbrauchten Anzahl der Grade der Chlorkalkflüssigkeit angiebt, wenn zur Probe 39 Gran Eisenvitriol und 50 Gran Chlorkalk genommen worden sind.

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.
33	30,3	53	48,8	73	13,7
34	29,4	54	48,5	74	13,5
35	28,6	55	48,2	75	13,3
36	28,0	56	47,8	76	13,1
37	27,0	57	47,5	77	13,0
38	26,3	58	47,2	78	12,8
39	25,6	59	47,0	79	12,7
40	25,0	60	46,7	80	12,5
41	24,4	61	46,4	81	12,3
42	24,0	62	46,1	82	12,2
43	23,3	63	45,9	83	12,0
44	22,7	64	45,6	84	11,9
45	22,2	65	45,4	85	11,7
46	21,7	66	45,1	86	11,6
47	21,3	67	44,9	87	11,5
48	20,8	68	44,7	88	11,3
49	20,4	69	44,5	89	11,2
50	20,0	70	44,3	90	11,1
51	19,6	71	44,0	95	10,5
52	19,2	72	43,9	100	10,0

Bei sehr gutem Chlorkalk kann man die Menge des Eisenvitriols verdoppeln, um eine grössere Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit zu verbrauchen, wodurch der unvermeidliche Versuchsfehler kleiner wird; man muss dann aber bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 setzen, oder man muss die aus der Tabelle gefundenen Procente verdoppeln. Von Chlorkalk, welcher weniger als 10 Procente Chlor enthält, muss man 100 Gran zum Versuche anwenden, und die aus der Tabelle gefundenen Procente halbiren. Hat man z. B. bei Anwendung von 100 Gran Chlorkalk 83 Grade der Chlorkalkflüssigkeit verbraucht, so enthält der Chlorkalk  $\frac{12,0}{2} = 6$  Proc. bleichendes Chlor.

Versuche haben gezeigt, dass ungeachtet des Ansäuerns der Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure (das man aber auch unterlassen kann) während der kurzen Zeit, welche die Probe erfordert, der etwaige Gehalt des Chlorkalkes an chlorsaurem Kalke nicht bemerkbar oxydierend auf den Eisenvitriol wirkt. Als 50 Gran eines Chlorkalkes erst für sich und dann mit chlorsaurem Kali gemengt geprüft wurden, ergab sich der Chlorgehalt in beiden Fällen gleich groß, aber die nach Beendigung des Versuches im zweiten Falle erhaltene Eisenoxydauflösung entwickelte

beim Erwärmen so viel Chlor (aus dem chloresäuren Salze), dass durch dasselbe noch eine beträchtliche Menge Eisenvitriol höher oxydirt werden könnte.

Damit bei den chlorimetrischen Versuchen der Zeitpunkt, bei welchem die Umänderung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd erfolgt ist, durch das rothe Blutlaugensalz mit Leichtigkeit und Sicherheit gefunden werden kann, ist es nothwendig, dass dies Salz vollkommen frei ist von dem gelben Blutlaugensalze (Ferrocyankalium). Ist letzteres Salz in geringer Menge dabei, so kommt nie die oben erwähnte braune Färbung zum Vorschein, sondern es erscheint, wenn die Oxydation vollständig ist, eine grünliche und bläulich grüne Färbung, welche den Geübten zwar nicht leicht stört, welche den Ungeübten aber leicht irre führen kann. Das rothe Blutlaugensalz ist rein, wenn seine Lösung in einer Eisenoxydlösung keine Spur einer blauen Färbung hervorbringt.

Runge macht den Vorschlag, das durch den Chlorgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit oxydirbare Eisen nach der von Fuchs angegebenen Methode, die auf dem Verhalten des Kupfers zu Eisenoxyd beruht, zu bestimmen. Diese Prüfungsweise ist sehr genau und leicht auszuführen, ganz besonders eignet sie sich, wenn man viele Proben gleichzeitig zu machen hat. Eine abgewogene Menge Chlorkalk wird mit Wasser übergossen und Eisenoxydlösung oder einfach Chloreisen und Salzsäure, beide im Ueberschuss zugesetzt. Es entwickelt sich kein Chlor, sondern es bildet sich eine dem Chlorgehalt entsprechende Menge Eisenoxyd. Man bringt nun ein gewogenes, blankes Kupferblech hinein und kocht so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine gelblich grüne übergegangen ist, dann nimmt man das Kupfer heraus, wäscht es ab, wiegt wieder und berechnet nach dem Gewichtsverlust den Chlorgehalt, 100 Gewichtstheile Kupfer entsprechen 55,31 Thln. Chlor. Der Versuch wird am besten in einem Kolben oder einer Retorte mit langem Halse vorgenommen; nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf dem Sandbade ist die Reaction längstens beendigt. (*Pogg. Ann.* 1839 *Bd.* 47. *S.* 617.) V.

Chlorindatmit. — (Von *ἀρούς* Duft.) Zersetzungsproduct des Indigos durch Chlor. Von Erdmann entdeckt. Formel:  $C_{12}H_6Cl_6O_2$ .

Es wird erhalten, wenn man in mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau einen Strom von Chlorgas leitet, indem man die Temperatur möglichst niedrig hält, und die so behandelte Masse der Destillation unterwirft. Mit der wässrigen Flüssigkeit geht ein festes flüchtiges Product über, das sich im Hals der Retorte und in der Vorlage in weissen Schuppen oder Nadeln anlegt. Erwärmt man diesen Körper, welcher ein Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure ist, mit reinem oder kohlenurem Kali in einer Retorte, so geht unter Entwicklung von Kohlensäure das Chlorindatmit in geringer Menge mit den Wasserdämpfen über. Es ist weiss, schmilzt in der Wärme zu einem farblosen Oele und verflüchtigt sich leicht im Dampfe von siedendem Wasser; es besitzt einen Geruch nach Fenchel oder Körbel (*Scandix cerefolium* L.). In kaltem Wasser ist es wenig, besser in heissem löslich, Alkohol löst es in der Kälte; von dem Chlorindopten, dem es in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich ist, unterscheidet es sich dadurch, dass es weder mit Wasser befeuchtet, noch in Alkohol gelöst, sauer reagirt. Von erwärmter Salpetersäure wird es zersetzt.

**Chlorindin.** Von Erdmann entdeckt.

Formel des Chlorindins  $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$

» des Bichloridins  $C_{16}H_8N_2Cl_4O_2$

Das Chlorindin entsteht, wenn man Chlorisatyd bis zu  $220^\circ$  erhitzt, wobei es in Wasser, Chlorisatin und Chlorindin zerlegt wird. Um es rein zu erhalten, wird das bei der Destillation des Chlorisatyd in der Vorlage sich sammelnde Gemenge von Chlorisatin und Chlorindin mit Alkohol so lange gekocht, bis sich die letzten Portionen nicht mehr färben. Das Chlorisatin wird hierdurch aufgelöst und das Chlorindin bleibt als ein schmutzig violettes Pulver zurück, das in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich, in Kalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Das Chlorindin bildet sich auch bei der Darstellung der Chlorisatydsäure (s. d. Art.). Dem Chlorisatyd entsprechend verhält sich das Bichlorisatyd, nur liegt die Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, etwas niedriger. Das Bichlorindin ist dem Chlorindin ganz ähnlich. *St.*

**Chlorindopten.** — Das Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure, welches Erdmann bei der Darstellung der letzteren Körper erhielt, nannte er Chlorindopten. Aus der Analyse desselben berechnete er die Formel  $C_8H_4Cl_4O$ . Als einen Beweis, dass es in der That ein Gemenge von Chlorindatmit und Chlorindoptensäure sey, sah Erdmann sein Verhalten gegen doppelt-kohlensaures Kali, womit es sich beim Digeriren in beide trennt, an. *St.*

**Chlorindopten, gechlortes s. Chlorindoptensäure, gechlorte.**

**Chlorindoptensäure (Chlorophenissäure).** Von Erdmann entdeckt. Formel der wasserfreien Säure  $C_{12}H_4Cl_6O$   
» des Hydrats  $C_{12}H_4Cl_6O + H_2O$

Wird aus dem, bei dem Art. Chlorindatmit erwähnten, Gemenge von Chlorindoptensäure und Chlorindatmit das letztere, unter Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Kali durch Destillation abgeschieden, so bleibt in der Retorte chlorindoptensaures Kali, das beim Erkalten zu einem Brei von feinen farblosen Krystallnadeln erstarrt, zurück; die abfiltrirte Mutterlauge enthält fast nichts davon aufgelöst. Hat das anhängende, überschüssige Kali sich durch Liegen an der Luft mit Kohlensäure gesättigt, so löst man die Krystalle in siedendem Alkohol. Beim Erkalten erhält man das chlorindoptensaure Kali in haarförmigen Krystallen. Aus der Auflösung dieses Salzes schlagen Säuren die Chlorindoptensäure in Gestalt von weißen Flocken, die einen widerlichen Geruch besitzen, nieder. Laurent bewies ihre Identität mit der Chlorophenissäure.

Die Chlorophenissäure stellte Laurent aus dem destillirten Theeröl, wie es im Handel vorkommt, dar. Es wird mehrere Male destillirt und dasjenige bei Seite gesetzt, welches einen Siedepunkt von  $170^\circ$  bis  $190^\circ$  besitzt. Die letzten Portionen enthalten viel Naphtalin, wovon man das Oel durch Filtration und wiederholte Destillation trennt. In dieses Oel leitet man einen Strom von Chlorgas und destillirt es nach ein bis zwei Tagen ab; in der Retorte bleibt viel Kohle. In das überdestillirte Oel leitet man sogleich Chlorgas, bis es zu einer krystallinischen teigigen Masse gerinnt. Man bringt diese auf Fließpapier, welches das anhängende Oel hinwegnimmt, presst die Krystalle aus und reinigt sie durch Auflösen in verdünntem wässrigem Ammoniak in der Hitze, aus

dem beim Erkalten chlorophenissaures Ammoniak krystallisirt und dessen wässrige Lösung man durch Salzsäure zersetzt. Durch Sublimation erhält man sie in Krystallen. Sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; schmilzt bei 40°. Bei 205° siedet sie und destillirt ohne Veränderung über. Das chlorindoptensaure Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen voluminösen citronengelben, in kaltem Wasser unlöslichen, in siedendem wenig löslichen Niederschlag, mit essigsauerm Bleioxyd eine weisse, mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine dunkel purpurrothe Fällung. *Sl.*

**Chlorindoptensäure, gechlorte (Chlorophenusäure).** Von Erdmann entdeckt.

Formel der wasserfreien Säure nach Laurent  $C_{12} Cl_{10} O$   
 » des Hydrats  $C_{12} Cl_{10} O + H_2 O$   
 » des Silbersalzes  $C_{12} Cl_{10} O + AgO$

Beim Behandeln einer heifs gesättigten weingeistigen Lösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin mit Chlorgas erhält man eine ölige Schicht, welche Chloranil in Krystallen eingemengt enthält. Nach dem Waschen mit Wasser löst Alkohol diese ölige Substanz unter Zurücklassung des Chloranils auf. Die weingeistige Lösung des öligen Körpers der Destillation unterworfen, hinterlässt in der Retorte eine braune harzige Masse, die noch etwas Chloranil enthält. Man destillirt so weit ab, bis die braune Masse dickflüssig zu werden anfängt und behandelt sie nach dem Erkalten mit Alkohol, der das Chloranil zurücklässt. Die von dem Chloranil getrennte Flüssigkeit wird von neuem der Destillation unterworfen. Aus dem harzigen Rückstand entwickelt sich häufig ein flüchtiges krystallinisches Product, das sich bisweilen in langen Nadeln im Hals der Retorte anlegt. Die über der öligen Schicht stehende saure Flüssigkeit hinterlässt bei der Destillation eine harzige Masse, welche ein gleiches Verhalten zeigt und mit obiger identisch zu seyn scheint; man kann sie daher beide vereinigen, um das flüchtige Product daraus zu erhalten. Letzteres geht häufig als eine dicke Flüssigkeit in die Vorlage über, aus welcher an der Luft weisse Nadeln effloresciren, die denen im Hals der Retorte abgesetzten ähnlich sind. Erdmann nannte diesen Körper gechlortes Chlorindopten. Wird das ganze Destillat in einer Retorte mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich auf und mit dem Wasser geht eine flüchtige feste Substanz über. Beim Erkalten erhält man in der Retorte prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, die man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Kalilauge, worin sie in der Kälte schwer löslich sind, reinigt. Diese Krystalle sind das Kalisalz der gechlorten Chlorindoptensäure. Aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser fällt Salzsäure die Säure in Gestalt von weissen Flocken, die sich mit den Dämpfen von siedendem Wasser verflüchtigen und in Nadeln sublimiren. In ihren Eigenschaften ist sie der Chlorindoptensäure sehr ähnlich.

Laurent bediente sich zur Reinigung der gechlorten Chlorindoptensäure des sehr verdünnten Ammoniaks, worin er die aus dem unreinen Kalisalz erhaltene Säure in der Siedhitze löste. Es setzt sich eine ölige braune Substanz ab, und aus der filtrirten Flüssigkeit schiefen beim Erkalten Krystalle, welche das Ammoniaksalz dieser Säure sind, an, die man durch Salzsäure zersetzt. Aus der Mutterlauge erhält man später Nadeln von chlorindoptensaurem Ammoniak. *Sl.*

Chlorisatin (Laurent's Chlorisatinase). Von Erdmann  
entdeckt. Formel des Chlorisatins  $C_{16}H_8N_2Cl_2O_4$   
" des Bichlorisatins  $C_{16}H_6N_2Cl_4O_4$

Durch Sättigen einer Auflösung des durch Einwirkung von Chromsäure oder Salpetersäure auf Indigo erhaltenen Isatins mit Chlor entsteht Chlorisatin und Bichlorisatin, indem das Isatin in ersterm Falle 2 Aeq., in letzterm Falle 4 Aeq. Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl Aequivalente des Chlors austauscht. Auch bei der Darstellung des Chlorindoptens erhält man als Hauptproduct ein Gemenge dieser beiden Körper. Wird nämlich in mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Indigblau bei niederer Temperatur Chlorgas geleitet, so färbt es sich rostgelb oder orangefarben; beim Erwärmen backt der Brei harzähnlich zusammen. Es entwickelt sich hierbei kein gasförmiges Product, und die dabei gebildete Salzsäure bleibt in der Flüssigkeit, welche sich gelbroth färbt, gelöst. Wird die mit Chlor behandelte Masse der Destillation unterworfen, so geht mit dem Chlorindopten eine wässrige Flüssigkeit über, welche einen Geruch nach Ameisensäure besitzt, der jedoch nicht von der Gegenwart dieser Säure herrührt. Kocht man, nachdem der größte Theil des Chlorindoptens übergegangen ist, den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, so erhält man beim Erkalten Krystalle von einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin, welche vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Ihre Auflösung in kochendem Alkohol setzt beim Erkalten Krystalle von Chlorisatin ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Die Mutterlauge enthält das Bichlorisatin, welches man erhält, wenn man den Alkohol mit Unterbrechungen abdestillirt, die jedesmal beim Erkalten sich bildenden Krystalle, welche noch Chlorisatin eingemengt enthalten, entfernt, wo dann zuletzt chlorisatinfreies Bichlorisatin krystallisirt. Es wird in schwachem Alkohol umkrystallisirt.

Das Chlorisatin krystallisirt in orangegelben, durchsichtigen, vierseitigen Prismen oder glänzenden Blättchen. Es ist geruchlos und besitzt einen bitteren Geschmack. Sein Staub reizt zum Niesen; über  $160^\circ$  erhitzt, sublimirt es unter theilweiser Zersetzung in orangegelben durchsichtigen Nadeln. Es löst sich kaum in kaltem, in 200 Thln. siedendem Wasser; Alkohol löst es mit tief orangegelber Farbe, 100 Thle. Alkohol von 0,830 specif. Gew. bei  $14^\circ$  lösen 0,455 Chlorisatin. Seine Auflösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in concentrirter Schwefelsäure ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich, von Wasser wird es scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Von verdünnter Salpetersäure wird es wenig gelöst, von concentrirter wird es beim Erwärmen zersetzt. In wässrigem Ammoniak und Schwefelkalium löst es sich beim Erhitzen; aus seiner Auflösung in letzterm erhält man durch Filtriren der Lösung, Oxydiren des überschüssigen Schwefelkaliums an der Luft, Abdampfen und Behandeln mit Alkohol eine Lösung von chlorisatinsauerm Kali, worin kein Schwefel enthalten ist. Silbersalze bringen in einer Auflösung von Chlorisatin keinen Niederschlag von Chlorsilber hervor.

Das Bichlorisatin (Laurent's Chlorisatinèse) ist dem Chlorisatin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich; es unterscheidet sich von ihm durch seine größere Löslichkeit in Alkohol und Wasser; 100 Thle. Alkohol von 0,830 bei  $14^\circ$  lösen 3,40 Thle. Bichlorisatin. Aus seiner Lö-

sung in Alkohol krystallisirt es in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen.

Ueber das Verhalten des Chlorisatins und Bichlorisatins zu Kali s. Chlorisatinsäure und Bichlorisatinsäure. Sl.

**Chlorisatinsäure.** Von Erdmann entdeckt.

Formel der Chlorisatinsäure  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_5$

„ der Bichlorisatinsäure  $C_{16} H_8 N_2 Cl_4 O_5$

Wird Chlorisatin in Aetzkali gelöst, so nimmt es eine tiefrothe, fast schwarze Farbe an, die jedoch allmählig, beim Erhitzen schnell blassgelb wird. Es entwickelt sich hierbei kein Ammoniak. Aus dieser Auflösung setzen sich beim Erkalten perlmutterglänzende Krystalle von chlorisatinsaurem Kali ab. Um es zu reinigen, wird es zwischen Papier ausgepresst, und nachdem sich das anhängende freie Kali mit Kohlensäure aus der Luft gesättigt, aus siedendem Alkohol durch Erkalten umkrystallisirt. Die Chlorisatinsäure kann nicht isolirt werden; durch Salzsäure aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden, zerfällt sie in Chlorisatin und Wasser. Sie verhält sich hierin wie die Isatinsäure und dieses Verhalten gewährt das sicherste Mittel, das Chlorisatin in reinem Zustande darzustellen.

Die Bichlorisatinsäure entsteht durch Auflösen des Bichlorisatins in erwärmter Kalilauge. Hierbei finden dieselben Erscheinungen, wie bei Bildung des chlorisatinsauren Kalis statt. Die Auflösung giebt beim Erkalten oder Abdampfen glänzende gelbe Krystallschuppen von bichlorisatinsaurem Kali, die man durch Umkrystallisiren in starkem Alkohol reinigt. Aus der concentrirten Auflösung dieses Salzes schlagen Mineralsäuren die Bichlorisatinsäure als ein gelbes Pulver, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist, nieder. Obwohl die Bichlorisatinsäure beständiger ist, als die Chlorisatinsäure, so lässt sie sich doch schwierig in reinem Zustande darstellen, indem sie schon beim Trocknen im luftleeren Raum bei niedriger Temperatur, in Bichlorisatin und Wasser zerfällt. Die blassgelbe wässrige concentrirte Lösung dieser Säure auf  $60^\circ$  erhitzt, färbt sich rothgelb, trübt sich und setzt Bichlorisatin ab. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt sich die aufgelöste Säure allmählig in Bichlorisatin und Wasser.

**Chlorisatinsaures Kali.** Zusammensetzung  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_5 + KO$ . Es kann aus unreinem Chlorisatin, dem noch Harz und Bichlorisatin anhängt, gewonnen werden, indem das bichlorisatinsaure Kali schwieriger krystallisirt und das Harz mit Kali verbunden in der Mutterlauge zurückbleibt. Das chlorisatinsaure Kali bildet durchsichtige, blassgelbe, glänzende Schuppen oder flache vierseitige Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol, vorzüglich in starkem. Das Salz besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Mit Silbersalzen giebt es einen blassgelben Niederschlag von chlorisatinsaurem Silberoxyd, der in siedendem Wasser löslich ist. Mit einer Auflösung von Chlorbarium in der Wärme vermischt, erhält man beim Erkalten zarte Nadeln von blassgelber Farbe oder tief goldgelbe glänzende Blätter, welche das entsprechende Barytsalz darstellen. Diese zwei Arten von Krystallen unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt; das gelbe Salz enthält 1 At. das dunkelgelbe 3 At. Krystallwasser, welche bei  $160^\circ$  entweichen.

**Bichlorisatinsaures Kali.** Formel  $C_{16} H_8 N_2 Cl_4 O_5 + KO$ . Es bildet, nachdem es mehre Male aus Alkohol umkrystallisirt worden ist,

blassgelbe, glänzende Blättchen und Nadeln, die sich im Wasser mit strohgelber Farbe lösen. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, besser in siedendem, vorzüglich wässrigen. Das aus Wasser krystallisirte enthält 2 At. aus Alkohol 1 At. Krystallwasser.

Chlorisatinsaures Bleioxyd.  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_5 + PbO$ .  
Das wasserhaltige ist  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_5 + 2 aq$ . Man erhält es, wenn man zu der Auflösung von chlorisatinsauerm Kali essigsäures oder salpetersäures Bleioxyd setzt; es entsteht ein glänzend gelber, gallertartiger Niederschlag, der sich nach einigen Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit in ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver verwandelt, welches das wasserhaltige Salz ist. In siedendem Wasser löst es sich auf, und setzt sich beim Erkalten wieder in scharlachrothen Körnern ab. Bei  $160^\circ$  verliert es die 2 At. Krystallwasser und nimmt eine schmutzig ziegelrothe Farbe an. Sl.

Chlorisatyd (Laurent's Chlorisathydase). Von Erdmann entdeckt.

Formel des Chlorisatyds . . . . .  $C_{15} H_{10} N_2 Cl_2 O_4$   
" des Bichlorisatyds (Laurent's Chlorisathydase)  $C_{16} H_{10} N_2 Cl_4 O_4$

Leitet man durch eine Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so wird die Lösung entfärbt; es bildet sich ein weißer Absatz, der bei Anwendung von Chlorisatin ein Gemenge von Chlorisatyd und Schwefel, bei Anwendung von Bichlorisatin ein Gemenge von Bichlorisatyd und Schwefel ist; letztern entfernt man durch Schwefelkohlenstoff. Zur Darstellung dieser Verbindungen bedient man sich jedoch besser des frisch bereiteten Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums, in welchem sich das Chlorisatin und Bichlorisatin mit Leichtigkeit auflösen. Die Auflösung setzt beim Stehenlassen, schneller beim Erwärmen, einen weißen, bisweilen gelblich gefärbten Niederschlag ab, den man durch schnelles Waschen mit luftfreiem Wasser frei von Schwefel erhält. Das Chlorisatyd erhält man so als ein weißes, wenig krystallinisches Pulver, das in Wasser wenig, in siedendem Alkohol löslich ist. In Ammoniak löst es sich beim Erwärmen mit rother Farbe, beim Erkalten setzt sich ein rothes Pulver ab. Beim Erhitzen bis zu  $220^\circ$  wird es zersetzt in Wasser, Chlorisatin und Chlorindin. In erwärmter Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe auf; aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten chlorisatinsaures Kali; die Mutterlauge enthält chlorisatydsäures Kali.

Die Eigenschaften und das Verhalten des Bichlorisatyds stimmen mit denen des Chlorisatyds überein. Beim Erhitzen desselben erhält man Bichlorindin; mit Kali behandelt, bichlorisatydsäures Kali. Sl.

Chlorisatydsäure (Chlorhydrindinssäure von Laurent). Von Erdmann entdeckt.

Formel der Chlorisatydsäure  $C_{32} H_{25} N_4 Cl_3 O_7$   
" der Bichlorisatydsäure (Chlorhydrindinssäure)  $C_{32} H_{22} N_4 Cl_3 O_7$

Wenn man Chlorisatyd in erwärmter Kalilauge auflöst, so krystallisirt beim Erkalten aus der Auflösung chlorisatinsaures Kali. Aus der Mutterlauge schlägt Salzsäure die Chlorisatydsäure mit gelber Farbe nieder. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht; aus der filtrirten Abkochung erhält man beim Erkalten die reine Säure. Der zurückbleibende bräunlich-violette Körper ist Chlorindin. Die Chlorisatydsäure

löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol; Kali löst sie mit gelber Farbe, das gebildete Salz hat nur geringe Neigung zu krystallisiren. Mit essigsauerm Bleioxyd, schwefelsauerm Kupferoxyd und Chlorbarium giebt es gelbe Niederschläge.

Die Bichlorisatydsäure entsteht durch Auflösen von Bichlorisatyd in Alkalien. Seine Auflösung in warmer Kalilauge setzt beim Erkalten glänzende, gelbe Schüppchen von bichlorisatydsauerm Kali ab, aus dessen Auflösung Säuren die Bichlorisatydsäure mit gelblich weißer Farbe fällen. *Sl.*

**Chlorit**, ein glimmerähnliches Mineral, dessen Krystalle dem 6gliedrigen System angehören, und einen vollkommen blättrigen Bruch, parallel der Endfläche besitzen. Die herrschende Farbe ist dunkelgrün, spec. Gew. = 2,65 — 2,85. Dünne Blättchen sind biegsam. Er gehört zu den am meisten verbreiteten Fossilien; macht theils eine eigene Gebirgsart, den Chloritschiefer, theils den Begleiter von Erzen, besonders Eisenerzen, aus, während er eben so auf Gängen mit Quarz, Feldspath, Axinit u. s. w. zusammen vorkommt.

In chemischer Hinsicht zerfällt er in zwei Arten:

- a) Chlorit =  $3(\text{MgO}, \text{FeO}) \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2(\text{MgO} \cdot 2\text{aq})$   
 b) Ripidolith =  $3(\text{MgO}, \text{FeO}) \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2(\text{MgO} \cdot \text{aq})$   
*R.*

**Chloritoid (Chloritpath)**, ein Mineral in derben, blättrigen, dunkelgrünen Massen von 3,55 spec. Gew., welches am Ural vorkommt, und dessen Zusammensetzung durch  $3(\text{FeO}, \text{MgO}) \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 9\text{aq}$  ausgedrückt wird. *R.*

Chloritschiefer s. Chlorit.

**Chlorkohlenoxyd. (Phosgene).** Von John Davy entdeckt und Phosgenas genannt, weil diese Verbindung nur im unmittelbaren Sonnenlicht gebildet wird.

Formel:  $\text{CO}, \text{Cl}_2$ .

Zusammensetzung:

1 At. Kohlenoxyd . . .	= 175,85	. . . 28,43
2 At. Chlor . . . . .	= 442,65	. . . 71,57
<hr/>		
1 At. Chlorkohlenoxyd . .	= 618,50	100,00

Dem Volumen nach besteht es aus:

1 Vol. Kohlenoxyd . . .	= 0,97269
1 Vol. Chlor . . . . .	= 2,44033
<hr/>	
1 Vol. Chlorkohlenoxyd .	= 3,41302.

Man erhält das Chlorkohlenoxyd, wenn gleiche Masse Chlorgas und Kohlenoxydgas in vollkommen trockenem Zustande in einem Glaskolben gemengt und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt werden. Indem beide Gase sich mit einander verbinden, ziehen sie sich auf die Hälfte ihres vorherigen Umfangs zusammen. Es ist zweckmäßig, das Kohlenoxydgas in einem kleinen Ueberschuss hinzuzufügen, indem dadurch der Charakter der neuen Verbindung nicht geändert wird.

Das Chlorkohlenoxyd ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, saurem, stechem Geruch, der dem des Chlors nicht ähnlich ist und Augen, Nase und Lufröhre stark reizt. Alkohol nimmt davon sein 12faches Volumen auf, zersetzt es nicht und erhält dessen eigenthüm-

lichen Geruch und Geschmack; von Wasser wird es sogleich unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure zersetzt. Das Chlorkohlenoxydgas verbrennt weder mit Wasserstoffgas, noch mit Sauerstoffgas; mit beiden zugleich vermischt, lässt es sich durch den elektrischen Funken entzünden, indem Kohlensäure- und Chlorwasserstoffgas entstehen. Metalle, selbst die von schwacher Verwandtschaft, wie Antimon, zersetzen das Chlorkohlenoxyd, indem Chlormetalle und Kohlenoxydgas entstehen. Eben so verhält sich das Gas in Berührung mit Arsen. Metalloxyde veranlassen unter gleichen Umständen die Entstehung von Chlormetallen und Kohlensäure, deren Volumen gleich dem des zersetzten Gases ist. Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxydes gegen Ammoniak s. Chlorkohlenoxyd-Ammoniak.

In Beziehung auf die Constitution des Chlorkohlenoxydes hat Berzelius (s. dess. Lehrb. Bd. 8. S. 337) die Meinung ausgesprochen, dass es als eine Verbindung eines Kohlenoxydes mit dem entsprechenden Chlorid des Kohlenstoffs anzusehen sey. Durch Verdopplung der oben gegebenen Formel erhält er  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , welches der Ausdruck für die Constitution des Gases ist, das er daher kohlen-saures Kohlen-superchlorid nennt.

Chlorkohlenoxydäther, *Éther chlorocarbonique*, (Chlorkohlensäureäther D.; kohlen-saures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd. B.)

Entdeckt und analysirt von Dumas.

Formel:  $\text{COCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$

Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.
6 At. Kohlenstoff	.. 455,11	.. 33,46	.. 34,2
10 » Wasserstoff	.. 62,50	.. 4,60	.. 5,0
2 » Chlor	.. 442,65	.. 32,54	.. 30,7
4 » Sauerstoff	.. 400,00	.. 29,40	.. 30,1
<hr/>			
1 At. Chlorkohlenäther	1360,26	100,00	100,0

In Gasform besteht es aus:

1 Vol. kohlen-saurem Aethyloxyd = . . . 4,105

1 » Chlorkohlenoxyd = . . . 3,413

1 Vol. Chlorkohlenoxydäther = . . .  $\frac{7,518}{2} = 3,759$ .

Das gefundene spec. Gew. eines Volumens Dampf ist = 3,823.

Dieser Aether entsteht, wenn man Chlorkohlenoxydgas durch absoluten Alkohol absorbiren lässt, was leicht und unter Wärmeentwicklung geschieht. Nach beendigter Absorption hat sich der Alkohol in zwei Schichten getheilt. Die obere ist eine stark saure, wasserhaltige Flüssigkeit, die untere ist die neugebildete Verbindung, welche durch Destillation über Chlorcalcium und Bleioxyd von Wasser und Salzsäure befreit wird.

Der Chlorkohlenoxydäther ist farblos, dünnflüssig, in der Entfernung angenehm, in der Nähe erstickend riechend und die Augen zum Thränen reizend. Er ist völlig neutral und röthet nicht Lackmus. Sein spec. Gew. ist 1,139 bei 15°, und sein Siedpunkt ist 94° bei 773<sup>mm</sup> Druck. Er ist entzündbar und verbrennt, unter Geruch nach Salzsäure, mit

grüner Flamme. Von Wasser wird der Aether nicht gelöst, von warmem Wasser jedoch theilweise zersetzt, indem dies sauer wird. Von Schwefelsäure wird er aufgelöst, beim Erwärmen tritt zuerst Entwicklung von Salzsäure, dann Schwärzung und Entwicklung eines brennbaren Gases ein. Von kaustischem Ammoniak wird der Aether mit Heftigkeit und Erwärmung aufgelöst. Es entsteht dabei neben Salmiak eine neue Verbindung, die grose, regelmässige Krystalle bildet und von Dumas Urethan (s. d.) genannt worden ist. Das Urethan enthält kein Chlor und kann als eine Verbindung des unverändert gebliebenen Kohlensäureäthers mit Carbamid ( $C_4H_{10}O, CO_2 + (O, N_2H_4)$ ) betrachtet werden. (Vergl. Chlorkohlenoxyd-Ammoniak.)

Dumas nennt den beschriebenen Aether Chlorkohlensäureäther, von einer andern Ansicht seiner Constitution ausgehend, wonach er eine Verbindung von hypothetischer Chlorkohlensäure (s. d.) mit Aether ist, so dass alsdann seine Formel  $= C_2O_3Cl_2 + C_4H_8, H_2O$  seyn würde.

Chlorkohlenoxyd-Ammoniak. Wenn 1 Vol. Chlorkohlenoxydgas mit Ammoniak vermischt wird, so entsteht, indem 4 Vol. des letztern condensirt werden, eine weisse salzartige Verbindung, die sich unverändert sublimiren lässt, durch Wasser oder die Feuchtigkeit der Luft jedoch in kohlensaures Ammoniak und Salmiak zerlegt wird. Man betrachtete diesen Körper als eine basische Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit Ammoniak. Nach Regnault (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1838. Oct. p. 180) hat das beim Vermischen beider Gase erhaltene Product jedoch eine andere Zusammensetzung. Er liess dasselbe, nach der Darstellung, längere Zeit in Ammoniakgas und dann im Vacuo über Schwefelsäure stehen. Es war nicht zerfließlich, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wurde durch Silberlösung sogleich und vollständig zersetzt und die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit gab, mit verdünnten Säuren versetzt, keine Entwicklung von Kohlensäure, was der Fall seyn müsste, wenn das Product eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit Ammoniak gewesen wäre, die sich beim Auflösen mit Wasser in kohlensaures Ammoniak und Salmiak zersetzt hätte. Regnault hält daher jenen Körper für ein Gemeng von Salmiak mit einer eigenthümlichen Substanz, dem Carbamid (s. d.). Dessen Zusammensetzung ist  $= CO + N_2H_4$ , d. h. es ist kohlensaures Ammoniak minus 1 At. Wasser. Indem es nach einiger Zeit Wasser aufnimmt, geht es in kohlensaures Ammoniak über. Die Existenz des mit dem Harnstoff isomeren Carbamids kann auch im Zersetzungsproduct des Chlorkohlenoxydäthers, in dem Urethan, angenommen werden.

Chlorkohlenoxyd-chlorunterschweifelige Säure. Formel:  $CCl_2SO_2$ . Beim Einwirken von ungefähr 16 Thln. Königswasser auf 1 Thl. Schwefelkohlenstoff, oder von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff, wird dieser nach einigen Wochen in eine weisse krystallinische, camphorartige Masse verwandelt, die einen unangenehmen, chlorschwefelartigen Geruch und einen brennend säuerlichen Geschmack besitzt. Dieselbe röthet feuchtes Lakmuspapier, schmilzt in der Wärme, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, sublimirt und destillirt unverändert. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, beim Erwärmen damit aber theilweise zersetzt in Salzsäure, schweflige Säure und Kohlen-

säure. Die Verbindung ist löslich in Aether, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff. In der alkoholischen Lösung entsteht durch Silbersalz erst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Von derselben Lösung wird Zink unter Entwicklung eines stinkenden Gases aufgelöst. Durch Kali wird die Verbindung aufgelöst und zersetzt, indem schwelligsaures und kohlensaures Kali und Chlorkalium entstehen. Glühendes Eisen zerlegt dieselbe; es entsteht Chloreisen und Schwefeleisen, während ein Gemeng von Kohlensäure mit Kohlenoxyd entweicht. Berzelius, der mit Marcet diesen Körper entdeckte und untersuchte, hält ihn für eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit einer entsprechenden Schwefelverbindung, die man chlor-unterschwefelige Säure nennen könnte. Sein Atom wird dann ausgedrückt durch die Formel:  $\text{COCl}_2 + \text{SOCl}_2$ . s.

Chlorkohlenoxyd - Methyloxyd (*Oxichlorocarbonate d'oxide de Méthylène*; chlorkohlensaures Methyloxyd. D. und P.). Entdeckt von Dumas und Peligot. Formel:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CCl}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ . Entsteht beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxyd mit Methyloxydhydrat. Die Bildung und Darstellung geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die der entsprechenden Aethylverbindung (s. Chlorkohlenoxydäther). Farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer und flüchtiger als Wasser, von durchdringendem Geruch entzündlich und mit grüner Flamme brennend. Dieser Körper, der die Bestandtheile von 1 At. kohlensaurem Methyloxyd und 1 At. Chlorkohlenoxyd enthält, ist nach der Ansicht von Dumas eine Verbindung von Chlorkohlensäure mit Aether ( $\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Bei Berührung desselben mit Ammoniak scheint eine ganz ähnliche Verbindung unter denselben Zersetzungserscheinungen gebildet zu werden, wie bei dem Zusammenbringen von Chlorkohlenoxydäther mit Ammoniak. Dumas und Peligot überzeugten sich, dass hierbei Salmiak und eine zerfließliche, krystallisirbare Substanz entsteht, welche sie Urethylan (s. d.) nannten. Vergl. Urethan und *Ann. d. Pharm. Bd. 15. S. 47.* s.

Chlorkohlensäure. Formel:  $\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ . Das Product der Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlenoxydgas, den Chlorkohlenoxydäther ( $= \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ ) hält Dumas für eine Verbindung von Aether mit einer eigenthümlichen Säure, der Chlorkohlensäure. Ihrer Zusammensetzung nach gleicht die Säure einem Doppelatom Kohlensäure, darin 1 At. Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt ist. Die Chlorkohlensäure ist jedoch weder in isolirtem Zustande, noch in einer andern Verbindung bekannt und ihre Existenz daher eine rein hypothetische. s.

Chlorkohlenstoff. Die beiden Elemente verbinden sich nicht direct mit einander, sondern nur bei der Einwirkung von Chlorgas auf gewisse Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, wodurch als letzte Producte der Reaction Salzsäure und Chlorkohlenstoffverbindungen erhalten werden, in denen der Wasserstoffgehalt des Kohlenwasserstoffs durch gleiche Aequivalente von Chlor ersetzt wurde.

Die Verbindung mit der größten Menge von Chlor wird Kohlenstoffsuperchlorid genannt und ist der Kohlensäure proportional zusammengesetzt. Formel: (Regnault)  $\text{CCl}_4$ .

## Zusammensetzung:

		In 100 Thln.
1 At. Kohlenstoff	= 75,85 . . .	7,89
4 » Chlor	= 885,30 . . .	92,11
<hr/>		
1 At. Kohlenstoffsperchlorid	= 961,15 . . .	100,00
1 Vol. Kohlenstoffgas	= 0,8428	
4 » Chlorgas	= 9,7620	
<hr/>		
1 Vol. Kohlenstoffsperchlorid	= $\frac{10,6048}{2}$	= 5,3024

Es wird erhalten durch Zersetzung des Formylsperchlorids durch Chlor. Die Einwirkung muss lange dauern und durch die Wärme unterstützt werden. Man gießt das Formylsperchlorid in eine tubulirte Retorte, die mit einer Vorlage verbunden ist, leitet durch den Tubulus einen Strom von trockenem Chlorgas, während man das Formylsperchlorid in Dämpfen übertreibt und das Destillat von Neuem so oft wieder in die Retorte zurückgießt, als man noch Salzsäurebildung beobachtet. Hierauf wird das Destillat mit Quecksilber bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs geschüttelt und rectificirt. Es besitzt einen camphorartigen Geruch, ist flüchtig, farblos, von 1,599 spec. Gew., siedet bei  $+78^{\circ}$ , ist destillirbar, durch glühende Röhren getrieben zersetzt es sich in Chlor und niedrigere Chlorverbindungen des Kohlenstoffs. Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat der weingeistigen Lösung zugesetzt verändern es nicht.

Kohlenstoffsperchlorür. Formel:  $C_2Cl_6$  (Faraday, Regnault).

## Zusammensetzung:

2 At. Kohlenstoff	= 151,70 . . .	10,25
6 » Chlor	= 1328,00 . . .	89,75
<hr/>		
1 At. Kohlenstoffsperchlorür	= 1479,70	100,00
1 Vol. Kohlenstoffgas	= 0,8428	
3 » Chlorgas	= 7,3215	
<hr/>		
1 Vol. Kohlenstoffsperchlorür	= 8,1632	

Wird erhalten, wenn ein langsamer Strom von Chlorgas durch Chloräther entweder im Sonnenlichte oder in der Siedhitze (J. L.) geleitet wird, so lange noch Salzsäure entsteht. Nach dem Erkalten setzt sich das Kohlenstoffsperchlorür in Krystallen ab. Man spült es mit Wasser ab, löst es in Alkohol auf, gießt diese Lösung in Wasser, welches ganz wenig Kali enthält, wodurch es aus der Flüssigkeit gefällt wird, süßt den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn durch Pressen zwischen Löschpapier. Dieser Körper ist leicht zerreiblich, farblos, fast geschmacklos, von camphorartigem Geruch, von 2,000 spec. Gew., schmilzt bei  $160^{\circ}$ , siedet bei  $180^{\circ}$ , die Dämpfe verdichten sich zu durchsichtigen Nadeln; er ist sehr schwer verbrennlich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus er in großen, klaren, farblosen, geraden rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen, häufig dendritisch gruppirt, krystallisirt erhalten wird. Auch löst er sich in fetten und flüchtigen Oelen. Ueber glühende Metalle geleitet, wird er zersetzt; es bilden

sich Chlormetalle und Kohle scheidet sich ab. Ueber glühende Metall-  
oxyde geleitet, entstehen Chlormetalle, Kohlensäure und reducirtes Me-  
tall. Von den wasserfreien alkalischen Erden werden die Dämpfe unter  
Feuererscheinung verschluckt und es bildet sich ein Gemenge von  
Chlormetall, kohlensaurer Erde und Kohle. Das Kohlenstoffsüberchlor-  
ür, wohl auch anderthalb Chlorkohlenstoff genannt, ist der Oxalsäure  
proportional zusammengesetzt.

Kohlenstoffchlorid. Formel:  $C_3Cl_3$  (Faraday, Reg-  
nault).

## Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff =	303,41 . . .	14,62
8 » Chlor =	1770,60 . . .	85,38
	<hr/>	
	2074,01	100,00
1 Vol. Kohlenstoffgas =	0,8428	
2 » Chlorgas =	4,8810	
	<hr/>	
	5,7238	

Wird nach Faraday erhalten, wenn Kohlenstoffsüberchlorür in  
Dampfform durch eine mit Glasstücken angefüllte glühende Röhre ge-  
leitet und in einer kaltgehaltenen Vorlage condensirt wird. Durch mehr-  
malige Destillation wird es von Chlor und von Kohlenstoffsüberchlorür  
befreit. Nach Regnault bereitet man es am besten, wenn man die  
alkoholische Lösung von Kohlenstoffsüberchlorür in eine alkoholische  
Lösung von Kaliumsulfhydrat tropft, es entwickelt sich Schwefelwasser-  
stoff, während Chlorkalium niederfällt. Aus der alkoholischen Flüssig-  
keit wird das Kohlenstoffchlorid durch Wasser gefällt. Es ist eine farb-  
lose Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, camphorartigem Ge-  
ruch, hat ein spec. Gew. von 1,6192, kocht bei  $122^\circ$ , ist sehr schwer  
verbrennlich, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und  
Oelen. Im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, absorhirt es dieses und  
bildet wieder Kohlenstoffsüberchlorür.

Kohlenstoffchlorür, Kohlenstoffsubchlorid. Formel:  
 $C_2Cl_2$  (Faraday, Regnault).

## Zusammensetzung:

2 At. Kohlenstoff =	151,70 . . .	25,51
2 » Chlor =	442,65 . . .	74,49
	<hr/>	
	594,35	100,00

Wurde einmal zufällig von Julin bei der Destillation von Scheide-  
wasser erhalten und von Faraday und Philipps untersucht. Reg-  
nault lehrte seine Darstellung. Wird nämlich das Superchlorür mehre  
Male durch eine hellrothglühende Röhre geleitet, so condensirt sich  
an den kälteren Stellen ein in Nadeln krystallisirter Körper, den man  
in Aether löst, diesen verdunstet und den Rückstand umsublimirt. Diese  
Verbindung ist flüchtig, leicht schmelzbar, farblos, schwer zu ver-  
brennen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

V.

Chlorkohlenwasserstoff. Von den außerordentlich zahl-  
reichen, aus den Händen der Chemiker hervorgegangenen Verbindun-  
gen des Chlors mit Kohlenstoff und Wasserstoff war die des kohle-  
reichern Kohlenwasserstoffgases mit Chlor eine der zuerst bekannten

und wurde deshalb vorzugsweise Chlorkohlenwasserstoff genannt. Diese Verbindung, welche aus  $C_4H_8Cl_2$  besteht, hat durch die verschiedenen über ihre Constitution herrschenden Ansichten die verschiedensten Benennungen erhalten, wie: Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker, Chloräther, Chlorätherin, Elaylchlorür, chlorwasserstoffsäures Chloreters, chlorwasserstoffsäures Chloraldehyden und Acetylchlorür — Chlorwasserstoff =  $C_4H_8Cl_2 + Cl_2H_2$ , welche letztere jetzt als der wahre Ausdruck ihrer Zusammensetzung angesehen wird. (S. Oel des ölbildenden Gases.) S.

**Chlorkorkäther.** Formel:  $C_8H_{12}O_3 + C_4H_8Cl_2O$ ? Bei der Behandlung des Korkäthers mit Chlor in der Kälte erhielt Laurent eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung und Eigenschaften noch genauere Bestimmung erfordern. Wäre die stattfindende Einwirkung des Chlors analog der von Malaguti bei anderen Aetherarten beobachteten, so wäre die wahrscheinlichste Formel des Chlorkorkäthers =  $C_8H_{12}O_3 + C_4H_8OCl_2$ . (S. *Ann. d. Pharm.* Bd. 28. S. 260.) S.

**Chlormenthen.** Product der Einwirkung des Phosphorchlorids auf amerikanisches, festes Pfeffermünzöl. Seine wahrscheinliche Zusammensetzung ist nach Walter =  $C_{20}H_{30} + Cl_2H_2$ . S. Menthen, chlorwasserstoffsäures und *Ann. d. Pharm.* Bd. 32. S. 292. S.

**Chlormetalle** nennt man die den Oxydationsstufen entsprechenden Verbindungen der Metalle mit Chlor. Wenn nur eine Verbindung des Metalls mit Chlor bekannt ist, so pflegt man die Namen beider zusammenzusetzen und zwar so, dass man das negative Element voranstellt, z. B. Chlornatrium, Chlorcalcium. Existiren aber mehre Verbindungen der Metalle mit dem Chlor, so heißt die, welche dem Oxydul entspricht, Chlorür, diejenige aber, welche dem Oxyd analog zusammengesetzt ist, Chlorid. In der Regel existiren alle den Oxydationsstufen der Metalle entsprechenden Chlorverbindungen und man bezeichnet hier wie dort bisweilen den Gehalt des negativen Elements näher, indem man sesqui oder bi oder einfach, anderthalb, doppelt vorsetzt, z. B. Einfach- oder Doppelt-Chlorquecksilber, Einfach- oder Anderthalb-Chloreisen. Die den Superoxyden der Metalle proportionalen Verbindungen sind meistens noch weit weniger beständig als diese und sie zersetzen sich so leicht, dass kaum ihre Existenz bei einigen nachgewiesen ist. Dagegen sind die den Säuren entsprechenden Verbindungen meist sehr beständig und sie werden Superchlorüre und Superchloride, auch Perchloride genannt.

Die meisten Metalle verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Chlor, wenn sie in das trockne Gas gebracht werden, einige sogar mit heftiger Feuererscheinung. Am leichtesten werden übrigens meist die Chlorverbindungen erhalten durch Auflösen des Metalloxyds in Chlorwasserstoffsäure, wo sich Wasser und Chlormetall bildet. Früher hielt man jedes wasserhaltige oder in Wasser gelöste Chlormetall für eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Metalloxyd und es lässt sich dagegen natürlich kein directer Beweis beibringen, da die hierzu nöthigen Elemente vorhanden sind und es immer unmöglich seyn wird, ihre Gruppierung anschaulich zu machen. Dessen ungeachtet ist es sehr unwahrscheinlich, dass bei der Auflösung stets Wasser zersetzt, bei dem Abdampfen stets von neuem gebildet werde, weshalb denn auch

die meisten Chemiker diese Ansicht verlassen haben und die Chlormetalle, welche löslich sind, auch als solche in den Lösungen enthalten betrachten. Mit Ausnahme des Chlorsilbers, Chlorbleis, Quecksilberchlorürs und Kupferchlorürs sind alle in Wasser auflöslich. Einige andere, wie das Antimonsuperchlorid, Wismuthchlorür, die durch Wasser zersetzt werden, sind in Salzsäure, welche die Bildung von basischen Salzen verhindert, löslich. Die zu verschiedenen Gruppen Graham's gehörenden Chlormetalle verbinden sich oft mit einander zu Doppelchloriden, namentlich die Chloride der Kaliomgruppe mit denen der Magnesiagruppe, z. B. Ammoniumchlorür mit Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Zinnchlorid, auch Chlorkalium und Natrium mit den Chloriden von Gold und Platin.

Berzelius betrachtet diese Verbindungen gerade wie Doppelsalze, Bonsdorff betrachtet die alkalischen Chlorüre als Basen, die höheren Chloride der genannten Metalle als Säuren; hiernach sind die erwähnten Verbindungen Salze und er nennt sie daher chlorgold-, chlorplatin-saures Chlorkalium. Die Chloride und Oxyde derselben Metalle verbinden sich häufig, meist zu unlöslichen Körpern. Man nennt sie Oxychloride oder basische Chlorverbindungen; welches letztere seinen Ursprung in der frühern Ansicht hat, wo man sich die Salzsäure mit mehreren Atomen Oxyd verbunden dachte.

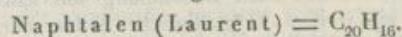
In ihren physikalischen Eigenschaften sind die einzelnen Chlormetalle sehr verschieden von einander, theils sind sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und dabei sehr flüchtig, früher Metallöle genannt, z. B. das Superchlorid von Antimon, theils sind sie fest, aber doch leicht schmelzbar, wie das Superchlorür von Antimon, das Chlorzink; solche führten bei den früheren Chemikern den Namen von Metall-Butter, die schwer schmelzbaren wurden Hornmetalle genannt, z. B. Chlor-Silber und -Blei. Meist sind die Chlormetalle, wenn sie durch die Hitze nicht zersetzt werden, flüchtiger als die in ihnen enthaltenen Metalle, z. B. Chloreisen. Einige zersetzen sich leicht in der Hitze, Platinchlorid, Goldchlorid selbst bei Luftausschluss, andere nur bei Luftzutritt, da sie größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, wie Chlormangan, andere gar nicht, wie Chlorsilber, die Chlorverbindungen der Alkalimetalle. Diejenigen, welche für sich durch die Hitze nicht zersetzt werden, werden auch nicht durch Glühen mit Kohle zerlegt, tritt aber noch Wasserdampf hinzu, so bildet sich Kohlensäure, oder Kohlenoxyd, Salzsäure und Metall, dies ist der Fall bei Chlorblei und Chlorsilber; auch werden diese eben so wenig wie Chlorkalium durch Glühen weder mit verglaster Borsäure oder Phosphorsäure, noch durch Kieselsäure zerlegt, wenn alle Feuchtigkeit abgehalten wird. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung in der Eigenschaft der genannten Materien, sich zwar mit Metalloxyd vereinigen zu können, aber weder mit Chlor, noch mit dem Metall. Wird wasserfreie Schwefelsäure über glühendes Chlorkalium geleitet, so oxydirt sich das Metall auf Kosten eines Theils der Säure und verbindet sich mit dem andern Theile, es entweicht aber zugleich ein Gasgemenge von gleichen Theilen Chlor und schwefliger Säure. Auch Salpetersäure entwickelt aus mehreren Chlormetallen das Chlor.

Chlormesityl. Oelartiges Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton. S. Mesitylchlorid. S.

Chlormethyl s. Methylchlorür.

**Chlormethylas.** Formel:  $C_2H_2Cl_2?$  (Laurent). Zersetzungsproduct des durch Einwirkung von Chlor auf essigsäures Methyl-oxyd erhaltenen Chloryls (s. d.) mittelst Kali. Es sinkt, ohne sich zu lösen, in Wasser unter, ist löslich in Aether und Alkohol, wird durch Kali und Destillation nicht verändert. Wenn diese Verbindung wirklich die angegebene Zusammensetzung hat, was jedoch Zweifeln unterliegt, so ließe sie sich auch als Formylchlorür  $= C_2H_2 + Cl_2$  betrachten. (S. *Ann. d. Pharm.* Bd. 22 S. 297.) S.

**Chlornaphtalas (Chlornaphtalase).** In seiner Untersuchung über die Einwirkung des Chlors und Broms auf Naphtalin (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. 59. p. 196.) stellte Laurent aus dem Naphtalinchlorür ( $C_{20}H_{16}Cl_2$ ) und Naphtalinchlorid ( $C_{20}H_{16}Cl_4$ ) eine Anzahl von Verbindungen dar, die sich dadurch auszeichnen, dass in denselben der Wasserstoff des Naphtalins successiv ausgeschieden und ersetzt ist durch Aequivalente von Chlor. Zur Bezeichnung derselben ändert Laurent den Vokal *a* der Endsilbe der wasserstoffreichsten dieser Verbindungen, die er Chlornaphtalas nennt, in *e*, *i*, *o* in dem Maasse, als 2 At. Wasserstoff aus derselben geschieden und durch 2 At. Chlor ersetzt werden. Berzelius schlägt für diese und ähnliche abgeleitete Producte eine andere Benennungsmethode vor, indem er die Namen aus griechischen Zahlwörtern zusammensetzt. Das erste Zahlwort bezeichnet immer die Kohlenstoffatome, das zweite die Wasserstoffatome. Beide zusammen erhalten die Endung *yl*, um anzudeuten, dass sie ein zusammengesetztes Radical vorstellen. Jene Körper können sich mit Salzsäure verbinden und bilden folgende Reihe:



- 1) Chlornaphtalas .  $= C_{20}H_{14}Cl_2 =$  Ikodekateserylchlorür  $=$   
 $C_{20}H_{14} + Cl_2,$   
 chlorwasserstoffsäures  $= C_{20}H_{14}Cl_2 + Cl_2H_2;$
- 2) Chlornaphtales .  $= C_{20}H_{12}Cl_4 =$  Dekahexylchlorür  $= 2$   
 $(C_{10}H_6 + Cl_2),$   
 chlorwasserstoffsäures  $= C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_4H_4;$
- 3) Chlornaphtalis .  $= C_{20}H_{10}Cl_6 =$  Dekapentylchlorid  $= 2$   
 $(C_{10}H_5) + Cl_6;$
- 4) Chlornaphtalos .  $= C_{20}H_8Cl_8 =$  Dekatetrylchlorid  $= 2 (C_{10}H_4$   
 $+ Cl_4),$   
 chlorwasserstoffsäures  $= C_{20}H_8Cl_8 + Cl_4H_4.$

Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser sonst nicht besonders merkwürdigen Verbindungen siehe die einzelnen Artikel und Naphtalin, Verhalten zu Chlor und Brom. J. L.

**Chlornaphtalase, salzsäures.** (Naphtalinchlorür, Berz.) Formel:  $C_{20}H_{16}Cl_4 = C_{20}H_{14}Cl_2 + Cl_2H_2.$  — Erstes Product der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin. Es ist in reinem Zustande eine öartige, gelbliche Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, mischbar mit Aether und Alkohol. Durch Destillation für sich oder über Kalihydrat trennen sich davon die Elemente von 1 Aeq. Salzsäure und man erhält das Chlornaphtalas,  $C_{20}H_{14}Cl_2,$  von öartiger Beschaffenheit, farblos, flüchtig und destillirbar. J. L.

**Chlornaphtalese,**  $C_{20}H_{12}Cl_4.$  Zersetzungsproduct des salzsäuren Chlornaphtales durch höhere Temperatur oder durch Kali (Lau-

rent). — Krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen, schmalen, rhombischen Prismen, ist geschmacklos, geruchlos, leicht in Aether und Alkohol löslich und daraus krystallisirbar, schmilzt und erstarrt bei 44°, destillirt ohne Zersetzung. Erleidet durch Säuren und Alkalien keine Veränderung. Verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor, in der Kälte, in Perchlornaphtalese.

Parachlornaphtalese. — Dieser Körper, welcher die nämliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie das Chlornaphtalese besitzt, krystallisirt in spitzen, kleinen Lamellen und erstarrt bei 18 — 20°. Durch Chlor verwandeln sich beide Körper in Chlornaphtalose. Ein dritter, ölarziger Körper, von derselben Zusammensetzung entsteht bei Destillation des salzsauren Chlornaphtalese.

Perchlornaphtalese. Das mit Chlor in der Kälte gesättigte Chlornaphtalese hinterlässt diesen Körper nach Behandlung mit Aether; in warmem Aether gelöst, krystallisirt es daraus in kleinen, sehr glänzenden, ausgebildeten, schiefen rhombischen Prismen. Die Krystalle sind geruch- und geschmacklos, in kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in Aether; sie schmelzen und erstarren bei 141° C. Durch weitere Einwirkung von Chlor in der Wärme verwandelt sich dieser Körper in Chlornaphtalose; dasselbe Product erhält man durch Einwirkung von Kalihydrat.

J. L.

Chlornaphtalese, salzsaures. — Formel:  $C_{20}H_{16}Cl_8$   
 $= C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_4H_4$  (Laurent). — Bildet sich bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur, neben salzsaurem Chlornaphtalase, und bleibt nach Behandlung mit kaltem Aether rein zurück. Es stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar, nicht in Wasser, wenig in heißem Alkohol, in 30 Thln. siedendem Aether löslich und daraus in farblosen, rhomboidalen Tafeln krystallisirbar; schmilzt bei 160°, wird durch den Einfluss einer höhern Temperatur in Chlornaphtalese und Salzsäure zersetzt; eine ähnliche Zersetzung erfolgt bei Destillation mit Kalihydrat oder beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wobei sich Parachlornaphtalese bildet. Beim Kochen mit Salpetersäure erhält man damit Phtalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Product, das sich zum Theil in Salpetersäure gelöst, theils in Gestalt schwerer Oeltropfen in die Vorlage giebt. Durch Rectification des Destillats für sich geht dieser Körper zuerst über; durch Waschen mit etwas Kalilauge und neue Destillation erhält man ihn rein, farblos, durchsichtig, von 1,685 specif. Gew. Er siedet über 100°, besitzt einen sehr starken, die Augen reizenden Geruch, dem Chlorcyan ähnlich; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; er ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Wird durch Säuren und wässrige Alkalien nicht verändert. Mit metallischem Quecksilber erwärmt wird er zersetzt; es entsteht Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxydgas. Diese merkwürdige Verbindung ist von Margnac entdeckt worden; sie enthält Chlor, Kohlenstoff und die Elemente der Untersalpetersäure und ist nach der Formel  $C Cl_2 N_2 O_2$  zusammengesetzt.

J. L.

Chlornaphtalid. — Die von Laurent unter dem Namen Chlornaphtalase und Chlornaphtalese beschriebenen Producte der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin nennt Mitscherlich Naphtalidchlorür und Naphtalidchlorid.

s.

**Chlornaphtalinsäure.** — Product der Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Chlornaphtalose u. s. w. — Formel:  $C_{20}H_{10}Cl_2O_6$  oder  $C_{20}H_8Cl_2O_5 + H_2O$ . In den Salzen ist das Wasseratom ersetzt durch 1 At. Metalloxyd (MO).

Wenn die butterartige, in warmem Wasser schmelzbare Masse, die man durch anhaltendes Hinüberleiten von Chlorgas über Naphtalin erhält, mit siedender Salpetersäure eine Zeit lang behandelt wird, so erhält man eine saure Auflösung, welche Phtalsäure und Oxalsäure enthält und ein zweites, in der Wärme öartiges Product, was bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Der Hauptbestandtheil desselben ist Chlornaphtalinsäure, die man daraus erhält, wenn es bis zur Sättigung in siedender, schwacher Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und erkalten gelassen wird. Man erhält auf diese Weise Chlornaphtalinsäurehydrat, das man durch wiederholte Verbindung mit Kali, Auflösung des Kalisalzes in siedendem schwachen Alkohol und Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten krystallisirt erhält.

Das Chlornaphtalinsäurehydrat ist gelb, durchscheinend, geruchlos und unveränderlich an der Luft; es ist in Wasser nicht merklich löslich, schwierig in Aether und heissem Alkohol. Aus letzterm krystallisirt die Säure in höchst feinen, fadenförmigen Verzweigungen, ähnlich gewissen Schimmel-Vegetationen, oder in unregelmässigen, kurzen glänzenden Prismen; sie schmilzt bei  $200^\circ$  und erstarrt beim Erkalten in rechtwinklichen Blättern; destillirt und sublimirt ohne Veränderung, löst sich in Schwefelsäurehydrat und wird durch Wasser daraus wieder gefällt.

Die chlornaphtalinsäuren Salze sind von ausgezeichneter Schönheit, gelb oder carminroth, meistens sehr wenig löslich in Wasser. Das Kalisalz ist  $C_{20}H_8Cl_2O_5 + KO + H_2O$ ; das Barytsalz  $C_{20}H_8Cl_2O_5, BaO$ . (Laurent).

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalose mit Salpetersäure erhielt Laurent noch zwei andere Producte. Das eine, Oxychlornaphtalose,  $C_{20}H_8Cl_4O_2, H_2O$ , ist gelb, glänzend, schmilzt bei  $98^\circ$  und bildet bei der Sublimation schiefwinklige Blätter; es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit braunrother Farbe; Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Auflösung. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in Chlornaphtalinsäure über. — Der andere hierbei entstehende Körper, Oxychlornaphtalose  $C_{18}H_8Cl_6O$ , stellt weisse, glänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind und bei  $160^\circ$  schmelzen.

J. L.

**Chlornaphtalose.** Formel:  $C_{20}H_{10}Cl_6$  (Laurent). — Entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalose und Nitronaphtalose, so wie bei der Sättigung des Naphtalins mit Chlor.

Das Chlornaphtalose ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether löslich; krystallisirt in federförmig vereinigten kleinen Nadeln oder in unregelmässigen sechsseitigen Prismen; die Krystalle sind weich, knetbar wie Wachs; sie schmelzen bei  $75^\circ$  und erstarren beim Erkalten krystallinisch. Es destillirt ohne Veränderung und ist in Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich; Chlor geht damit eine Verbindung ein.

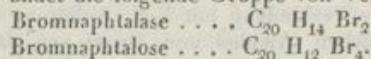
J. L.

**Chlornaphtalose.** Formel:  $C_{20}H_8Cl_8$  (Laurent). — Entsteht aus den vorherbeschriebenen Chlorverbindungen, so wie aus dem

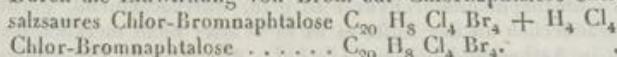
Nitronaphtalase und Nitronaphtalese durch Einwirkung des Chlors in der Wärme; es ist das letzte Product dieser Einwirkung.

Das Chlornaphtalose ist farb- und geruchlos, löslich in Aether und Alkohol, krystallisirt in langen Nadeln von rhombischer Basis, welche bei 126° schmelzen und sich bei der Destillation unzersetzt verflüchtigen. Ein diesem Körper gleich zusammengesetztes Product entsteht, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphtalose erhaltene ölarartige Körper von dem festen, krystallisirbaren getrennt, der Einwirkung des Chlors und einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat unterworfen wird; es ist fest, weiß, krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, ist wenig löslich in Alkohol und Aether, und unterscheidet sich wesentlich von dem vorhergehenden durch seinen bei 160° liegenden Schmelzpunkt.

Brom bildet die folgende Gruppe von Verbindungen:



Durch die Einwirkung von Brom auf Chlornaphtalose entstehen:



J. L.

**Chlorocinnose** (*Chlorocinnose*). Formel:  $C_{18} H_8 Cl_8 O_2$ . Dumas und Peligot erhielten diesen Körper bei der Behandlung des chinesischen Zimmetöls mit Chlor, wobei unter Erhitzung reichlich Chlorwasserstoffsäure entwickelt wird, während das Oel erst braun, dann farblos wird und sich verdickt. In einem Strom von Chlor destillirt, liefert das mit Chlor behandelte Oel zuerst ein sehr flüssiges Product, das mit Kalilösung sogleich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. (S. Cinnamylchlorür.) Beim Voranschreiten der Destillation wird das Product derselben bald gelb, braun und liefert, in erhöhter Temperatur der wiederholten Einwirkung des Chlors ausgesetzt, zuletzt einen schwarzen kohligen Rückstand und einen flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, krystallinischen Körper, welcher den Namen Chlorocinnose erhielt. Derselbe schmilzt bei gelinder Wärme, sublimirt ohne Rückstand, wird von concentrirter Schwefelsäure und durch Sublimation in Ammoniakgas nicht verändert. Seiner Zusammensetzung nach ist er Zimmetöl, in welchem die Hälfte der Wasserstoffatome ersetzt ist durch Chlor. S.

**Chlorönanthäther**. Formel:  $C_{18} H_{28} Cl_8 O_3$  oder  $C_{14} H_{22} O_2 Cl_4 + C_4 H_6 O Cl_4$ . Entdeckt von Malaguti. Oenanthäther, mit Chlor behandelt, erhitzt sich und wird unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure gelb. Nach vollendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit erwärmt, bis sie farblos ist, und dann mit alkalihaltigem und reinem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Der Chlorönanthäther ist syrupartig, von angenehmem Geruch, bitterem Geschmack, in 16 Thln. Alkohol löslich. Er zersetzt sich beim stärkern Erhitzen. Sein spec. Gewicht ist 1,2912 bei 16,5°. Durch eine wässrige Kalilösung wird er zersetzt, indem Chloralkalium, essigsäures Kali und ein saures Oel entstehen, welches Malaguti Chlorönanthätersäure (*s. d.*) nannte. Wie bei dem Brenzschleimäther erstreckt sich hier die Einwirkung des Chlors auf Säure und Base des Oenanthäthers. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Pharm.* Bd. 32. S. 35. — 75. S.

**Chlorönanthsäure.** Formel:  $C_{14}H_{24}Cl_4O_3$ . Malaguti erhielt bei der Zersetzung des Chlorönanthäthers durch Kali ein saures, farbloses, geruchloses Oel, das sich mit Alkalien und Metalloxyden zu Salzen verbindet. Er nannte es Chlorönanthsäure, obgleich es ihm nicht gelang, eins der Salze zu analysiren, da sie sich beim Auswaschen zersetzen. Substituirt man in dem Hydrat der Oenanthsäure ( $= C_{14}H_{28}O_3$ ) 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor, so hat man genau die Zusammensetzung der ölartigen Säure. Vergleiche Chlorönanthäther.

S.

**Chloroform** s. Formylchlorid.

**Chloromelan** syn. mit Cronstedtit.

**Chlorometrie** s. Chlorimetrie.

**Chloropal** hat man ein *derbes*, im Bruch muscheliges, grünes Fossil aus Ungarn genannt, im Wesentlichen ein Hydrosilicat von Eisenoxyd.

R.

**Chlorophacit** ist ein dunkelgrünes Eisenoxydsilicat von den Faröern, nach Berzelius ein Zweidrittel-Silicat.

R.

**Chlorophenyl.** Entdeckt von Laurent. Formel:  $C_8H_5Cl_4 + H_2O$ . Entsteht, wenn Chlorophenissäure mit concentrirter Salpetersäure destillirt wird. Es findet eine lebhafte Zersetzung statt und nach mehrmaliger Cohobation der Säure bleibt das Chlorophenyl als krystallinischer Körper zurück, von dem sich auch beim Erkalten der Säure noch etwas absetzt. Mit Wasser gut ausgewaschen krystallisirt es aus Alkohol in unregelmäßigen Schuppen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht schmelzbar und sublimirt in glänzenden, leichten Schuppen von gelber Farbe, welche letztere von theilweiser Zersetzung herrührt.

S.

**Chlorophyll.** Der aus den griechischen Wörtern *χλωρός* (grün) *φυλλον* (Blatt) gebildete Name für den grünen färbenden Stoff der Blätter. (S. Blattgrün.)

R.

**Chlororcein.** Zersetzungsproduct des Orceins durch Chlor, bei Gegenwart von Wasser. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, auch in wässrigem Ammoniak mit gelbbrauner Farbe; aus letzterer Auflösung wird es durch Säuren, jedoch nicht unverändert gefällt; die nämliche Auflösung giebt mit Metalloxydsalzen Niederschläge. Kane fand bei der Analyse 40,35 — 39,82 Kohlenstoff, 4,38 — 4,31 Wasserstoff und 27,0 — 26,0 Chlor, worauf er die Formel  $C_{18}H_{20}N_2O_8Cl_2$  berechnet. (S. d. Art. Orcein und *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XXXIX. S. 72.)

Wl.

**Chlorosamid** s. Chlorsalicylamid.

**Chloroxaläther.** Product der Einwirkung des Chlors auf Oxaläther. Formel:  $C_6Cl_{10}O_4$  (Malaguti).

Zur Darstellung des Chloroxaläthers leitet man trocknes Chlorgas durch in einer tubulirten Retorte befindlichen Oxaläther, indem man die Retorte zugleich in kochendes Wasser und in directes Sonnenlicht setzt. Bei Anwendung von ungefähr 250 Grm. Oxaläther wird die Masse, unter fortwährender Entwicklung von Salzsäure, nach 25 — 30 Stunden syrupartig, nach 90 Stunden bilden sich rasch Krystalle, so dass der flüssige Antheil abgegossen und für sich von Neuem mit Chlor behandelt werden muss. Die krystallinische Masse wird wiederholt zwischen

feinem Papier gepresst und mit essigsaurem Methyloxyd ausgewaschen, bis sie nicht mehr sauer schmeckt. Von den, durch das Pressen in Papier beigemengten organischen Fasern befreit man den so erhaltenen Chloroxaläther leicht auf folgende Weise. Man vertheilt 0,3 — 0,4 Grm. der Substanz auf den Boden einer 5 — 6 Centimeter im Durchmesser haltenden Platinschale kreisförmig in der Art, dass der innere mittlere Theil der Schale nicht davon bedeckt ist, und erhitzt alsdann die Schale auf einer metallischen Unterlage. Die rasch schmelzende Masse fließt auf den Boden der Schale, während die fremden Materien an den Wänden hängen bleiben. Man hat nun eine krystallisirte, farb-, geruch- und geschmacklose Scheibe von Chloroxaläther, den man durch 48stündige Berührung mit Wasser, Waschen auf einem Filter und Trocknen im leeren Raume ganz rein erhält.

Der Chloroxaläther krystallisirt in viereckigen, vollkommen neutralen, anfangs durchsichtigen, längere Zeit nach der Darstellung aber weissen, undurchsichtigen Blättchen. Er schmilzt bei  $144^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, wird an feuchter Luft sauer, rauchend und zuletzt flüssig. Von Alkohol, Holzgeist, Kartoffelfuselöl, Terpentinöl wird er augenblicklich, von Aether, Essigäther u. s. w. langsamer, von essigsaurem Methyloxyd am langsamsten zersetzt.

Mit gasförmigem Ammoniak zersetzt sich der Chloroxaläther in Salmiak und in Chloroxamethan (s. d. Art.). Wenn man flüssiges Ammoniak auf gepulverten Chloroxaläther gießt, so tritt eine äußerst heftige Reaction ein; wirft man aber den Aether in kleinen Portionen in das flüssige Ammoniak, so hört man jedesmal ein Zischen, wie beim Eintauchen eines glühenden Körpers in Wasser, indem Oxamid als weisser, amorpher Niederschlag zu Boden fällt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak, Spuren von Klee-äure und ein anderes chlorhaltiges Ammoniak Salz, wahrscheinlich dasselbe, welches bei Einwirkung des Kalis auf Chloroxamethan entsteht.

Mit Alkohol zusammengebracht erhitzt sich der Chloroxaläther, indem er nach und nach verschwindet; gleichzeitig bemerkt man ein sehr schwaches, von der Entwicklung von etwas Kohlenoxydgas, dem bisweilen Spuren von Kohlensäure, meistens aber Chlorwasserstoffäther beigemischt ist, herrührendes Aufbrausen. Beim Verdünnen der gelblichen Flüssigkeit mit Wasser schlägt sich wasserfreie Aetherchloroxalsäure als ein schwach gefärbtes Oel nieder; die überstehende Flüssigkeit enthält Oxalsäure, Salzsäure und zwei nicht weiter untersuchte chlorhaltige Säuren; die eine davon hält Malaguti für wasserhaltige Aetherchloroxalsäure.

Die Einwirkung von Alkalien auf den Chloroxaläther ist nicht näher untersucht; Malaguti fand indessen, dass 1 At. des durch kochende Kalilauge zersetzten Chloroxaläthers, 1 At. Oxalsäure auf 6 At. Chlor liefert. Wenn man nun annimmt, dass das entzogene Chlor durch seine Aequivalente an Sauerstoff ersetzt wurde, so müsste ein neuer, nach der Formel  $C_6Cl_4O_4$  zusammengesetzter Körper entstanden seyn, der dieselbe Zusammensetzung wie die Aepfelsäure besäße, worin aber der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wäre.

Der Chloroxaläther entsteht aus dem Oxaläther, indem aller Wasserstoff des letztern gegen eine äquivalente Menge von Chlor ausgetauscht wird;  $C_6H_{10}O_4 + Cl_{20} = C_6Cl_{10}O_4 + Cl_{10}H_{10}$  (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37. p. 66).

**Chloroxamethan.** — Product der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Chloroxaläther. Formel:  $C_8H_4Cl_{10}N_2O_6 = C_6Cl_{10}O_4, C_2O_2N_2H_4$  (Malaguti). Leitet man trocknes Ammoniak über gepulverten Chloroxaläther (s. d. Art), so erhält man unter Temperaturerhöhung eine gelbliche krystallinische Masse, die in kochendem Wasser aufgelöst beim Erkalten prismatische Nadeln von Chloroxamethan absetzt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak und eine gelbe, nach und nach in harten, kugelförmigen Massen sich absetzende Materie, die wahrscheinlich nur ein secundäres Zersetzungsproduct ist.

Das Chloroxamethan ist nach dem Umkrystallisiren weiß, wenig löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in kochendem, in Alkohol und in Aether. Die Auflösung wird weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch Kalksalze gefällt. Es schmeckt zuerst süß, später bitter, schmilzt bei  $134^\circ C.$ , indem es vorher theilweise sublimirt; der Siedpunkt liegt über  $206^\circ C.$  Beim Kochen mit Kali entweicht Ammoniak und die Flüssigkeit enthält alsdann kleesaures Kali, Chlorkalium und ein anderes, chlorhaltiges Kalisalz, das aber durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt wird. Mit flüssigem Ammoniak in Berührung verschwindet das Chloroxamethan und man erhält beim Verdampfen im leeren Raume eine prismatische Krystallisation von ätherchloroxalsurem Ammoniak,  $C_8Cl_{10}O_7, N_2H_8O$  (Malaguti). Diese Umwandlung geht vor sich, indem das Chloroxamethan die Elemente von 1 At. Wasser aufnimmt.

Das Chloroxamethan,  $C_6Cl_{10}O_4, C_2O_2N_2H_4$ , ist mit dem Oxamethan,  $C_6H_{10}O_4, C_2O_2N_2H_4$ , isomorph (Provostaye). (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37. p. 66.*)

Wl.

**Chloroxalsäure**, *acide chloroxalique*, nannte Dumas eine von ihm bei Behandlung von concentrirter Essigsäure mit überschüssigem Chlor im Sonnenlicht erhaltene zerfließliche Verbindung, deren Nichtexistenz sich aus seiner spätern Untersuchung über die Chloracetylsäure (s. d. Art.) ergab (*Poggend. Ann. Bd. XX. p. 166.*)

Wl.

**Chloroxycarbonäther** s. Chlorkohlenoxydäther.

**Chloroxyd** s. chlorige Säure.

**Chloroxydul**, *Protoxyde de Chlor, Euchlorine*, von H. Davy 1811 dargestellt; enthält nach demselben und Gay-Lussac's Untersuchung 2 At. Chlor auf 1 At. Sauerstoff; nach Soubeiran soll es nur ein Gemenge von chloriger Säure und Chlorgas seyn.

Man erhält es, wenn chloresures Kali mit seinem doppelten Volumen von Salzsäure, die vorher mit gleichviel Wasser verdünnt wurde, übergossen und das Gemenge vorsichtig bis zu  $25^\circ$  erwärmt wird. Das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber aufgefangen und durch Umschütteln damit von beigemengtem Chlor befreit. Es muss dies aber mit der äußersten Vorsicht geschehen, da das Gas sich schon zwischen  $34^\circ$  und  $40^\circ$  mit Explosion und Feuererscheinung zersetzt, ja selbst die Wärme der Hand kann schon Veranlassung zur Explosion des Gases und zur gefährlichen Zertrümmerung der Gefäße werden. Das Gas hat eine lebhaft gelbe, etwas intensivere Farbe als Chlor, riecht nach Chlor und gebranntem Zucker. Lackmuspapier wird dadurch anfangs geröthet, dann gebleicht. Mit seinem doppelten Volumen Wasserstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet verbrennt es vollständig zu Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Mit Phosphor zusammengebracht explodirt es und bildet Phosphorsäure und Chlorphosphor. Mit

anderen Körpern zerlegt es sich erst bei der Temperatur, wo es sich auch ungemengt zersetzt. Wasser löst davon sein 8 — 10faches Volumen auf, wird gelb und scharf, fast säuerlich von Geschmack. Wird nach Soubeiran das Gas mit wenig Wasser in Berührung gelassen, so wird nur ein Theil desselben absorbiert, der Rest des Gases ist reines Chlor. Wird das Gas aber mit in Wasser zertheiltem Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, so nimmt dies Chlor auf, verwandelt sich in Chlorid (Sublimat) und das übrig bleibende Gas enthält auf 1 Vol. Chlor 2 Vol. Sauerstoff. Deshalb glaubt Soubeiran es für ein Gemenge dieser Verbindung mit Chlor halten zu müssen. Bei der leichten Zersetzbarkeit der niedrigen Oxydationsstufen des Chlors aber können diese Versuche nicht als vollkommen gültige Beweise angesehen werden, da sowohl das Quecksilberchlorür wie auch das Wasser leicht möglicherweise eine Zersetzung veranlassen können, wie wir dies bei einigen anderen ähnlichen Körpern mit Bestimmtheit wissen. V.

Chlorphenessäure. — Formel:  $C_{12}H_6Cl_4O + H_2O$ . (Laurent). — Zersetzungsproduct der Karbolsäure (s. d. Art.) durch Chlor.

Die Chlorphenessäure, deren Gewinnung in dem Art. Chlorphenissäure angeführt ist, besitzt eine ölartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch; sie ist nicht in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; durch die Einwirkung von Chlor geht sie in die folgende Säure über. — Ueber Entstehung und Constitution dieser beiden Säuren sehe man den Art. Karbolsäure, Zersetzung durch Chlor. J. L.

Chlorphenissäure. — Formel:  $C_{12}H_4Cl_6O + H_2O$ . (Laurent). — Zersetzungsproduct der Karbolsäure durch Chlor.

Laurent behandelt das durch Destillation des Steinkohlentheers der Leuchtgasfabriken erhaltene gelbliche Oel anhaltend (3 Tage) mit Chlor, entfernt Naphtalin und salzsaures Chlornaphtales, die sich ausscheiden, und unterwirft das rückständige Oel der Destillation. Es findet anfangs eine starke Entwicklung von Chlor statt, worauf das Oel von Salzsäuredämpfen begleitet übergeht. Dasselbe wird so lange mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und geschüttelt, als dadurch noch saure Dämpfe entwickelt werden, worauf die Säure abgeschieden und das Oel mit Wasser gewaschen wird. Mit hinreichendem Ammoniak behandelt gesteht dasselbe zu einer halbfesten Masse, die ein Gemenge von chlorphenis- und chlorphenessaurem Ammoniak ist. Ihr wird, mit dem Fünffachen Wassers verdünnte Salpetersäure bis zur schwachen Trübung der entstehenden Auflösung zugesetzt und ein sich ausscheidender, braunröthlicher Niederschlag durch das Filter entfernt. Ein dem Filtrat zugesetzter Ueberschuss von Salpetersäure scheidet jetzt einen weissen, flockigen, mikroskopische Nadeln bildenden Niederschlag aus, der gewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen ein Gemenge von Chlorphenissäure und Chlorphenessäure liefert. Um sie zu trennen, kocht man sie mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, welches die feste Chlorphenissäure auflöst und die Chlorphenessäure in ölartigem Zustande zurücklässt. — Am einfachsten und in größter Menge erhält man diese Säure, wenn das flüchtige Oel des Steinkohlentheers, was bei 170 — 190° siedet, mit Chlor theilweise gesättigt, sodann der Destillation unterworfen und das Destillat, von dem man das im Anfange und das zuletzt übergehende getrennt hat, einer neuen Behandlung mit Chlor so lange unter-

wirft, bis es zu einer weichen, krystallinischen Masse geworden ist. Man behandelt diese Masse mit wässrigem Ammoniak, bringt die Mischung zum Sieden und lässt die Flüssigkeit nach dem Filtriren erkalten, wo das Ammoniaksalz der Chlorphenissäure krystallisirt, aus dessen Auflösung die Chlorphenissäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird.

Die Chlorphenissäure besteht aus kleinen nadelförmigen Krystallen, welche bei  $44^{\circ}$  schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen, weissen, langen Nadeln sublimiren. Diese Säure besitzt einen widrigen, sehr haftenden Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie löst sich in Schwefel- und Salzsäure und giebt, mit Salpetersäure behandelt, ein krystallinisches Product. Durch die Einwirkung des Broms auf Karbolsäure entsteht Bromphenissäure,  $C_{12}H_3Br_3O + H_2O$ . (Laurent).

Nach den Untersuchungen von Laurent ist die Chlorphenissäure identisch in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung mit Erdmann's Chlorindoptensäure, was durch spätere Analysen dieser Säure aus Indigo, von Erdmann bestätigt wurde. J. L.

Chlorphenussäure nennt Laurent die von Erdmann entdeckte gechlorte Chlorindoptensäure.

**Chlorräucherung.** Man versteht hierunter: 1. Die Verbreitung von Chlorgas in Räumen zur Vernichtung übler Dünste, und 2., die geeignete Entwicklung und Anwendung von Chlor zum Einathmen bei Erstückerfällen. Der erstere Fall bietet bei Räumen, in welchen keine Menschen sich befinden, keine besondere Schwierigkeit. Man bedient sich entweder einer Mischung von Kochsalz und Braunstein, die in einem Teller mit Schwefelsäure übergossen wird (die *Pharm. française* giebt folgende Verhältnisse: 3 Kochsalz, 1 Braunstein, 2 concentrirte Schwefelsäure, 2 Wasser) oder Chlorkalk, der mit Wasser zu Brei angerührt ist, wird mit Salzsäure übergossen. Auf beide Arten erfolgt die Chlorentwicklung rasch und lebhaft. Eine mehr allmähige und gleichförmige Entwicklung erhält man, wenn gleiche Theile Chlorkalk und doppelschwefelsaures Kali mit etwas Wasser angerührt werden. Ein bis zwei Kaffeelöffel voll von jedem reicht für ein Zimmer aus.

Soll Chlor in Räumen angewendet werden, worin Menschen sich aufhalten, z. B. in Krankenzimmern, so muss seine Verbreitung mit grosser Vorsicht und Mässigung geschehen, weil sonst die nachtheiligen Folgen seiner Gegenwart den gewünschten Nutzen leicht überwiegen können. Zu diesem Ende bedient man sich entweder der letztgenannten Methode, oder man stellt eine Schale mit Chlorwasser, oder mit einer Auflösung von Chlorkalk, der man etwas verdünnte Salzsäure oder Essig hinzugefügt hatte, an einen dunkeln Ort des Zimmers, was man von Zeit zu Zeit wiederholt.

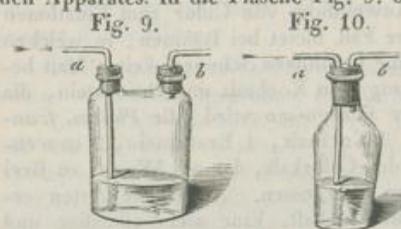
Mialhe empfiehlt für gleichförmige, schwache Chlorentwicklung folgende Vorrichtung: auf eine mit Chlorkalk gefüllte Flasche wird ein oben offnes, unten in eine Spitze ausgezogenes Gefäss gesetzt (etwa ein Scheidetrichter), das mit Salzsäure gefüllt ist und diese tropfenweise auf den Chlorkalk fallen lässt. Damit das Chlor entweichen kann, steckt man zwischen den Hals der Flasche und das hineinreichende Gefäss einen Glasstab. Sehr einfach und zweckmässig lassen sich solche Chlorräucherungen in Krankenzimmern ausführen, wenn man Tücher in Chlorkalk-

lösung getaucht aufhängt und sie, sobald sie getrocknet sind, wieder mit der Lösung befeuchtet.

Kloaken, welche von Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffammoniak erfüllt sind, werden zugänglich gemacht, indem man ein bis mehre Pfunde Chlorkalk, der in einem Kübel mit Wasser angerührt ist, gleichzeitig mit gleichviel, durch 2 bis 3 Theile Wasser verdünnter Salzsäure in die Grube schüttet. Die löstige Atmosphäre, welche faulende Körper, wie Leichen von Ertrunkenen, die lange im Wasser gelegen haben etc., verbreiten, lässt sich mehr oder minder entfernen, indem man ein in Chlorkalklösung getauchtes Bettuch über den Gegenstand breitet und dies öfter erneuert, oder von Zeit zu Zeit etwas von der Auflösung auf das Tuch gießt. (Vergl. Desinfection.)

Das Einbringen von Chlorgas in die Brusthöhle kann natürlich nur bei solchen Erstickungsfällen zweckmäßig seyn, welche durch Einathmen von Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak herrühren, wie es bei den in Kloaken Verunglückten immer der Fall ist. Findet bei diesen noch ein schwaches Athmungsvermögen statt, so bringt man ein in Chlorkalklösung getauchtes und mit etwas Essig besprengtes Tuch unter die Nase des Erstickten. Oder ein Stückchen Chlorkalk wird in ein mit Essig getränktes leinenes Tuch gewickelt und auf gleiche Weise angewendet.

Hat das Athmen bereits aufgehört, so bedient man sich des folgenden Apparates. In die Flasche Fig. 9. oder 10. bringt man etwas Chlorkalklösung mit Salzsäure ver-



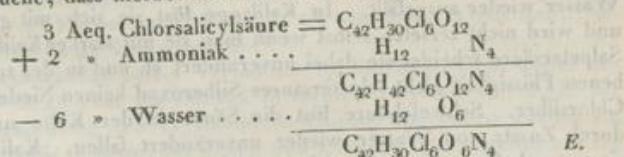
kalklösung mit Salzsäure vermischt. Indem man ein wenig Luft durch die auf den Boden der Flasche reichende Röhre *a* einbläst, erhält man in der Flasche eine schwache Chloratmosphäre. Zwischen die Lippen des Erstickten bringt man jetzt die rechtwinklichgebogene Röhre *b*, deren Spitze abgeglättet seyn muss. Durch Einblasen bei *a* kann man nun das Chlor mit einiger Gewalt in die Brusthöhle des Verunglückten bringen. Sobald das Athmungsvermögen hergestellt ist, muss die Anwendung des Chlors anderen Belebungsmitteln weichen. Derselbe Apparat kann mit flüssigem Ammoniak bei Erstickungen durch Kohlensäure benutzt werden. s.

Chlorsalicylamid, Chlorosamid (Piria), Chlorspiroylamid (Löwig). Entdeckt von Piria. Formel  $C_{42}H_{30}N_4Cl_6O_6$ .

Man erhält diesen Körper, indem man über trockne Chlorsalicylsäure so lange trocknes Ammoniakgas leitet, als es davon noch absorbiert wird. Die Chlorsalicylsäure färbt sich anfangs gelb und verwandelt sich zuletzt in eine gelbe harzartige Masse, welche man von Zeit zu Zeit zerreiben muss, um die Absorption des Ammoniaks vollständig zu machen. — Die gelbe Masse wird in wasserfreiem Alkohol oder Aether heiß gelöst und krystallisiert. Das Chlorsalicylamid bildet kleine, gelbe, regenbogenfarbig schimmernde Schuppen ohne Geschmack. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, wird aber unter Bildung von Ammoniak zersetzt, wenn der Alkohol Wasser enthält und heiß angewandt wird. Wasser allein löst es nur sehr wenig und färbt sich schwach gelb. Sowohl Säuren

als Alkalien zerlegen das Chlorsalicylamid in Ammoniak und Chlorsalicylsäure.

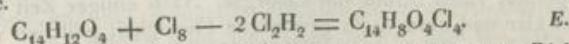
Bei der Bildung des Chlorsalicylamids treten 3 Aeq. Chlorsalicylsäure mit 2 Aeq. Ammoniak in Wechselwirkung. Der Wasserstoff des letztern verbindet sich mit der Hälfte des Sauerstoffs der Chlorsalicylsäure zu Wasser und scheidet sich aus. Piria überzeugte sich durch directe Versuche, dass hierbei kein drittes Product gebildet wird.



Chlorsalicyl, doppelt. Doppelt-Chlorspiroyl (Löwig). Entdeckt von Löwig. Formel nach Löwig  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_3$  (wahrscheinlich jedoch  $\text{C}_{14}$ ).

Behandelt man Chlorsalicylsäure nochmals bei erhöhter Temperatur mit Chlorgas, oder lässt man dieselbe mehre Tage unter öfterm Umschütteln mit starkem Chlorwasser in Berührung, so verwandelt sie sich fast vollständig in eine rothe ölige Masse, welche ein Gemenge von Doppelt-Chlorsalicyl mit Chlorsalicylsäure ist. Um sie zu reinigen, nimmt man vorerst das überschüssige Chlor mit etwas Ammoniak hinweg, schüttelt das Ganze mit Aether, welcher das Gemische auflöst und lässt nun durch langsames Verdunsten die Chlorsalicylsäure so viel als möglich herauskrystallisiren. Der nicht krystallisirte Rückstand ist das Doppelt-Chlorsalicyl. Es ist von der Consistenz eines fetten Oeles, bei  $+ 25^\circ$  ist es ganz flüssig, besitzt eine rothe Farbe und einen stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Es löst sich schwierig in Wasser, aber leicht in Aether und in Weingeist. Mit den Basen scheint es sich zu verbinden, denn es löst sich mit rother Farbe in Kalilauge und mit weinrother Farbe in Barytwasser.

Auf dem obigen von Löwig angegebenen Wege konnte dieser Körper unmöglich von Chlorsalicylsäure gänzlich frei erhalten werden. Es ist demnach noch zweifelhaft, ob die von ihm gefundene Zusammensetzung die richtige ist. Sollte sich dieselbe durch spätere Untersuchungen bestätigen, so würde das Doppelt-Chlorsalicyl aus salicyliger Säure abzuleiten seyn, indem bei seiner Bildung die doppelte Menge Wasserstoff durch Chlor hinweggenommen und durch ihr Aequivalent Chlor ersetzt würde.



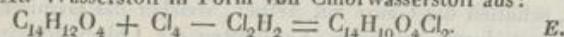
Chlorsalicylsäure. Syn. Chlorsalicyl (Piria), Chlorspiroyl (Löwig), Chlorspiroylsäure (Löwig). Von Löwig und Piria entdeckt. Ersterer erhielt sie aus der spiroyligen Säure, letzterer aus der salicyligen Säure. Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$ .

Zur Darstellung dieser Säure leitet man über salicylige Säure langsam so lange einen Strom von Chlorgas, als sich noch Chlorwasserstoff entwickelt. Die salicylige Säure färbt sich unter Selbsterhitzung schwach gelb und erstarrt zuletzt bei dem Erkalten zu einer gelblich weissen, krystallinischen Masse. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein.

Die Chlorsalicylsäure erscheint in farblosen, rechtwinklichen, perl-

mutterglänzenden Tafeln von eigenthümlichem, unangenehmem, moderigem Geruch und pfefferähnlichem Geschmack. Erwärmt schmilzt sie zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit und sublimirt leicht in langen, weissen Nadeln. Ihr Dampf brennt mit rufsender, am Rande grün gefärbter Flamme. In Wasser ist sie unauflöslich, verflüchtigt sich aber beim Kochen mit den Wasserdämpfen (Löwig). In Aether und Alkohol löst sie sich leicht und wird aus der Lösung des letztern durch Wasser wieder ausgefällt. In Kalilauge löst sie sich mit gelber Farbe und wird nicht zersetzt, selbst wenn man sie mit starker Kalilauge kocht. Salpetersäure scheidet sie dabei unverändert ab und in der zurückgebliebenen Flüssigkeit giebt salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag von Chlorsilber. Schwefelsäure löst die Säure in der Kälte und lässt sie durch Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen. Kalium zersetzt sie unter heftiger Feuerentwicklung theilweise, indem sich Chlorkalium und chlorsalicylignsaures Kali bilden (Löwig). Mit den Metalloxyden verbindet sie sich direct zu chlorsalicylignsauren Salzen und unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von den Kalcid-Verbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radicale. Mit Ammoniak scheint sie sich nicht direct zu verbinden, sondern zersetzt sich damit. Siehe Chlorsalicylamid.

Bei ihrer Bildung treten zu den Bestandtheilen der wasserhaltigen salicyligen Säure 4 At. Chlor und es scheiden sich davon wieder 2 At. Chlor und 2 At. Wasserstoff in Form von Chlorwasserstoff aus:



**Chlorsalicylsaure Salze.** Die Chlorsalicylsäure verbindet sich, wie oben bemerkt worden, direct mit Salzbasen zu Salzen. Von denselben ist jedoch nur das Barytsalz von Piria untersucht worden. Er erhielt dasselbe durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz als ein gelbes, krystallinisches Pulver, das nach der Formel  $C_4H_{10}Cl_2O_4 + BaO$  zusammengesetzt ist.

Es ist nicht angegeben, ob es Krystallwasser enthält oder nicht.

Das Kalisalz krystallisirt in rothen, strahlenförmigen Gruppen. Es ist sehr löslich in Wasser. E.

**Chlorsaliretin.** Von Piria entdeckt und analysirt. Es giebt zwei solcher Verbindungen, welche von J. L. erstes und zweites Chlorsaliretin genannt worden sind.

**Erstes Chlorsaliretin.** Formel:  $C_{42}H_{50}Cl_8O_{22}$  (J. L.).

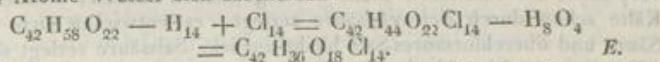
Man leitet durch in Wasser vertheiltes Salicin bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Chlorgas. Nach einiger Zeit trübt sich die zuerst klar und orangegebl gewordene Flüssigkeit plötzlich und es scheidet sich eine gelbliche krystallinische Materie aus, welche das erste Chlorsaliretin ist. Sie wird auf ein Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen. Das erste Chlorsaliretin stellt ein gelbliches krystallinisches Pulver dar, von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und pfefferähnlichem Geschmack. In wässrigem Alkohol löst es sich auf, in Wasser und absolutem Alkohol jedoch nur sehr wenig. — Erhitzt schmilzt es zuerst zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich später, indem eine salzsäurehaltige Flüssigkeit nebst einer farblosen öligen Materie hinweggehen, während Kohle zurückbleibt.

**Zweites Chlorsaliretin.** Von Piria entdeckt und analysirt. Formel:  $C_{42}H_{50}Cl_{14}O_{18}$  (J. L.).

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man, wie bei der ersten; nur mit dem Unterschiede, dass man das Wasser, worin sich das Salicin vertheilt befindet, auf 60° erwärmt und in dieser Temperatur erhält, so lange die Operation dauert. — Statt des gelblichen krystallinischen Pulvers scheidet sich eine ölartige rothe Materie aus, welche sich zu Boden setzt. Diese ist das zweite Chlorsaliretin. Nach dem Erkalten ist ihre Consistenz terpentinartig. Ihr Geschmack gleicht dem der ersten Verbindung. In Wasser und Säuren ist sie unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkali-Lauge hingegen löslich.

Die Eigenschaften beider Verbindungen sind sonst nicht weiter untersucht. — Legt man die Formel zu Grunde, welche von J. L. für die Zusammensetzung des krystallisirten Salicins angegeben worden ist, so erklärt sich die Bildung des ersten und zweiten Chlorsaliretins auf die Weise, dass bei der Bildung des erstern 8 Atome Wasserstoff des Salicins durch Chlor hinweggenommen und durch ihr Aequivalent an Chlor ersetzt werden:

Salicin . . . . .  $C_{42}H_{38}O_{22} - H_8 + Cl_8 = C_{42}H_{30}Cl_8O_{22}$   
während bei der Bildung des zweiten Chlorsaliretins 14 Atome Wasserstoff durch Chlor hinweggenommen und ersetzt werden, aber auch zugleich 4 Atome Wasser sich abscheiden:



**Chlorsäure.** (Hyperoxydirte, hyperoxygenirte Salzsäure.) *Acidum chloricum, acide chlorique.* Die Verbindungen dieser Säure wurden zuerst von Berthollet dargestellt, der sie *Muriates oxygènes* nannte; Gay-Lussac zeigte, dass sie eine eigenthümliche abcheidbare Säure enthalten.

Formel:  $Cl_2O_5$ .

Zusammensetzung:

2 At. Chlor	= 442,65	: : . .	46,96
5 " Sauerstoff	= 500,00	. . . .	53,04
	942,65		100,00

Die wasserfreie Säure existirt nicht; im wasserhaltigen Zustande erhält man sie, wenn chlorsaurer Baryt in Wasser gelöst und mit so viel Schwefelsäure versetzt wird, dass kein Niederschlag mehr entsteht, dass aber auch ein Tropfen zugesetztes Barytwasser keine Fällung verursacht. Auch aus chlorsaurem Kali kann sie dargestellt werden; dies wird zu Pulver gerieben und mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem fast ganz unlöslichen Kieselfluorkalium abgossen, mit fein zertheilter Kieselerde versetzt und bei einer Temperatur, die dreißig Grade nicht übersteigt, so weit als möglich verdunstet, von der überschüssig zugesetzten Kieselerde abgossen. Nach O. Henry soll man die Lösung des chlorsauren Kali's mit Kieselfluorzink versetzen. Letzteres bereitet er durch Einleiten von Kieselfluorwasserstoffsäure in Wasser, worin  $\frac{1}{5}$  Zinkoxydhydrat vertheilt ist. Man gießt die Lösung des chlorsauren Zinkoxyds von dem abgesetzten Kieselfluorkalium ab, fällt das Zink durch Barytwasser aus und den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure. Auf diese Weise erhalten und abgedampft unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, stellt die Chlorsäure eine farblose, scharf sauerschmeckende Flüssigkeit dar.

sigkeit dar, welche im concentrirtesten Zustande ölarig ist und einen der Salpetersäure üblichen Geruch verbreitet, im verdünnten Zustande einen schwachen Geruch hat. Bei  $+ 40^{\circ}$  kann sie concentrirt werden, in höherer Temperatur wird sie zersetzt; es entweicht zuerst Wasser, dann Chlorgas und Sauerstoffgas und zuletzt destillirt Ueberchlorsäure über. Lackmuspapier wird zuerst durch die Säure geröthet, nach kurzer Zeit aber gebleicht; ist sie sehr concentrirt, so entzündet sie es leicht. Zink und Eisen werden unter Wasserstoffentwicklung dadurch gelöst. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich damit in Wasser und Chlor, auch durch schweflige und phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und andere verbrennliche Körper, welche sich auf ihre Kosten oxydiren. Trocknes Löschpapier in sehr concentrirte Chlorsäure getaucht, entzündet sich beim Herausziehen, kommt Alkohol damit in Berührung, so kocht er lebhaft unter Bildung von Essigsäure (Serullas).

**Chlorsaure Salze.** Mit den Basen verbindet sich die Chlorsäure zu Salzen, welche alle in Wasser löslich sind, in der Hitze zerlegt werden, mit brennbaren Körpern beim Erhitzen, oft durch bloßen Schlag oder in Berührung mit Vitriolöl leicht und meistens sehr heftig verpuffen; sie verändern nicht die organischen Farben, werden in der Kälte schon durch Schwefelsäure zerlegt, es entwickelt sich chlorige Säure und überchlorsaures Salz bleibt zurück. Salzsäure zerlegt sie ebenfalls, es entweicht chlorige Säure, welche aus der Chlorsäure durch die Bildung von Wasser mit dem Wasserstoffe der Salzsäure entsteht und das Chlor dieser letztern wird ebenfalls frei. Vauquelin hat sie zuerst dargestellt und untersucht.

**Zusammensetzung der wichtigsten chlorsauren Salze.**

Formel.	Atomgew.	Säure.	Base.	Wasser.
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{N}_2\text{H}_8\text{O}$	1269,61	74,25	25,75	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{BaO} + \text{aq.}$	20,12,01	46,85	47,56	5,59
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{PbO}$	2337,15	40,33	59,67	—
$3 \text{Cl}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$	3806,36	74,30	25,70	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{KO}$	1532,57	61,51	38,49	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{CaO}$	1298,67	72,59	27,41	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{CuO}$	1438,35	65,54	34,46	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{MgO}$	1201,00	78,49	21,51	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{Hg}_2\text{O}$	3574,30	26,37	73,63	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{HgO}$	2308,48	40,83	59,17	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{AgO}$	2394,26	39,37	60,63	—
$\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{ZnO}$	1445,88	65,20	34,80	—

**Chlorsaures Ammoniak** ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{N}_2\text{H}_8\text{O}$ ;  $\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{Am} + \text{aq.}$ ) wird am besten erhalten durch Fällen einer Lösung von chlorsaurem Kali mit Kieselfluorammonium, oder man wiegt beide Salze trocken in dem Verhältniss ihrer Atomgewichtszahlen ab und übergießt sie mit Wasser, filtrirt nach einiger Zeit und dampft die Lösung bei gelinder Wärme ab, wo das Salz in feinen, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Nadeln anschießt. Es sublimirt bei einer Temperatur, die  $100^{\circ}$  wenig übersteigt, bei höherer wird es zersetzt in Chlor, Stickoxydul und Wasser. Auf glühende Körper geworfen verpufft es mit rothem Feuer.

Chlorsaures Baryt ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{BaO} + \text{aq.}$ ) erhält man durch Sättigung von Baryterdehydrat mit Chlorsäure und Abdampfen; es krystallisirt in 4seitigen Prismen, ist in 4 Thln. kaltem und noch weniger heißem Wasser löslich und enthält 6 Proc. oder 1 At. Krystallwasser. Wird Chlor in Barytwasser in der Hitze geleitet, so bildet sich zwar chlorsaures Baryt, der aber von dem Chlorbarium nicht zu trennen ist, da die Löslichkeit beider Salze nicht viel verschieden ist.

Chlorsaures Bleioxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{PbO}$ ) erhält man ebenfalls durch Sättigung des Oxyds mit der Säure als ein in glänzenden Blättern krystallisirendes Salz. Chlorgas in Wasser geleitet, worin Bleioxyd suspendirt ist, bildet Chlorblei und Bleisuperoxyd.

Chlorsaures Eisenoxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Beim Hineinleiten von Chlorgas in Wasser, worin Eisenoxydhydrat suspendirt ist, entsteht eine gelbrothe chlorsäurehaltige Flüssigkeit. Das Oxydsalz ist nicht bekannt.

Chlorsaures Kali. ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{KO}$ ) Man bereitet es, indem man in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser Chlorgas bis zur Sättigung streichen lässt, oder indem man 2 Thle. kohlen-saures Kali, 5 Thle. caustischen Kalk mit Wasser anrührt und in der Siedhütze mit Chlor übersättigt; die siedende Lösung wird kochend heiß filtrirt, das beim Erkalten herauskrystallisirende Salz mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Chlorentwickelungs-röhre muss wegen des leichten Verstopfens möglichst weit gewählt werden. Auch kann man es vortheilhaft erhalten, wenn man Chlorkalk mit Wasser befeuchtet oder auch eine concentrirte Lösung desselben zur Trockne verdampft und so lange unter Umrühren erhitzt, bis die in Wasser gelöste Masse Pflanzenfarben nicht mehr bleicht. Der heißen Lösung setzt man etwa den zehnten Theil des angewandten Kalksalzes von Chlorkalium hinzu. Nach dem Erkalten schießt in 24 Stunden chlorsaures Kali an. Oder man leitet zu einem innigen Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlen-saurem Kali und trockenem Kalkhydrat Chlorgas, bis zur Sättigung, erhitzt dann schwach, um Spuren von gebildetem unterchlorigsaurem Salz zu zersetzen, und krystallisirt das chlorsaure Kali nach dem gewöhnlichen Verfahren (Graham).

Es krystallisirt in weißen perlmutterglänzenden Tafeln und Blättchen oder in rhombischen sechsseitigen Säulen von 1,989 spec. Gew. Es ist luftbeständig, schmeckt kühlend, salzig, dem Salpeter ähnlich, schmilzt vor der Zersetzung, zuerst entwickelt es bei schwachem Glühen Sauerstoff und der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, bei stärkerer Hitze zersetzt sich auch dieses. Ein Zusatz von Braunstein befördert nach Döbereiner die vollständige Zerlegung sehr. Dies lässt sich für die Bereitung von Sauerstoff sehr zweckmäßig benutzen. Man mengt dem chlorsauren Kali etwa die Hälfte seines Gewichtes Braunstein zu. Sobald die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, entwickelt sich in wenigen Minuten aller Sauerstoff, ohne dass das Salz sich aufbläst; der Rückstand lässt sich weit leichter mit Wasser aus der Retorte entfernen, als wenn das Salz allein geschmolzen wurde, und da die Hitze nicht ganz so stark zu seyn und nicht so lange anzudauern braucht, so kann man dieselbe Retorte sehr oft benutzen, was sonst selten gelingt, da sie häufig schmilzt oder doch beim Erkalten springt. Eine Explosion hat man nicht zu fürchten, häufig zeigen sich aber kleine Funken in dem Gemenge in dem Augenblicke, wo die

stärkste Gasentwicklung stattfindet. Es ist dies ganz gefahrlos und scheint wohl nur von zufällig dem Braunstein beigemengtem organischem Staube, was bei dem Zerstoßen und Sieben leicht stattfindet, herzurühren. Mit verbrennlichen Körpern verpufft das chlorsaure Kali leicht durch den Stofs oder in Berührung mit Vitriolöl bisweilen mit sehr heftiger Explosion. Wird ein Gemenge des Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle in Schwefelsäure geworfen, so bricht die Flamme aus ohne Explosion; diese Eigenschaft wird sehr viel zu einer Art von Feuerzeugen benutzt. Mit Phosphor gemengt, explodirt es bei dem geringsten Schläge mit größter Heftigkeit, mit Schwefel gerieben, entstehen auch sehr leicht Explosionen. Eine Mischung von Kohle, Schwefel und chlorsaurem Kali wurde früher als Masse in die Kupferhütchen der Percussionsgewehre benutzt, es veranlasst aber ein schnelles Rosten der Gewehre und man zieht daher jetzt knallsaures Quecksilberoxydul vor.

Chlorsaurer Kalk ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{CaO}$ ) wird erhalten durch Fällen von einer Lösung von chlorsaurem Kali durch Kieselfluorcalcium. Ein sehr zerfließliches Salz, auch in Alkohol leicht löslich und sehr schwer krystallisirbar.

Chlorsaures Kupferoxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{CuO}$ ) wird nach Che-  
nevix erhalten, wenn durch in Wasser suspendirtes Kupferoxydhydrat Chlor geleitet wird; es ist in Wasser mit grüner Farbe löslich, sehr schwer krystallisirbar, zerfließlich, darin eingetauchtes, getrocknetes Papier entzündet sich schon bei geringer Erwärmung.

Chlorsaure Magnesia ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{MgO}$ ) wird wie chlorsaurer Kalk erhalten und ist ihm in ihrem Verhalten sehr ähnlich.

Chlorsaures Natron ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{NaO}$ ) bildet sich zwar, wenn in Natronlösung Chlor geleitet wird, es ist jedoch schwer von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium durch Krystallisation zu trennen, da der Unterschied der Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht bedeutend ist. Man sättigt daher entweder Natronlösung mit Chlorsäure, oder man stellt es dar, indem man 9 Thle. chlorsaures Kali mit 7 Thln. Kieselfluornatrium und Wasser kocht und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle sind Tetraëder oder sehr wenig geschobene Rhomboëder, sind leicht schmelzbar, entwickeln Sauerstoff und hinterlassen einen deutlich alkalischen Rückstand, lösen sich in 3 Thln. kaltem und noch weniger warmem Wasser.

Chlorsaures Quecksilberoxydul ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{HgO}$ ) wird durch Lösung des Oxyduls in der Säure erhalten, bildet schwerlösliche, krystallinische, hellgelbe Körner, zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung in Chlorquecksilber und Sauerstoffgas.

Chlorsaures Quecksilberoxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{HgO}$ ), wie das Oxydulsalz zu erhalten. Es ist löslicher als das Chlorid, wird von 4 Thln. Wasser gelöst, krystallisirt in kleinen Nadeln, die wie Sublimat schmecken und Lackmus röthen, sich in der Hitze zerlegen in Sauerstoff, Quecksilberchlorür, Chlorid und wenig Oxyd (Vauquelin). Das Salz verpufft nicht auf glühenden Kohlen, entzündet bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelantimon, wenn es damit gemengt wird.

Chlorsaures Silberoxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{AgO}$ ) entsteht, wenn Chlorwasser zu in Wasser suspendirtem, überschüssigem, kohleusaurem Silberoxyd gesetzt wird. Es löst sich in 2 Thln. kochendem Wasser und schießt beim Erkalten zum Theil in kleinen rhombischen, undurchsich-

tigen Krystallen an, ist in Alkohol unlöslich, wird von Salzsäure, Salpetersäure und sogar schon durch Essigsäure zersetzt. Chlor zerlegt es in Chlorsilber und Ueberchlorsäure bleibt in der Flüssigkeit. Beim Erhitzen entwickelt sich Sauerstoff und Chlorsilber bleibt zurück. Mit Schwefel gemengt, explodirt das Salz noch leichter, als chlorsaures Kali.

Chlorsaures Zinkoxyd ( $\text{Cl}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ ). Es entsteht beim Hineinleiten von Chlor in Wasser, worin Zinkoxydhydrat suspendirt ist, kann aber alsdann von dem zugleich gebildeten Chlorzink nicht getrennt werden. Man muss daher Zinkoxyd in Chlorsäure lösen. Es ist leicht löslich, krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in plattgedrückten Octaedern. Auf glühenden Kohlen zersetzt es sich mit gelblichem Lichte ohne eigentliche Verpuffung, Schwefelsäure zerlegt es, färbt es gelblich, und es riecht nach Chloroxyd, ohne dass jedoch Silbersolution dadurch gefällt wird. Chlorsäure löst Zink unter Wasserstoffentwicklung, aber es bildet sich zugleich Chlorzink. V.

Chlorschwefel, Halb-Chlorschwefel, Chlorschwefel im Minimum (Schwefelsalzsäure, salzsaures Schwefel-oxyd). Formel:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . (H. Rose)

## Zusammensetzung:

2 At. Schwefel	= 402,33	. . .	47,48
2 „ Chlor	= 442,65	. . .	52,52
1 At. Chlorschwefel	= 844,98		100,00

Man erhält diese Verbindung, wenn trocknes Chlorgas in Schwefelblumen geleitet wird, oder auch wenn man es durch in einer Retorte geschmolzenen Schwefel streichen lässt und die überdestillirende Verbindung in der Vorlage auffängt. Auch bei der Destillation von 1 Thl. Schwefel mit 9 Thln. Chlorzinn oder mit 8,5 Thln. Quecksilbersublimat entsteht bei gelinder Wärme diese Verbindung. Nach den ersten Methoden erhalten, bildet der Chlorschwefel eine dunkelgefärbte, schwere, bei ungefähr  $138^\circ$  siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sie raucht an der Luft, röthet Lackmuspapier, enthält überschüssigen Schwefel in Auflösung, wovon sie durch Destillation bei gelinder Wärme befreit werden kann. Der Schwefel, der sich in großer Menge darin löst, krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in trockner Luft, oder wenn die Lösung heiß damit gesättigt war, beim Erkalten. Durch Wasser wird der Chlorschwefel zersetzt, es bilden sich Schwefelsäure, unterschwefelige Säure und Salzsäure und Schwefel fällt allmählig nieder. Er absorbiert eine große Menge Chlor, ohne dass eine bestimmte Verbindung mit mehr Chlor sich bildet. Eine niedrigere Verbindung des Schwefels wird nach Rose nur in Verbindung mit anderen Metallchloriden, nicht aber für sich erhalten. Millon giebt an, dass, wenn man Chlorschwefel sehr lange mit überschüssigem Chlor behandle, man zuletzt ein höheres Chlorid krystallisirt erhalte, welches, in Wasser getaucht, wie glühendes Eisen zische und nur sehr wenig Schwefel dabei absetze.

Wird Chlorgas über die Schwefelverbindungen des Zinns, Antimons, Arsens, Titans geleitet, so bilden sich Metallchloride und ein nach der Formel  $\text{SCl}_2$  zusammengesetzter Chlorschwefel, die in Verbindung bleiben. In Wasser gebracht, zersetzen sich diese in Metallchloride, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschwefelige Säure. Es ist diese Chlor-

stufe der schwefligen Säure analog zusammengesetzt und muss daher mit dem Namen Schwefelsuperchlorür belegt werden. — Auch existirt noch eine Verbindung des Chlors mit Schwefel, die man nach *Ros* als der Schwefelsäure proportional betrachten kann; aber man kann sie nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Schwefelsäure darstellen. Wenn die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Chlorschwefel ( $S_2Cl_2$ ) geleitet werden, oder besser, wenn möglichst mit Chlor gesättigter Chlorschwefel mit rauchender Schwefelsäure gemischt und dann destillirt wird, so erhält man, nachdem anfangs schwefelige und wasserfreie Schwefelsäure übergegangen sind, ein Destillat, welches nach der Formel  $SCl_6 + 5SO_3$  zusammengesetzt ist. Man kann diesen Körper aber auch als eine Verbindung von Schwefelsäure mit der von *Regnault* dargestellten Chlorschwefelsäure  $3SO_3 + 3SO_2Cl_2$  betrachten. Es ist eine ölige Flüssigkeit von 1,818 spec. Gew., welche bei  $145^\circ$  kocht und überdestillirt, sich, in Wasser gebracht, zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure.

**Chlorschwefeläther.** (Acetyloxyd-Sulphochlorür *J. L.*) Zersetzungsproduct des Chloräthers durch Schwefelwasserstoff. Dargestellt und analysirt von *Malaguti*.

Formel:  $C_4H_6O Cl_2S$ .

Schwefelwasserstoff wird unter Erwärmung in Chloräther (siehe diesen) geleitet und die dadurch übelriechend, schwarz und klebrig gewordene Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat scheiden sich nach einigen Tagen prismatische Krystallnadeln. Die davon abgegossene Mutterlauge setzt beim freiwilligen Verdampfen eine schuppige Masse ab, die durch wiederholtes Auflösen in erwärmtem Alkohol und Entfernung des gleich nach dem Erkalten etwa sich bildenden krystallinischen Niederschlags gereinigt wird. Diese Darstellung ist schwierig und gewährt eine geringe Ausbeute.

Das Product besteht in gelblichen, fettig anzufühlenden, übelriechenden Schuppen; sie sind bei  $70 - 72^\circ$  schmelzbar, beim Erkalten zu einer weichen blättrigen Masse bestehend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und zersetzbar durch eine alkoholische Kalilösung oder Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsäures Kali. Die Entstehung dieses Körpers erhellt aus der folgenden Gleichung:  $C_4H_6O + Cl_4 + SH_2 = C_4H_6OCl_2S + Cl_2H_2$ . Die in dem Destillat entstehenden prismatischen Nadeln haben nach der Analyse von *Malaguti* folgende Zusammensetzung:  $C_4H_6O + S_2$ , und diese Verbindung, die er Schwefeläther nennt, entsteht, indem  $C_4H_6OCl_4 + 2SH_2$  sich zersetzen in  $C_4H_6OS_2 + 2Cl_2H_2$ . Ueber die wahrscheinliche Constitution dieser beiden Schwefelverbindungen vergleiche man den Art. Chloräther (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32. S. 30.*) S.

**Chlorschwefelsäure**, zuerst von *Regnault* dargestellt.  
Formel:  $SO_2Cl_2$ .

Zusammensetzung:

1 At. Schwefel	= 201,17	. . . 23,84
2 " Sauerstoff	= 200,00	. . . 23,70
2 " Chlor	= 442,65	. . . 52,46
1 At. Chlorschwefelsäure	= 843,82	100,00

Werden schwefelsaures Gas und Chlor in wasserfreiem Zustande

lange Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verbinden sie sich zu einer Flüssigkeit, der Chlorschwefelsäure, die man durch Destillation über Quecksilber von Chlor befreit und von etwas überschüssiger schwelliger Säure, die zuerst übergeht, trennt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn ein Gemisch von ölbildendem und schwelligsaurem Gase in Chlorgas geleitet wird; es bildet sich neben dem Chlorür des ölbildenden Gases auch eine Verbindung von 1 At. schwelliger Säure mit 2 At. Chlor. Das spec. Gew. der reinen flüssigen Chlorschwefelsäure ist 1,659; bei 77° siedet sie; der Dampf hat ein spec. Gew. von 4,652, mit Wasser zerfällt sie in Schwefelsäure und Salzsäure. — Die Verbindung der Chlorschwefelsäure mit dem Chlorür des ölbildenden Gases erhält man leicht, wenn 1 Thl. absoluten Alkohols mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das sich entwickelnde Gas in Chlorgas geleitet wird. Es erzeugt sich besonders gegen Ende der Operation viel schwellige Säure, so dass die condensirten Producte reich an der neuen Säure werden. Das gemischte Product ist ein leicht flüssiges Liquidum von stechendem Geruch, es siedet bei ungefähr 75°, kann über wasserfreie alkalische Erden abdestillirt werden, ohne sich zu zersetzen, diese werden aber glühend, wenn sie in das Gas geworfen werden. Wasser, Alkohol, Aether zersetzen alle die Schwefelverbindung; verdünnte, wässrige Kalilauge zersetzt sie in Salzsäure und Schwefelsäure, die sich mit dem Kali verbinden und das Chlorür des ölbildenden Gases scheidet sich unverändert ab. Aus der Menge der gebildeten Säuren bestimmte Regnault die Zusammensetzung der Schwefelverbindung.

Die von Rose dargestellte und schwefelsaures Schwefelchlorid genannte Verbindung  $5\text{SO}_3 + \text{SCl}_6$  kann man auch als schwefelsaure Chlorschwefelsäure betrachten, d. h. als eine Verbindung von  $3\text{SO}_3 + 3\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , da die gleiche Anzahl verbundener Elemente in beiden Formeln ausgedrückt wird.

Chlorspiroyl s. Chlorsalicyl und Chlorspiroylsäure s. Chlorsalicylsäure.

Chlorstickstoff,  $\text{N}_2\text{Cl}_6$ , von Dulong entdeckt\*).

Chlor- und Stickgas wirken nicht unmittelbar auf einander. Die Vereinigung erfolgt aber leicht, wenn man die Auflösung eines Ammoniaksalzes mit Chlorgas in Berührung bringt, wobei Ammoniak zersetzt wird, indem das Chlor mit Wasserstoff Chlorwasserstoff und mit dem Stickstoff in dem Moment seiner Trennung vom Wasserstoff Chlorstickstoff bildet. Man erhält diesen Körper ganz leicht, wenn man in eine nicht ganz gesättigte Lösung von Salmiak Chlorgas leitet. Wegen seiner raschen Verdunstung an der Luft ist es aber besser, mit der Salmiaklösung eine Glocke zu füllen, diese mit derselben Lösung zu sperren und dann luftfreies Chlorgas unter die Glocke zu leiten. In dem Maße, als das Gas absorbiert wird, entstehen auf der Oberfläche der Lösung gelbe Oeltropfen, die sich allmählig vergrößern und dann unter-sinken. Am raschesten erfolgt ihre Bildung, wenn die Lösung zwischen 20 und 30° warm ist. Sobald sich darin eine gewisse Menge freier Chlorwasserstoffsäure gebildet hat, hört alle fernere Wirkung des Chlors auf. Auch mit kaustischem Ammoniak kann er hervorgebracht werden,

\*) Schweigger's Journ. für Ch. u. Ph. 8. p. 302; auch Gilbert's Annal. 47. p. 43, 56, 60, 51.

er entsteht aber dann nicht eher, als bis es sich zuvor in Salmiak verwandelt hat. Mit der Salzlösung bedeckt, kann man den Chlorstickstoff in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren.

Er ist ein dunkelgelbes, sehr dünnes, mit Wasser nicht mischbares, darin untersinkendes Liquidum von 1,653 spec. Gewicht. Er verdunstet an der Luft sehr rasch, riecht höchst durchdringend und reizt in hohem Grade Nase und Augen. Er gefriert nicht bei  $-40^{\circ}$ . Er lässt sich bei  $+71^{\circ}$  überdestilliren, wiewohl sein eigentlicher Siedepunkt höher zu liegen scheint. Bei einer Temperatur von  $93^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  (z. B. bei der Annäherung eines glühenden Eisens) explodirt er mit der furchtbarsten Gewalt und unter Feuererscheinung; er zerfällt dabei in Stickgas und Chlorgas, in dem Volum-Verhältniss von 1 : 3. Ein Tropfen bewirkt dabei einen stärkern Knall als ein Flintenschuss, und selbst offene Gefäße, worin er explodirt, werden davon zertrümmert. Er gehört daher zu den gefährlichsten Körpern, und alle Versuche damit erfordern die größte Vorsicht, Schirme von feinem Drahtgewebe vor die Apparate, Glasmasken vor das Gesicht, dicke Handschube u. dergl. Seinem Entdecker haben die Untersuchungen darüber nach einander ein Auge und mehre Finger gekostet.

Er ist besonders dadurch so gefährlich, dass er nicht allein durch Wärme für sich, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur durch die Berührung mit vielerlei andern Körpern explodirt. Am heftigsten explodirt er durch die Berührung mit Phosphor, sowohl im festen, als im aufgelösten Zustande; ferner mit dessen unoxydirten Verbindungen, mit Selen, Arsenik, Stickoxydgas, concentrirtem kaustischen Kali und Ammoniak, mit Baumöl und andern fetten und flüchtigen Oelen, selbst mit Caoutschuk.

Dagegen explodirt er nicht mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Kohle, Metallen, Säuren, Wachs, Butter, Stärke, Zucker, Gummi, Aether, Alkohol etc. Mit letzterm bildet er schweren Salzfäher unter Entwickelung von Stickgas.

Unter reinem Wasser zersetzt er sich allmählig und bildet mit seinen Bestandtheilen Chlorwasserstoffsäure und salpetrige Säure (H. Davy). Bei Gegenwart von Quecksilber, Kupfer und andern Metallen entsteht ein Chlormetall, und der Stickstoff geht langsam als Gas weg. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bildet er Ammoniak und frei werdendes Chlor. Mit verdünntem Ammoniak bildet er Salmiak und frei werdendes Stickgas. Mit Bromkalium bildet er Chlorkalium und Bromstickstoff.

(Ueber die Vermuthung von Millon, dass der Chlorstickstoff eigentlich ein Chloramid =  $N_2H_3Cl_2$  seyn könne, siehe *Berzelius, Jahresbericht* 19 p. 210 und 21 p. 59.)

Chlorür s. Chlormetalle.

Chlorvalerisinsäure, *acide chlorovalerisique*.

Formel:  $C_{10}H_{14}Cl_6O_4 = C_{10}H_{12}Cl_6O_3 + aq.$

Zusammensetzung (Dumas und Staffs):

		Berechnet.	Gefunden.
10 At. Kohlenstoff	= 758,54	29,63	29,7
14 " Wasserstoff	= 87,35	3,39	3,5
6 " Chlor	= 1327,95	51,48	50,8
4 " Sauerstoff	= 400,00	15,50	16,0
1 At. Chlorvalerisinsäure	= 2573,84	100,00	100,0

Wenn man Baldriansäure im Dunkeln, zuerst bei Abkühlung, später bei schwacher Erwärmung, mit trockenem Chlorgas behandelt, so lange noch Chlorwasserstoffsäure weggeht, und das aufgelöste Chlorgas durch einen Strom von kohlensaurem Gas vertreibt, so erhält man reine Chlorvalerisinsäure (Dumas und Stafs). — Man erhält sie in der Form eines durchsichtigen, geruchlosen Syrups, schwerer wie Wasser, von scharfem, brennendem Geschmack; er wird bei  $-18^{\circ}$  nicht fest, bei  $+30^{\circ}$  leicht flüssig und zersetzt sich bei  $110 - 120^{\circ}$  unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure.

Mit Wasser zusammengebracht, bildet die Chlorvalerisinsäure eine sehr flüchtige, schwach riechende Verbindung, welche bei  $100^{\circ}$  im leeren Raum einen Theil des aufgenommenen Wassers nicht abgibt. Die frisch bereitete wässrige Auflösung dieser Säure schlägt salpetersaures Silberoxyd nicht nieder, das Hydrat giebt damit einen reichlichen, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt (Dumas und Stafs). Vergleicht man die Formel der Chlorvalerisinsäure,  $C_{10}H_{14}Cl_6O_4$ , mit der des Baldriansäurehydrats,  $C_{10}H_{20}O_4$ , so ergibt sich, dass erstere aus dem Baldriansäurehydrat entsteht, indem in letzterm 6 At. Wasserstoff durch 6 At. Chlor ersetzt werden.

J. L.

Chlorvalerosinsäure, *acide chlorovalerosique*.

Formel der Säure im Silbersalz:  $C_{10}H_{10}Cl_8O_3$   
 » des Hydrats  $C_{10}H_{10}Cl_8O_3 + 3 aq.$

Zusammensetzung (Dumas u. Stafs).

wasserfr. Säure.		Hydrat mit 3 Aq.			
In 100 Thln.		In 100 Th.			
10 At. Kohlenstoff	758,54	26,35	10 At. Kohlenstoff	758,54	23,63
10 » Wasserstoff	62,39	2,15	16 » Wasserstoff	99,83	3,09
8 » Chlor	1770,60	61,11	8 » Chlor	1770,60	54,73
3 » Sauerstoff	300,00	10,36	6 » Sauerstoff	600,00	18,55
1 At. wfr. Sre. = 2891,53		100,00	1 At. Hydrat		3228,97
					100,00

Wenn man Baldriansäurehydrat, anstatt im Dunkeln, im Sonnenlicht der Einwirkung des trockenen Chlorgases aussetzt, so erhält man unter denselben Umständen eine an Chlor reichere Säure, die Chlorvalerosinsäure. Sie ist halbflüssig, geruchlos, von scharfem, brennendem, etwas bitterem Geschmacke, und schwerer wie Wasser; sie bleibt bei  $-18^{\circ}$  flüssig und wird beim Erhitzen zersetzt. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser und bildet mit 3 At. Wasser ein Hydrat. Die wässrige Auflösung dieser Säure fällt salpetersaures Silberoxyd erst nach einiger Zeit, sie zerlegt die kohlensauren Alkalien. Mit den Alkalien bildet die Chlorvalerosinsäure neutrale, den baldriansauren Salzen ähnliche Verbindungen, bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien wird sie übrigens augenblicklich zersetzt in Chlormetall und eine bräunliche nicht untersuchte Materie. Aus mäßig concentrirten, wässrigen Auflösungen von chlorvalerosinsauren Salzen scheiden stärkere Säuren Chlorvalerosinsäurehydrat mit 3 At. Wasser aus, welches bei  $-18^{\circ}$  sich unter Scheidung des Wassers trübt.

Das chlorvalerosinsäure Silberoxyd,  $C_{10}H_{10}Cl_8O_3 + AgO$ , bildet einen weissen, krystallinischen, in Wasser wenig, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag, der, im Dunkeln aufbewahrt, sich nach und nach in Chlorsilber und einen ölartigen Körper verwandelt.

Die Chlorvalerosinsäure lässt sich ihrer Zusammensetzung nach als Baldriansäure betrachten, in welcher 8 At. Wasserstoff, ohne Aenderung ihrer Constitution, durch 8 At. Chlor vertreten sind (Dumas u. Staffs).

J. L.

**Chlorwachs.** Von Reinsch zufällig erhaltenes Product, als er etwas Mandelöl in einen Chlorgasapparat gegossen hatte, um das Uebersteigen der Mischung zu verhindern. Es setzte sich ein weißer Ueberzug an die Wände des Gefäßes, der dem Wachs sehr ähnlich war, keinen Geschmack und Geruch besaß, mit grünesäumter Flamme brannte, sich in kaltem Alkohol fast gar nicht, in siedendem wenig löste, in Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich war. Von kohlen sauren Alkalien, Ammoniak, kochender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte wurde das Chlorwachs nicht verändert. Aetzkali verseifte (?) dasselbe mit Hinterlassung einer braunen schmierigen Materie. Durch Kochen mit Schwefelsäure und Erhitzen für sich wird es unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure zersetzt.

Dieser Körper konnte beim Einleiten von Chlor in verschiedene Oele nicht erhalten werden. Er scheint das Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf fette Körper zu seyn, und er bildete sich auch in der That, als wenig Oel in einem großen Gefäß, oder als dünne Schicht auf Wasser, mit Chlor behandelt wurde. Mandelöl und Ricinusöl scheinen am leichtesten in diese wachsähnliche Substanz übergeführt zu werden. Die Beobachtungen über die Einwirkung des Chlors auf die Oele sind noch unzureichend (s. *Journ. f. pract. Ch.* XIV. p. 257 — 267).

S.

**Chlorwasser,** — eine Auflösung von Chlorgas in Wasser, die man erhält durch Einleiten von Chlorgas in Wasser bis zur Sättigung. 1 Maß Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr nur 2 Maß Gas, und zwar nur langsam. Es geht daher viel von dem Gas unabsorbirt verloren, wenn man nicht einen Woulfschen Apparat anwendet, oder die Gasblasen in sehr viele, möglichst kleine zertheilt durch das Wasser aufsteigen lässt, oder auch so verfährt, dass man eine etwas weithalsige Retorte so ganz mit dem zu sättigenden Wasser vollfüllt, dass es bis etwa in die halbe Höhe des Halses zu stehen kommt, sie dann mit diesem nach oben gerichtet aufstellt und vermittelt einer am Ende etwas gebogenen Röhre das möglichst luftfreie Gas so einleitet, dass sich das, was nicht sogleich absorbiert wird, im Bauch ansammelt, hier längere Zeit mit dem Wasser in Berührung bleibt und mit demselben geschüttelt werden kann, bis es endlich an der Halsbiegung austreten und in einzelnen Blasen im Halse emporsteigen muss. Die Absorption wird durch Abkühlung befördert und vermehrt, jedoch darf das Wasser nicht bis 0° kalt seyn, weil sich sonst Chlorhydrat abscheidet.

Das Chlorwasser hat die grünlich gelbe Farbe und den erstickenden Geruch des Chlorgases. Es hat einen eigenen, herben Geschmack, und 1,003 specif. Gew. Frisch bereitet röthet es nicht das Lackmuspapier, sondern bleicht es. Beim Kochen verliert es alles Gas. Das Licht übt eine höchst merkwürdige Wirkung darauf aus, es bewirkt, dass das Chlor das Wasser zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Entwicklung von Sauerstoffgas. Im Sonnenschein geht dies rasch, im zerstreuten Tageslicht nur langsam vor sich. Sobald das Wasser eine gewisse Menge Säure enthält, scheint seine Zersetzung aufzuhören. Um Chlorwasser zu conserviren, muss man es stets im Dunkeln oder in Fla-

schen, die mit schwarzem Papier oder Firnis überzogen sind, aufbewahren. Bei etwas über  $0^{\circ}$  setzt es Chlorhydrat in kleinen Krystallen ab. Gefriert es, so ist das über den letzteren gebildete Eis frei von Chlor.

Das Chlorwasser wird, unter dem Namen *Aqua chlorata* oder *oxy-muriatica*, *Liquor chlori*, als äußeres und inneres Medicament gebraucht. Es muss zu diesem Behuf vollständig gesättigt seyn, der Arzt kann dann die erforderliche Verdünnung vorschreiben. Bei seiner Bereitung muss das Gas zuvor gewaschen werden, indem man es durch eine kleine, mit Wasser gefüllte Flasche und dann erst in das zu sättigende Wasser leitet.

Als Waschgefäß wendet man mit Vortheil die in nebenstehender Fig. 11.

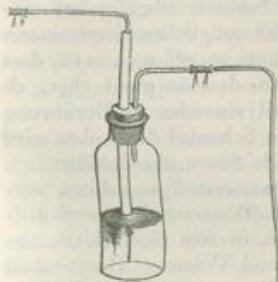


Fig. 11. abgebildete und beim Art. Chlor beschriebene Flasche an. Es muss im Dunkeln im Keller in mit Glasstöpseln versehenen, wohlschließenden Flaschen, die man umgekehrt auf die Stöpsel stellt, aufbewahrt werden. Vorm Licht nicht geschützt, in schlecht schließenden Flaschen mit Korkstöpseln, verliert es bald einen großen Theil seines Chlorgehalts und wird sauer. Bei seinem Gebrauche darf es nicht in Vermischung mit Extracten, Syrupen, Decocten und dergl. gegeben werden, weil das Chlor sogleich die Pflanzenstoffe zersetzt, sich in

Salzsäure verwandelt und dadurch seine Wirksamkeit verliert. *Wr.*

### Chlorwasserstoffäther s. Chloräthyl.

Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, *Chloridum hydricum*, *Acidum muriaticum*; in liquidem Zustand als *Spiritus salis fumans* schon seit alten Zeiten bekannt. Formel:  $H_2 Cl_2 = 455,129$ .

#### Zusammensetzung:

			Spec. Gew.
1 Aeq. Chlor.....	442,650	97,26 = $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas	..... 1,2201
1 Aeq. Wasserstoff ..	12,479	2,74 = $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas	0,0344
1 Aeq. Chlwrstoff...	455,129	100,00	1 Vol. Chlwrstoffg. 1,2545

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein Gas und kann durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente hervorgebracht werden. Die beiden Gase vereinigen sich zu gleichen Mafstheilen ohne Verdichtung. Im Dunkeln wirken sie nicht auf einander, die Vereinigung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einfluss des Lichts; im gewöhnlichen Tageslicht geschieht sie allmählig, im directen Sonnenlicht momentan und unter Feuererscheinung (Gay-Lussac u. Thénard). Eine mit gleichen Volumtheilen der Gase im Dunkeln gefüllte und verkorkte Flasche, aus dem Schatten in den Sonnenschein geworfen, explodirt in der Luft mit starkem Knall. Bei überschüssigem Chlor erfolgt die Explosion zuweilen schon im zerstreuten Tageslicht. Auf gleiche Weise wirkt das Licht des indianischen Weisfeuers und eines starken galvanischen Stromes. Unter rothem Glas geht die Verbindung nicht vor sich, wohl aber unter blauem (Seebeck). Gleich dem Licht wirkt schon eine Temperatur von  $150^{\circ}$  und der elektrische Funke. — Die Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner durch Einwirkung von Chlor auf die meisten Wasserstoffverbindungen, ferner durch wechselseitige Zersetzung vieler Chlor-Ver-

bindungen mit Wasser (s. Chlor), so wie durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Chlorüre der wasserzersetzenden Metalle.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechend und erstickend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack. Lackmus wird davon stark geröthet. Specif. Gew. = 1,2545. Es ist nicht brennbar. Es wird in außerordentlicher Menge von Wasser absorbiert und kann nur über trockenem Quecksilber aufgesammelt werden. Unter einem Druck von 40 Atmosphären und bei  $+10^0$  condensirt es sich zu einem farblosen, höchst leicht beweglichen Liquidum, welches schwerer als Wasser ist (H. Davy). Man erhält sie in diesem Zustand, wenn man in einem zugeschmolzenen starken Glasrohr concentrirte Schwefelsäure und Kochsalz oder besser Salmiak allmählig auf einander wirken lässt, ein Versuch, der wegen der möglichen Explosionen die größte Vorsicht erfordert. Das Glasrohr muss so gebogen seyn, dass man das Salz und die Säure so einbringen kann, dass sie nicht eher, als nachdem man das Rohr zugeschmolzen hat, mit einander in Berührung kommen. Der in einem Winkel gebogene leere Schenkel des Rohrs wird stark abgekühlt, wodurch die condensirte liquide Säure überdestillirt.

Kalium, Zink, Zinn, Eisen etc. in Chlorwasserstoffgas erhitzt, zersetzen dasselbe unter Abscheidung von  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasserstoffgas und Bildung von Chlorüren. Die Oxyde vieler Metalle, in dem Gas erhitzt, absorbiren dasselbe unter Bildung von Chlorür und Wasser. Baryt- und Strontianerde werden darin bei gewöhnlicher Temperatur glühend.

Die Darstellung des Chlorwasserstoffsäuregases geschieht am besten aus Kochsalz (Chlornatrium) durch Einwirkung von concentr. Schwefelsäure. Man wendet dazu einen gewöhnlichen Gasentwickelungsapparat an, nur so beschaffen, dass man ihn erwärmen kann. Er muss mit einer Eingießröhre versehen seyn, weil man die Schwefelsäure nur allmählig auf das Kochsalz fließen lassen darf; sie muss dabei etwas lang oder durch einea Kork verschließbar seyn, wegen des Drucks, den das Quecksilber worüber das Gas aufgefangen wird, entgegensetzt. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, die Masse schäumt dabei stark und steigt leicht über. Daher ist es zweckmäßig, das Kochsalz vorher zu schmelzen und in möglich großen Stücken, oder auch Stücke von Steinsalz anzuwenden. Will man das Gas vollkommen trocken haben, so muss man es durch ein mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr leiten. Die Aufsammlungsgefäße so wie das Quecksilber müssen vollkommen trocken seyn, weil letzteres sonst mehr oder weniger angegriffen wird und die Gefäße verunreinigt. Man sammelt das Gas nicht eher auf, als bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, was man daran erkennt, dass das Gas ohne Rückstand von Wasser absorbiert wird. Man erwärmt den Entwicklungsapparat nicht eher, als bis alle erforderliche Schwefelsäure zu dem Kochsalz gegeben ist und bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr erfolgt. Es wird hierbei das basische Wasser der Säure zersetzt, sein Wasserstoff bildet mit dem Chlor des Chlornatriums Chlorwasserstoff, welcher als Gas entweicht, sein Sauerstoff oxydirt das Natrium zu Oxyd, welches mit der Schwefelsäure verbunden bleibt. Es zersetzt sich 1 Äequiv. Chlornatrium = 733,55 mit 1 Aeq. Schwefelsäure = 613,64, man hat also auf 7 Thle. Salz 6 Thle. Säure anzuwenden, ein Verhältniss, wodurch neutrales schwefelsaures Natron entstehen würde. Indessen ist dies Verhältniss weniger vortheilhaft, weil hierbei im Anfang nur die Hälfte des Kochsalzes zersetzt und

zweifach-schwefelsaures Natron gebildet wird, welches erst bei Anwendung einer höhern Temperatur auf die zweite Hälfte des Kochsalzes zersetzend wirken würde. Es ist daher besser, die doppelte Menge von Säure anzuwenden, d. h. eine solche Menge, dass gleich von Anfang an der ganze Natriumgehalt des Kochsalzes in saures schwefelsaures Natron verwandelt werden kann (Mitscherlich).

Liquide Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, eine Auflösung des Chlorwasserstoffsäuregases in Wasser, die Form, in welcher diese Säure als eines der wichtigsten Reagentien gewöhnlich angewendet wird. Das Gas wird von Wasser in ungewöhnlich-großer Menge, unter starker Erhitzung und, wenn es rein ist, so momentan absorbiert, dass ein damit angefülltes Gefäß, mit der Mündung in Wasser gebracht, von diesem so plötzlich angefüllt wird, wie wenn es luftleer wäre. Der Versuch ist nur in kleinerem Maßstabe und mit starken Gefäßen ausführbar, da z. B. eine grössere weite Glocke durch den plötzlichen Stofs des einstürzenden Wassers zertrümmert werden könnte. Bei 0° Temperatur absorbiert das Wasser sein 464 faches Volumen Gas, es wird dadurch stark rauchend und bekommt 1,21 specif. Gew. Es enthält dann über 40 Proc. seines Gewichts Säure, oder ziemlich nahe auf 1 Aeq. Säure 6 Aeq. Wasser. Das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Wasser enthält 38 Proc. Säure und hat 1,19 specif. Gew. Die gesättigte Säure siedet bei sehr niedriger Temperatur, indem Chlorwasserstoffsäuregas weggeht. Eine Säure von 1,19 kocht bei 60°; der Siedepunkt erhöht sich beständig bis zu 110°, wobei die Säure dann, mit 1,094 specif. Gew. und 19 Proc. Säuregehalt, unverändert überdestillirt. Sie ist nicht rauchend. Eine Säure von geringerm Gehalt siedet bei niedrigerer Temperatur als 110°, bis sich ihr Gehalt durch Entweichung einer wasserhaltigeren Säure wieder auf 19 Proc. erhöht hat.

Nach E. Davy enthält die liquide Salzsäure bei verschiedenem specif. Gew. und 7,2° Temperatur in 100 Thln. folgende Mengen an Säure:

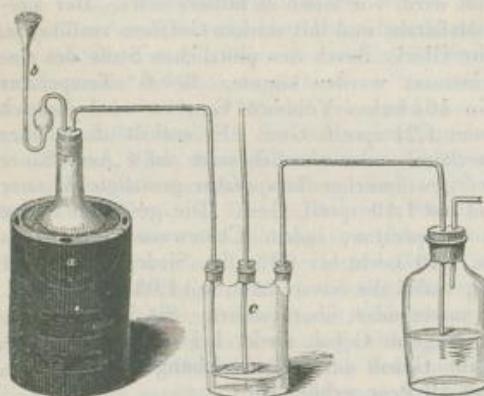
Specif. Gew.	Säure-Proc.	Specif. Gew.	Säure-Proc.
1,21 . . . . .	42,43	1,10 . . . . .	20,20
1,20 . . . . .	40,80	1,09 . . . . .	18,18
1,19 . . . . .	38,38	1,08 . . . . .	16,16
1,18 . . . . .	36,36	1,07 . . . . .	14,14
1,17 . . . . .	34,34	1,06 . . . . .	12,12
1,16 . . . . .	32,32	1,05 . . . . .	10,10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

Die concentrirte Salzsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, ätzend saures Liquidum, welches auf manche organische Materien ähnlich verkohlend wirkt wie Schwefelsäure. Sie erstarrt erst unter — 40°. Die wasserzersetzenden Metalle löst sie unter Wasserstoffgasentwicklung auf, die Oxyde unter Bildung von Chlorüren und Wasser. Mit concentr. Salpetersäure zersetzt sie sich in Wasser, salpetrige Säure und Chlor (s. Königswasser).

Die Bereitung der Salzsäure geschieht dadurch, dass man aus Kochsalz mit Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt und dasselbe

in Wasser leitet, indem man auch hier aus dem oben angegebenen Grund am vortheilhaftesten auf 1 Aeq. Salz 2 Aeq. Schwefelsäure, d. h. auf 7 Thle. Salz 12 Thle. Schwefelsäure anwendet. Selbst schon bei  $8\frac{1}{4}$  Säure geht die Zersetzung des Salzes ziemlich leicht und vollständig vor sich. Der Apparat dazu ist sehr einfach, er besteht aus dem Entwicklungsgefäß, aus einer Vorlage oder einem Reinigungsgefäß und aus dem Gefäß, welches das zu sättigende Wasser enthält, alle drei luftdicht verbunden durch Gasleitungsrohren. Als Entwicklungsgefäß kann man einen Kolben, eine tubulirte Retorte, eine Kruke von Steingut oder selbst eine gewöhnliche weitbauchige Wasserflasche anwenden, wenn man sie in eine Sandkapelle stellt. Die nebenstehende Fig. 12. stellt

Fig. 12.



einen solchen Apparat vor. *a* ist der in eine Sandkapelle eingesetzte Entwicklungskolben mit dem Kochsalz; durch die Trichter- oder Sicherheitsröhre *b* wird die Schwefelsäure eingefüllt, *c* ist eine dreihalsige, nur ganz wenig Wasser enthaltende Flasche zur Aufnahme von überspritzenden Theilchen oder sonstigen Verunreinigungen;

die dritte Flasche, von ganz beliebiger Form, enthält das zu sättigende Wasser. Der Hals des Kolbens wird mit einem guten Korkstöpsel, oder besser mit einem aus Holz oder Speckstein gedrehten und mit zwei Oeffnungen durchbohrten Stöpsel, durch den die beiden Röhren gehen, verschlossen. Alle Fugen werden mit einem Kitt aus Thon und Leinölfirnis luftdicht verstrichen. Die Röhre *c* in der dreihalsigen, mit luftdicht schließenden Körken verschlossenen Flasche dient als Sicherheitsröhre, um das Zurücksteigen des Inhalts aus der letzten Flasche zu verhüten. Uebrigens, da die entstehende Säure schwerer ist als Wasser und in diesem fortwährend herunterfließt, so braucht man die Mündungen der Leitungsröhren nur wenige Linien tief in das Wasser tauchen zu lassen, das Gas wird dennoch vollständig absorbiert und es wird dadurch unnöthiger Druck auf die Fugen vermieden. Die Flasche, welche das zu sättigende Wasser enthält und deren Hals, so wie die Figur zeigt, verschlossen oder auch ganz offen seyn kann, muss in einem Gefäß mit kaltem Wasser stehen, weil sich das Wasser bei der Absorption des Gases sehr stark erhitzt und dadurch nicht vollständig mit Gas gesättigt werden könnte. Auch muss das Kühlwasser öfters erneuert werden. Die Flasche darf nicht ganz angefüllt seyn, weil sich das Volumen des Wassers vermehrt. Nachdem der Apparat so vorgerichtet steht, wird die Schwefelsäure nach und nach in kleinen Antheilen durch die Trichter- oder Sicherheitsröhre eingegossen. Man kann sie von der Concentration, wie sie im Handel vorkommt, oder verdünnt anwenden. Erst wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung nachlässt, fängt man an, sie durch unter-

gelegtes Feuer zu unterstützen und erhitzt so lange, als noch Gas entwickelt wird. Auf jedes Pfund Kochsalz kann man, um concentrirte Salzsäure zu bekommen, 1 Pfund Wasser in die Sättigungsflasche nehmen. Indessen braucht man sich nicht hiernach zu richten, indem man die Flasche mit einer andern vertauschen kann, sobald das Wasser der ersten vollständig gesättigt ist, was man daran erkennt, dass die Blasen unabsorbirt durch die Säure hindurch gehen.

Eine andere Einrichtung des Apparats ersieht man aus beistehender

Fig. 13.

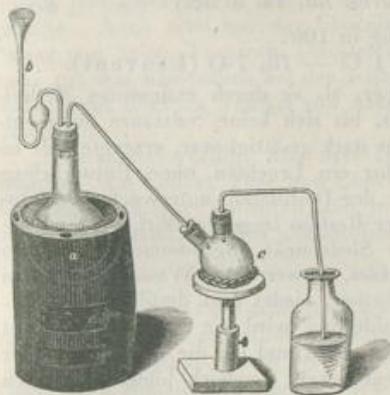


Fig. 13, die keiner Erklärung bedarf. Würde man auf *a* keine Eingießröhre anwenden, die hier zugleich als Sicherheitsröhre wirkt und das Zurücksteigen verhütet, so müsste man als Sicherheitsröhre durch ein zweites Loch in einem Kork von *c* eine gerade, bis auf den Boden reichende Röhre stecken, und in das Gefäß *c*, um die Mündung dieser Röhre abzuschließen, eine kleine Lage Wasser gießen. Uebrigens kann man die Eingussröhre auf *a* nur unter der Voraussetzung entbehren, dass man nicht ganz concentrirte, sondern mit etwa  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Wasser

verdünnte und wieder erkaltete Schwefelsäure, am besten eine Säure von 1,6 specif. Gew., anwendet, die erst mit Hülfe von Wärme auf das Kochsalz stärker zu wirken anfängt. Einen zu großen Zusatz von Wasser muss man jedenfalls vermeiden, weil sonst zu viel liquide Säure in das Gefäß *c* überdestillirt.

Die im Handel vorkommende rohe, ordinäre Salzsäure wird gewöhnlich bei der Soda-Fabrication als Nebenproduct gewonnen durch Destillation des Kochsalzes mit Schwefelsäure in großen eisernen Cylindern, die durch Röhren mit einem System von Woulf'schen Flaschen von Steingut, die Wasser enthalten, in Verbindung gesetzt werden. Diese rohe Säure ist gelb, sie ist verunreinigt durch Eisenchlorid, Schwefelsäure und schwellige Säure, zuweilen auch durch Zinn und arsenige Säure. Da sie sehr wohlfeil ist, so kann man sie anwenden, um daraus durch Destillation reine Säure darzustellen, nachdem man durch Zumischung von etwas Braunsteinpulver die schwellige Säure darin entfernt hat. Die Gegenwart dieser letztern, die sich nicht immer durch den Geruch wahrnehmen lässt, erkennt man daran, dass sich krystallisirtes Zinnchlorür in solcher Salzsäure unter Trübung und Entstehung einer gelben Farbe auflöst und darin nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn erzeugt. Wendet man eine rauchende Säure an, die bei der Destillation anfangs Salzsäuregas entweichen lässt, so hat man in die, jedenfalls gut abzukühlende Vorlage etwas Wasser vorzuschlagen. Es versteht sich, dass man nicht zur Trockne destillirt.

Wr.

Chlorweinsäure (Weinchlorwasserstoffsäure). Unter diesen Namen beschrieb Hayes eine eigenthümliche Säure, die mit Kalk

verbunden erhalten werden sollte, wenn Chlor in Weingeist geleitet und mit Kalkmilch gesättigt, oder wenn Chlorkalk (unterchlorigsaurer Kalk) in Alkohol gelöst wird. Nach der Untersuchung von Schoedler ist jedoch die in beiden Fällen erhaltene krystallinische Verbindung ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk, welches von Fritzsche bereits früher direct dargestellt worden ist. Seitdem Malaguti das Acetyloxydchlorid (s. Chloräther) entdeckte, das sich mit Alkalien in essigsaures Salz und Chlormetall zerlegt, darf man annehmen, dass die Gegenwart dieser Körper in den genannten Fällen die Bildung des Doppelsalzes veranlasst. (*S. Ann. d. Pharm. Bd. 14. S. 38.*) S.

Chloryl. Zusammensetzung in 100:  
50, 5 C — 1, 7 H — 62, 1 Cl — 15, 7 O (Laurent).

Laurent erhielt diesen Körper, als er durch essigsaures Methyl-oxyd langsam Chlor streichen liess, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte. Als die Flüssigkeit schon stark gesättigt war, erzeugte jede im Dunkeln eintretende Blase von Chlor ein Leuchten, ohne Entwicklung von Wärme. Das Product wurde der Destillation unterworfen, das zuerst Uebergende entfernt und der Rest so lange destillirt, bis die Flüssigkeit einen beinahe beständigen Siedepunkt angenommen hatte, wo Chloryl überging. Dasselbe ist farblos, schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, siedet und destillirt unverändert bei 145°. Von wässriger Kalilösung wird die Verbindung leicht zersetzt, indem die Flüssigkeit braun wird und ein die Augen reizender süßlich schmeckender Dampf sich entwickelt. Zugleich bildet sich neben einem eigenthümlichen, von Laurent Chlormethylas genannten Oel, Chlorkalium und wahrscheinlich Ameisensaures Kali.

Laurent giebt dem Chloryl die Formel  $C_6 H_6 Cl_6 O_2$ , obgleich dasselbe, darnach berechnet, 2 Proc. (59,7) Chlor weniger enthalten würde, als nach der Analyse. Er betrachtet es als essigsaures Methylenhydrat, worin 6 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind nach folgender Formel:  $C_4 H_2 Cl_4 O_3 + C_2 H_2 Cl_2 + H_2 O$ , analog mit  $C_4 H_6 O_3 + C_2 H_4 + H_2 O$ . Die Verbindung  $C_4 H_2 Cl_4 O_3$  nennt er Chloressigsäure und die Verbindung  $C_2 H_2 Cl_2$  ist das oben erwähnte Chlormethylas.

Der Umstand, dass Malaguti bei Behandlung des essigsauren Methyloxyds mit Chlor das Chloryl nicht zu erhalten vermochte, und die Mangelhaftigkeit der Untersuchung machen Laurent's Resultate sehr ungewiss. (*S. Ann. d. Pharm. Bd. 22. S. 297.*) S.

Chlorzimmetsäure (Chlorcinnamylsäure), Product der Einwirkung des Chlors auf Zimmetsäure. Zäher schmieriger Körper, leicht löslich in siedendem Wasser und beim Erkalten desselben in Flocken niederfallend, aus Alkohol krystallisirend. Bildet mit Alkalien, Erden und einigen Metalloxyden leicht lösliche Verbindungen; wird von Silberlösung nicht zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird dieser Körper ohne Entwicklung von Salzsäure zersetzt. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Brom und Jod verhalten sich auf analoge Weise gegen Zimmetsäure. (*Herzog im Arch. d. Pharm. XX. p. 159 — 180.*) S.

Chocolate wird ein Gemisch von fein zerriebenem Cacao mit Zucker und einem Zusatz von Gewürzen genannt, das, mit Wasser oder Milch gekocht, ein beliebtes und nahrhaftes Getränk bildet. Die Cacao-bohnen werden leicht geröstet, entschält, zerbrochen und in einem erwärmten Mörser höchst fein zerrieben. Bei größeren Mengen dienen

hierzu eigene Kessel (Chocoladekessel), in welchen eine schwere Keule, Walze oder Kugel durch eine beliebige Kraft bewegt wird. Hat die durch das Schmelzen der Cacaobutter einen flüssigen Brei bildende Masse die erforderliche Feinheit erreicht, so wird gepulverter Zucker, gewöhnlich ein gleiches Gewicht, nebst den Gewürzen, Zimmt, Vanille, Perubalsam u. a. m. ( $\frac{1}{2}$  bis 1 Quentchen auf 1 Pfund Masse) hinzugemischt und die noch warme Masse in flache Blechformen gebracht, wo sie die Gestalt von Tafeln annimmt. Chocolade ohne Gewürz wird Gesundheitschocolade genannt. Die Mooschocolade erhält einen Zusatz von höchst fein gepulvertem isländischen Moos oder eingetrockneter Moosgallerte. Auch setzt man der Chocolade Stärke, Arrow-root, Reismehl, Pulver von Salep, Traganth, gerösteten Hülsenfrüchten, Eichen u. dergl. mehr zu, was namentlich bei den wohlfeilen Sorten geschieht. Die Chocolade dienet öfter als Vehikel von Arzneisubstanzen, wie China, Wurm-samen etc.

Es ist merkwürdig, dass drei Getränke von so verbreitetem Gebrauche, wie Caffee, Thee und Chocolade, an dem Caffein, Thein und Theobromin, Körper enthalten, die, in ihrer Zusammensetzung identisch oder nahegehend, zu den stickstoffreichsten der organischen Stoffe gehören.

S.

Cholansäure (*acidum cholanicum*), von Berzelius in lange aufbewahrter Galle aufgefunden. Zusammensetzung unbekannt.

Diese Substanz wurde von Berzelius auf folgende Weise aus Galle, die 8 Monate im eingedampften Zustande aufbewahrt worden war, dargestellt. Die im Wasserbade vollkommen getrocknete Masse wurde durch Aether von Fett befreit, in Alkohol gelöst, der Farbstoff durch Behandlung mit Chlorbarium und Barytwasser (s. Galle) entfernt, der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wodurch ein pflasterähnlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst, zur Honigconsistenz verdampft, in hundertmal so viel Wasser klar gelöst, bis auf den vierten Theil eingekocht, wodurch ein weißer Niederschlag entstand, der in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium versetzt wurde. Es entstand unlöslicher cholansaurer Baryt, der durch Kochen mit kohlen-saurem Natron zersetzt wurde. Aus dem löslichen Natronsalz fällte Salzsäure die Cholansäure als weißen, flockigen, unlöslichen Körper, der erdig, abfärbend, geruch- und geschmacklos ist, erst weit über  $+ 100^{\circ}$  schmilzt, zu einer klaren, farblosen Masse erstarrt und zum Theil destillirbar ist, ein andrer Theil wird zersetzt. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie nicht schmelzbar und nur äußerst wenig löslich; in Alkohol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Aether nur wenig, kann aber bei sehr langsamem, freiwilligem Verdunsten krystallinisch erhalten werden. Sie zersetzt die kohlen-sauren Alkalien und verbindet sich mit den alkalischen Basen zu in Wasser und Alkohol löslichen, bitter schmeckenden, gummiartig eintrocknenden Verbindungen, die unlöslich sind in starken, kohlen-sauren, alkalischen Laugen. Das Barytsalz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Durch Kochen mit kautischem Kali wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch Salzsäure, indem dadurch ein Körper entsteht, der sich nicht mehr mit Alkalien verbindet und in Alkohol schwer löslich ist, woraus er sich erst beim freiwilligen Verdunsten erdig abscheidet.

V.

Choleinsäure (*acide choléique*). Der Namen ist von  $\chi\acute{o}\lambda\eta$ , Galle, abgeleitet; sie wurde zuerst rein von Demarçay dargestellt und als eine eigenthümliche Materie, welche den Hauptbestandtheil der Ochsen-galle bildet, beschrieben. Berzelius' und Gmelin's Gallenharz ist dieselbe Substanz in mehr oder weniger zersetztem Zustande.

Obschon leicht aus der Galle abscheidbar, ist es doch schwierig, die Choleinsäure rein zu erhalten, was noch am besten auf folgende Art gelingt: 10 Thle. vorher mit Alkohol behandelter Galle werden in 100 Thln. Wasser gelöst und mit 2 Thln. Schwefelsäure, die mit 10 Thln. Wasser verdünnt wird, versetzt und bei sehr gelinder Wärme verdampft, bis die Flüssigkeit sich trübt und ölarartige Tröpfchen absetzt. Nach dem Erkalten findet man Cholesterin und Margarinsäure auf der Flüssigkeit schwimmend, ein grünes Magma von der Consistenz des gestandenen Olivenöls aber auf dem Boden abgeschieden; dies ist die Choleinsäure. Man gießt die Flüssigkeit ab, filtrirt sie, um Cholesterin und Margarin zu trennen, und verdampft bis zu  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens, wodurch man noch mehr von der Säure erhält, die jedoch leicht schon mit Cholidinsäure gemengt ist. Man löst den Niederschlag, nachdem man ihn mit Wasser gut abgewaschen hat, in Alkohol, setzt soviel Barytwasser zu, um die etwa noch vorhandene Schwefelsäure zu fällen, verdampft zur Syrupsconsistenz, schüttelt den Rückstand mit Aether, wodurch noch Spuren von Margarinsäure entfernt werden, und trocknet den Rückstand unter der Luftpumpe. So dargestellt enthält die Choleinsäure fast immer noch etwas Natron und Baryt und den Farbstoff. — Auch wenn mit Alkohol behandelte Galle durch essigsäures Blei gefällt, der Niederschlag durch gelindes Erwärmen geschmolzen, mit Wasser abgewaschen, mit kochendem Alkohol, der ein saures Salz löst und ein basisches in Verbindung mit dem Farbstoff zurücklässt, extrahirt, die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, verdampft, in möglichst wenig Alkohol gelöst, filtrirt, mit Aether zur Abscheidung der Margarinsäure geschüttelt und wie oben zur Trockne gebracht wird, erhält man die Choleinsäure, die aber stets etwas Schwefel und Natron enthält.

Trocken ist sie eine gelbe, zerreibliche, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse von bitterm Geschmacke, deren Staub sehr reizend auf die Schleimhaut des Schlundes und der Nase wirkt. Sie ist fast unlöslich in Aether, etwas löslicher in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung trübt sich nach einigen Tagen und es setzt sich ein Theil der Säure in gelben Tropfen ab, es bleibt aber doch soviel gelöst, dass die Flüssigkeit Lackmus röthet, wenn auch minder stark als die alkoholische Lösung. Die Säure ist nicht flüchtig, bei  $120^{\circ}$  schmilzt sie, erst bei mehr als  $200^{\circ}$  wird sie zersetzt, brennt mit stark rausender Flamme und hinterlässt eine voluminöse Kohle. Sie zersetzt die kohlen-sauren Alkalien und Erden schon in der Kälte und bildet damit nur saure Salze. Essigsäure zersetzt das künstlich dargestellte choleinsäure Natron, aber nicht die Galle. Die Säuren scheiden die Choleinsäure zuerst als flockigen Niederschlag ab, der aber bald zu Tropfen zusammenbackend, sich an die Gefäßwände anhängt. Durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure wird sie in der Wärme und bei gehöriger Concentration in Cholidinsäure und Taurin; durch Salpetersäure, unter Entwicklung von Stickoxyd, in einen eigenthümlichen weißen Körper; durch ätzende Alkalien in Cholsäure und Ammoniak zersetzt.

**Choleinsaures Natron.** Durch Versetzen der Choleinsäurelösung in Alkohol mit kautischem Natron, Durchleiten von Kohlensäure, Filtriren, Abdampfen der Lösung, Wiederaufnehmen des Rückstandes in Alkohol und Verdampfen zur Trockne erhält man das choleinsaure Natron. Es reagirt schwach alkalisch, stellt ein braunes Magma dar, welches, unter der Luftpumpe getrocknet, zerreiblich wird und an der Luft Feuchtigkeit anzieht, in allen seinen Eigenschaften der Galle sehr ähnlich, in Wasser und Alkohol sehr löslich ist. Es enthält 7,76 Proc. Natron, die in Alkohol gelöste getrocknete Galle 7,67, wornach das Aequivalent der Choleinsäure = 5021 seyn würde.

**Choleinsaures Bleioxyd** erhält man, wenn das Natronsalz mit salpetersaurem Bleioxyd gemischt wird, wodurch man zuerst einen weissen, käsigen Niederschlag erhält; ein basisches Salz erhält man durch Fällung mit Bleiessig; beide sind in Wasser fast unlöslich, backen selbst in der Flüssigkeit harzartig zusammen und lösen sich in Essigsäure.

**Choleinsaures Kali** wird wie das Natronsalz erhalten und besitzt dieselben Eigenschaften. Wird die alkoholische Lösung der Choleinsäure mit doppelt kohlensaurem Kali oder Natron digerirt, so erhält man saure Salze.

**Choleinsaurer Kalk, Baryt und Strontian** sind in Wasser und Alkohol löslich und hinterlassen beim Verdampfen harzartige Magma.

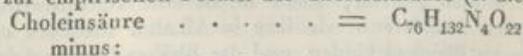
**Choleinsaures Silberoxyd** ist ein weisser Niederschlag, der 34 Proc. Silber enthält, wornach das Atomgewicht der Säure, wenn man sie als mit 2 At. Silberoxyd verbunden betrachtet, 5046 seyn würde.

Was die Zusammensetzung und Constitution der Choleinsäure betrifft, so kennt man davon wenig mehr, als die relativen Verhältnisse ihrer Elemente. Berzelius hat neuerdings zu zeigen versucht, dass die von Demarçay als Choleinsäure bezeichnete Substanz ein Gemenge sey von sechs in ihren Eigenschaften von einander abweichenden Körpern [Fellinsäure, Bilin, Cholinsäure (Bilifellinsäure), Dyslysin, Biliverdin und Bilifulvin], allein es bleibt zu entscheiden übrig, ob diese Materien nicht Producte einer Metamorphose der Choleinsäure, d. h. als solche darin nicht präexistirt sind (s. hierüber d. Art. Galle).

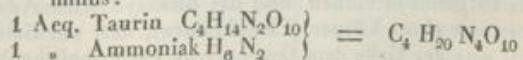
Es gibt nur eine einzige Formel für die Choleinsäure, welche eine analytische Entwicklung ihrer Zersetzungsproducte gestattet; diese Formel ist  $C_{70}H_{132}N_4O_{22}$ , oder  $C_{38}H_{66}N_2O_{11}$ . Die Zusammensetzung wäre hiernach:

	Berechnet.	Demarçay: Dumas: Gefunden.	
Kohlenstoff . . .	63,24 . . .	63,707 . . .	63,5
Wasserstoff . . .	8,96 . . .	8,821 . . .	9,3
Stickstoff . . .	3,85 . . .	3,255 . . .	3,3
Sauerstoff . . .	23,95 . . .	24,217 . . .	23,9
	100,00 . . .	100,000 . . .	100,0.

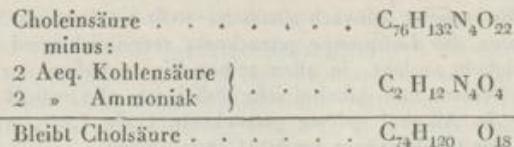
Zieht man von dieser Formel für die Choleinsäure, welche eine analytische Entwicklung ihrer Zersetzungsproducte gestattet; diese Formel ist  $C_{70}H_{132}N_4O_{22}$ , oder  $C_{38}H_{66}N_2O_{11}$ . Die Zusammensetzung wäre hiernach:



minus:



Nimmt man von der Formel der Choleinsäure die Bestandtheile der Kohlensäure und des Ammoniaks (die Elemente des Harnstoffs plus 2 At. Wasser) hinweg, die sich durch Einwirkung von ätzendem Kali daraus bilden, so bleibt die Formel der Cholsäure:



Was hier mit *Choleinsäure* bezeichnet wird, ist die Galle selbst, getrennt von den anorganischen Bestandtheilen (Salzen u. s. w.), die sie enthält. Durch Bleiessig, bei Gegenwart von Ammoniak, treten alle ihre organischen Bestandtheile an Bleioxyd, indem sie sich damit zu einem unlöslichen, harzartigen Niederschläge verbinden; der mit dem Bleioxyd verbundene Körper enthält allen Kohlenstoff und Stickstoff der Galle. Was mit *Choloidinsäure* bezeichnet wird, ist die Substanz, die man erhält, wenn die durch Alkohol von den darin unlöslichen Stoffen befreite Galle mit einem Uebermaß von Salzsäure im Sieden erhalten wird. Sie enthält allen Kohlenstoff und Wasserstoff der Galle, bis auf diejenigen Mengen dieser Elemente, welche in der Form von Taurin und Ammoniak ausgetreten sind. Die *Cholinsäure* enthält die Bestandtheile der Galle, von denen sich die Elemente des kohlen-sauren Ammoniaks getrennt haben.

Diese drei Stoffe enthalten also die Producte der Metamorphose der ganzen Galle, ihre Formeln drücken die Anzahl der Elemente ihrer Bestandtheile aus. Keiner davon ist in der Form, in der wir ihn gewinnen, fertig gebildet in der Galle enthalten; ihre Elemente sind in einer andern Weise mit einander verbunden, wie in der Galle, allein die Art, wie sie geordnet sind, hat auf die Festsetzung ihres relativen Verhältnisses durch die Analyse nicht den geringsten Einfluss. In der Formel selbst liegt demnach keine Hypothese, sie ist ein reiner Ausdruck der Analyse. Aus wie viel verschiedenen Substanzen die Choleinsäure, Choloidinsäure u. s. w. auch bestehen mag, die relative Anzahl ihrer Elemente zusammengenommen wird durch die aufgefunden Formel ausgedrückt.

Die Untersuchung der Producte, welche aus der Galle durch die Einwirkung der Luft und chemischer Agentien hervorgebracht werden, können für pathologische Zustände von Wichtigkeit werden, allein bis auf das allgemeine Verhalten der Galle ist die Kenntniss dieser Producte dem Physiologen völlig unnütz, es ist eine Last, die ihm das Vorschreiten erschwert. Von keinem einzigen der 38 oder 40 Stoffe, in die man die Galle zerlegt hat, lässt sich mit Gewissheit behaupten, dass er fertig gebildet darin enthalten ist, von den meisten weiß man mit Bestimmtheit, dass sie Erzeugnisse der Materien sind, die man darauf einwirken liefs.

Die Galle enthält Natron, allein sie ist eine Natronverbindung der merkwürdigsten Art; wenn wir ihre in Alkohol löslichen organischen Bestandtheile an Bleioxyd binden und das Bleioxyd wieder davon scheiden, so haben wir einen Körper (*Choleinsäure*), der, mit Natron zusammengebracht, eine der Galle dem Geschmacke nach ähnliche Verbindung wieder bildet; allein es ist keine Galle mehr; die Galle kann mit Pflan-

zensäuren, ja mit verdünnten Mineralsäuren, vermischt werden, ohne Trübung, ohne einen Niederschlag zu bilden, während die eben erwähnte Verbindung der Choleinsäure durch die schwächsten Säuren zersetzt und alle Choleinsäure wieder abgeschieden wird. Die Galle ist demnach keineswegs als choleinsaures Natron zu betrachten. In welchem Zustande, kann man weiter fragen, ist das Cholesterin, die Margarinsäure und Talgsäure, die man darin nachweist, in der Galle enthalten? Das Cholesterin ist in Wasser nicht löslich, mit Alkalien nicht verseifbar, die Verbindungen der genannten, fetten Säuren mit Alkalien, wären sie wirklich als Seifen in der Galle enthalten, sie müssten durch Säuren mit der größten Leichtigkeit abgeschieden werden. Allein es erfolgt durch verdünnte Säuren keine Abscheidung von Margarinsäure oder Talgsäure.

Es ist möglich, dass in neuen und wiederholten Untersuchungen Abweichungen in der procentischen Zusammensetzung, von der in den analytischen Entwicklungen gegeben sind, herausstellen werden, allein auf die Formel selbst kann dies nur von geringem Einfluss seyn; wenn das relative Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff sich nicht ändert, so werden sich diese Abweichungen auf den Sauerstoff und Wasserstoffgehalt beschränken; man wird alsdann für die Auseinandersetzungen in den Formeln annehmen müssen, dass mehr Wasser oder mehr Sauerstoff, oder weniger Wasser und weniger Sauerstoff an der Metamorphose der Gebilde Antheil nehmen, allein die Wahrheit der Entwicklungen selbst wird hierdurch nicht gefährdet.

V.

**Cholésterin**, Gallenfett, 1788 von Gren in den Gallensteinen entdeckt, — ein fettartiger Körper, der bis jetzt nur im thierischen Organismus gefunden worden ist, und weder im Pflanzenreiche vorkommt, noch künstlich hervorgebracht werden kann. Es ist ein Bestandtheil des Hirns, der Nerven, des Eidotters, des Bluts und der Galle bei Menschen und bei Thieren; es bildet gewöhnlich den Hauptbestandtheil der in der Gallenblase und den Gallengängen vorkommenden krankhaften Concretionen, der sogenannten Gallensteine, es ist ein Bestandtheil des Mekoniums und wahrscheinlich überhaupt der Faeces; es findet sich ferner, nicht selten in feinen Blättchen suspendirt, in hydropischen Flüssigkeiten der verschiedensten Organe des Körpers, ganz besonders der Ovarien und Testikel, so wie es auch im Eiter und in verschiedenen Geschwülsten, namentlich dem Markschwamm, gefunden worden ist.

Atomgewicht unbekannt.

Zusammensetzung \*):

	Chevreul:	Marchand:		Payen:
Kohlenstoff . . .	85,095 . . .	85,36 . . .	84,90 . . .	85,09
Wasserstoff . . .	11,880 . . .	11,99 . . .	12,00 . . .	11,85
Sauerstoff . . .	3,025 . . .	2,65 . . .	3,10 . . .	3,06
	100,00 . . .	100,00 . . .	100,00 . . .	100,00

Man erhält das Cholesterin am besten aus Gallensteinen. Man zerreibt sie zu Pulver, kocht dasselbe mit Alkohol aus und filtrirt siedend-heiß. Beim Erkalten schießt das Cholesterin in Blättern an. Man reinigt es durch Umkrystallisiren, oder auch durch Digeriren mit verdünnter Kalilauge, die andere Fette auszieht. Zuweilen kann man es

\*) Kohlenstoffatom = 76,435.

mit Vortheil aus dem Weingeist erhalten, in welchem längere Zeit anatomische Hirn- und Nervenpräparate aufbewahrt worden sind. Häufig setzt er schon beim Abkühlen bis zu  $0^{\circ}$  krystallisirtes Cholesterin ab.

Das Cholesterin bildet große, sehr dünne, perlmutterglänzende Krystallblätter. Unter dem Mikroskop bei kleinen Mengen erkennt man rhomboëdrische Tafeln. Es ist geschmack- und geruchlos und schwimmt auf Wasser. Es schmilzt bei  $137^{\circ}$  und erstarrt wieder blättrig krystallinisch; ohne Luftzutritt ist es unverändert sublimirbar. An der Luft verbrennt es wie ein Fett. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle, ohne Aenderung ihres Ansehens, 5,2 bis 5,4 Proc. Wasser. In Wasser ist es unlöslich, von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst. 9 Theile siedender Alkohol, von 0,84 spec. Gewicht, lösen 1 Th. Cholesterin auf; wasserfreier heißer Alkohol löst bedeutend mehr. 3,7 The. Aether von  $+15^{\circ}$  lösen 1 Theil, und beim Siedepunkt 2,2 The. Cholesterin auf. Holzgeist verhält sich wie Alkohol. In Terpentinöl ist es wenig löslich.

Das Cholesterin wird von kautischen Alkalien durchaus nicht verseift oder verändert, weder in Wasser- noch in Alkohol-Lösung, selbst nicht bei seinem Schmelzpunkte. Es soll löslich seyn in einer Lösung von gewöhnlicher Seife, was sein Vorkommen in manchen thierischen Flüssigkeiten erklären könnte. Von Schwefelsäure wird es zerstört. Von heißer Salpetersäure wird es in Cholesterinsäure verwandelt. *Wr.*

Cholesterinsäure, von Pelletier und Caventou entdeckt, entsteht, wenn Cholesterin so lange mit mäßig starker Salpetersäure gekocht wird, als noch Einwirkung erfolgt. Beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser setzt die saure Flüssigkeit die Säure in Krystallen ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie bildet feine, sehr blassgelbe, fast farblose Prismen, ist fast ohne Geschmack, schwimmt auf Wasser und schmilzt bei  $58^{\circ}$ . Bei der Destillation wird sie zerstört. In Wasser ist sie wenig löslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Mit den Basen bildet sie gelbbraun- oder rothgefärbte Salze. Sie enthält Stickstoff, d. h. Salpetersäure in ihrer Zusammensetzung, die noch näher zu ermitteln ist; denn die Analyse von Pelletier und Caventou ist nicht zuverlässig. *Wr.*

Cholinsäure. Diese Säure ist nach Berzelius ein Zersetzungsproduct des Bilins, welches durch viele Reagentien hervorgebracht wird, dessen Bildung aber auch schon in der Galle in dem Körper beginnt. Die Säure wird rein erhalten, wenn man den durch Einwirkung von Säuren oder den durch Bleiessig von Blei wieder befreiten, harzartigen Körper, der ein Gemisch von Fellinsäure, Dyslysin und Cholinsäure ist, in Alkohol löst, mit Wasser vermischt und sich ablagern lässt. Der Niederschlag enthält die meiste Cholinsäure. Man gießt die Flüssigkeit ab und übergießt den Rückstand mit einer wässrigen Lösung von kohlen-saurem Ammoniak. Es bildet sich fellinsaures Ammoniak, welches sich löst, während ein saures cholinsaures Ammoniak sich, aufgequollenem Leim ähnlich, ablagert. Auch kann man die alkoholische Lösung beider Säuren mit kautischem Ammoniak und etwas Wasser versetzen und verdunsten, wo das fellinsaure Salz gelöst bleibt und das cholinsaure sich in einen Kuchen absetzt. Wird nun das cholinsaure Ammoniak mit Salzsäure behandelt, so scheiden sich weiße Flocken ab, die in der Flüssigkeit

sigkeit nicht zusammenbacken, wohl aber auf dem Filtrum oder in warmem Wasser, sich leicht in Alkohol, auch etwas in Aether lösen. Kohlensäure Alkalien verbinden sich damit zu aufgequollenem Leim ähnlichen Verbindungen, die sich nur wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol lösen. Kaustisches Kali zu der alkoholischen Lösung der Säure gesetzt, giebt eine in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung. Diese alkoholische Lösung mit Chlorbarium versetzt, giebt einen nicht zusammenbackenden flockigen Niederschlag. Weitere Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Säure sind nicht bekannt. V.

**Choloidinsäure** (*acide choloidique*), von Demarçay zuerst als eigenthümliche Säure untersucht, auch von Dumas analysirt.

Formel:  $C_{72}H_{112}O_{42}$  (J. L.).

Zusammensetzung (s. auch Choleinsäure):

	Berechnet.	Demarçay: Dumas:	
		Gefunden.	
Kohlenstoff . . . .	74,4	73,522	73,3
Wasserstoff . . . .	9,4	9,577	9,7
Sauerstoff . . . .	16,2	16,901	17,0
	100,0	100,000	100,0.

Wenn in 12 — 15 Thln. Wasser aufgelöste Galle mit überschüssiger Salzsäure 3 — 4 Stunden im Sieden erhalten und alsdann erkalten gelassen wird, so setzt sie sich auf dem Boden des Gefäßes als braune, feste, spröde, harzähnliche Masse ab. Durch Umschmelzen in heißem Wasser und Waschen mit kaltem, nachdem sie gepulvert worden, befreit man sie von anhängender Salzsäure, durch Waschen mit Aether von Fett.

Sie ist fest, zerreiblich, nicht flüssig, schmilzt erst über 100°, ist gelb, geruchlos, sehr bitter, äußerst wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, selbst verdünntem, fast unlöslich in Aether. Ihre Auflösungen röthen Lackmus, sie zersetzen schon in der Kälte die kohlensäuren Alkalien, womit sie Salze bilden, die durch Wasser in schwer lösliche saure Salze und basische zerlegt werden. Mit Baryt, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd giebt die Choloidinsäure schwerlösliche Niederschläge, die Demarçay nicht von constanter Zusammensetzung erhalten konnte.

Berzelius hält diese Säure für ein Gemisch von Cholin- und Fellinsäure nebst Dyslysin, also für das Endproduct der Zersetzung der Bilifellinsäure und des Bilins; Demarçay für das Zersetzungsproduct der Choleinsäure. V.

**Cholsäure** (*Acidum cholicum, acide cholique*).

Formel:  $C_{74}H_{120}O_{48}$  (J. L.).

Zusammensetzung (s. auch Choleinsäure):

	Berechnet.	Dumas:
		Gefunden.
Kohlenstoff . . . .	68,9	68,5
Wasserstoff . . . .	9,2	9,7
Sauerstoff . . . .	21,9	21,8
	100,0	100,0.

Gmelin erhielt diese Säure aus dem durch Bleizucker gefällten Theile der Galle, nachdem die Bleiverbindung zersetzt worden war und die alkoholische Lösung verdampft wurde, krystallisirt. Es ist jedoch

zweifelhaft, ob dies dieselbe Substanz ist, welche Demarçay unter demselben Namen beschreibt, da diese keinen Stickstoff enthält, Gmelin aber angiebt, dass sie ein ammoniakalisches Destillationsproduct liefert. Nach Demarçay erhält man die Cholsäure, wenn gleiche Theile Galle und Kali, in 2 Thln. Wasser gelöst, unter so viel Wasserzusatz, dass alles aufgelöst bleibt, mehre Tage lang, so lange sich Ammoniak entwickelt, gekocht werden. Dann dampft man so weit ab, bis sich braune Klümpchen aus der alkalischen Flüssigkeit absetzen, worin, bei gehöriger Concentration, alle Producte der Galle mit Kali unlöslich sind, gerade wie die gewöhnlichen Seifen. Die abgesetzte Masse wird in Wasser gelöst und aus der Lösung die Säure durch überschüssige Essigsäure flockig gefällt. — Leichter als durch Kochen mit Kalilauge erhält man diese Substanz, wenn man Galle mit 5—6 mal so viel in Wasser gelöstem Kali versetzt, das Wasser verdampft und die Masse 6—8 Stunden, so lange sich der unangenehme Geruch nach aus thierischen Substanzen erzeugtem Ammoniak entwickelt, einer Temperatur aussetzt, bei der das Kalihydrat schmilzt, wodurch sie allmählig ganz hellgelb wird; durch Erhitzen mit wenig Wasser wird alsdann das überschüssige Kali zu einer starken Lauge gelöst, worin die Verbindung unlöslich ist und darauf schwimmt; sie wird abgeschöpft, in reinem Wasser gelöst und mit Essigsäure zerlegt (Varrentrapp). Hat sich viel von der Galle zersetzt, so ist der Niederschlag nach Entfernung des Wassers zerreiblich; im entgegengesetzten Falle wird er leicht pechartig und muss nochmals mit Kali behandelt werden. Man löst ihn in Alkohol, und beim freiwilligen Verdunsten schießen kleine, weisse, nadelförmige Krystalle an, die man durch Abgießen von der braunen Mutterlauge trennt und mit kaltem Alkohol abwäscht (Demarçay). Sehr schöne diamantglänzende, mehre Linien große Krystalle, Tetraëder, erhält man, wenn die Säure in kochendem Alkohol gelöst, der Lösung, sobald sie sich etwas abgekühlt hat, eben so viel Aether zugesetzt, und die Flüssigkeit in einem mit Papier bedeckten, nicht zu flachen Glase dem langsamen Verdunsten überlassen wird. An der Luft werden diese Krystalle sehr schnell undurchsichtig und weiss, durch Bildung einer Menge von kleinen Sprüngen (Varrentrapp).

Die reine Cholsäure ist farblos, durchsichtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, die Lösungen röthen Lackmus, zersetzen kohlen saure Alkalien unter Aufbrausen; bei raschem Verdampfen hinterlassen sie einen harzartigen Rückstand; sie ist nicht flüchtig, brennt mit rauchender Flamme unter Hinterlassung eines kohleartigen Rückstandes, schmeckt sehr bitter, aber der Galle nicht ähnlich.

Das cholsaure Kali und Natron ist in Wasser und Alkohol löslich und trocknet zu gummiähnlichen Massen ein. Das cholsaure Silberoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kalk und Barytsalz sollen nach Demarçay unlöslich seyn. — Wird die wässrige Lösung der alkalischen Salze nur einigermaßen verdünnt, so erhält man durch die Lösungen von Baryt, Kalk, Silberoxyd darin keine Niederschläge, in ganz concentrirten Lösungen scheidet sich cholsaures Silberoxyd gallertartig aus und kann selbst mit kaltem Wasser kaum seiner Löslichkeit halber ausgewaschen werden; an dem Lichte, selbst unter der Luftpumpe, wird es braun; versucht man es in der Wärme zu trocknen, so wird es zersetzt (Varrentrapp). Alle Salze der Cholsäure zersetzen sich sehr leicht in saure und basische Salze.

Chondrin, Knorpelleim, von J. Müller zuerst unterschieden, ist ein dem Leim sehr ähnlicher Stoff, welcher durch lange anhaltendes Kochen mit Wasser aus allen nicht verknöchernenden, mit Knorpelkörperchen versehenen Knorpeln, aus Knochen vor ihrer Ossification, aus den krankhaft verknöcherten Knorpeln, den Hautknochen und der Cornea des Auges gewonnen wird. Man bereitet das Chondrin am besten aus den Rippenknorpeln von Menschen oder Thieren, indem man diese von allem anhängenden Zellgewebe, der sie überziehenden Knorpelhaut u. s. f. reinigt, zerschneidet, mit Wasser auswäscht und dann 12 bis 24 Stunden lang mit Wasser kocht. Das Decoct enthält Chondrin aufgelöst, welches man, um es noch reiner zu erhalten, durch Alkohol fällen und dann in kochendem Wasser wieder auflösen kann.

Das trockene Chondrin gleicht in seinen Eigenschaften ganz dem trocknen Leim; es bildet eine halbdurchsichtige, ins Gelbliche oder Bräunliche spielende Masse, die sehr spröde und elastisch ist, schmilzt in der Wärme und verbrennt bei weiterer Erhöhung der Temperatur, wobei es den eigenthümlichen Geruch verbrennender stickstoffhaltiger Körper entwickelt. In Alkohol und Aether ist das trockene Chondrin wenig oder nicht löslich; in kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in kochendem Wasser löst es sich allmählig zu einer klaren, farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten gelatinirt, ganz so wie eine Leimlösung. Die Gallerte erscheint unter dem Mikroskop vollkommen amorph.

In der concentrirten wässrigen Lösung des Chondrins entsteht durch ein Minimum einer Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure) ein Niederschlag, der durch Zusatz von mehr Säure wieder aufgelöst wird. Schwellige Säure, frisch bereitete Pyrophosphorsäure, Arsensäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Honigsteinsäure und Traubensäure geben Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auflösen. Auch ein Strom von kohlenstoffsaurem Gas schlägt das Chondrin aus einer verdünnten Auflösung nieder (Vogel, jun.). Alkalien bewirken keine Fällung. Durch Alkohol wird es aus seiner Auflösung gefällt. Durch neutrales und basisch essigsaures Blei, so wie durch Zinnchlorür entstehen in derselben bleibende Niederschläge; durch Platinchlorid, salpetersaures Silber, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupfer, Alaun und salpetersaures Quecksilberoxydul entstehen gleichfalls Niederschläge, die sich aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflösen.

Nach der Analyse von Mulder besteht das Chondrin aus:

	Berechnet.	Gefunden.
16 At. Kohlenstoff . . .	50,14 . . .	50,607
26 » Wasserstoff . . .	6,65 . . .	6,578
4 » Stickstoff . . .	14,52 . . .	14,437
7 » Sauerstoff . . .	28,69 . . .	28,378.

Hierbei sind abgerechnet 4,09 Proc. phosphorsaurer Kalk, der beim Verbrennen des Chondrins zurückbleibt, und eine kleine Menge Schwefel, die 0,38 von einem Procent im schwefelhaltigen Chondrin ausmacht. Dieser Schwefelgehalt beträgt nahe 1 Atom auf 20 At. Chondrin. Phosphor ist darin nicht enthalten. Hiermit stimmen die Analysen von Scherer nicht ganz überein; nach ihnen hat das Chondrin folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.
48 At. Kohlenstoff . . .	50,745
80 „ Wasserstoff . . .	6,904
12 „ Stickstoff . . .	14,692
20 „ Sauerstoff . . .	27,659

wozu noch bei dem Chondrin der Cornea 1,6, bei dem des Rippenknorpel 6,6 Proc. Asche, welche nach dem Verbrennen zurückbleibt, gerechnet werden muss.

Bei Analysen erkennt man das Chondrin an den Eigenschaften der Leimarten überhaupt, namentlich daran, dass es in Alkohol, Aether und kaltem Wasser unlöslich, sich in heißem Wasser löst und dass diese heiß gesättigte Auflösung beim Erkalten eine Gallerte bildet. Vom gewöhnlichen Leim unterscheidet es sich durch ein etwas verschiedenes Verhalten seiner wässrigen Auflösung gegen Reagentien. Eine Leimlösung wird durch Säuren nicht gefällt, eben so wenig durch neutrales und basisch essigsaures Blei, während alle diese Reagentien mit einer Chondrinlösung Niederschläge geben. Schwieriger ist seine Unterscheidung von einer andern Leimart, dem Leim des elastischen Gewebes. Die einzigen Unterscheidungsmerkmale sind die, dass eine Lösung des letztern durch Quecksilberchlorid gefällt wird, eine Chondrinlösung nicht, und dass die in einer Chondrinlösung durch Platinchlorid, Alaun und salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkten Niederschläge durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst werden, die in einer Lösung von Leim des elastischen Gewebes bewirkten dagegen nicht aufgelöst werden.

VI.

**Chondroit, Brucit**, ein gelbes oder graues, meistens körnig in Kalkspath eingewachsenes Mineral, dessen Hauptfundorte Nordamerika, Finnland und der Vesuv sind. Sein specif. Gew. ist = 3,14 bis 3,2. Die Zusammensetzung wird nach meinen Versuchen durch  $MgFl_2 + 2(3MgO \cdot SiO_3)$  ausgedrückt.

R.

**Chonikrit**, ein dichtes, weißes Fossil von Elba, wenig durchscheinend, von 2,91 specif. Gew., dessen Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und Wasser sind.

R.

**Chrom.** (*Chromium*). Metall.

Zeichen: Cr. — Atomgewicht: 351,819.

Zusammensetzung der wichtigsten Chromverbindungen:

	Formel.	Atomgewicht.	Metall.	Metalloid.
Chromchlorür . . .	$Cr_2Cl_6$	2031,59	34,63	65,37
Chromchlorid . . .	$CrCl_6$	1679,77	20,94	79,06
Chromoxyd . . .	$Cr_2O_3$	1003,63	70,11	29,89
Chromsäure . . .	$CrO_3$	651,81	53,97	46,03
Chromsaures Chromchlorid	$2CrO_3 + CrCl_6$	2983,40	35,37	{ Cl. 44,51 { O. 20,12
Chromfluorür . . .	$Cr_2F_6$	1405,03	50,08	49,92
Chromfluorid . . .	$CrF_6$	1053,22	33,40	66,60
Chromsulfür . . .	$Cr_2S_3$	1307,13	53,83	46,17

Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin in dem Rothbleierz entdeckt, das aus Chromsäure und Bleioxyd besteht. Es findet sich ferner als Chromoxyd im Chromeisenstein, der mächtige Lager bildet. In kleiner Menge macht das Chromoxyd den färbenden Bestandtheil mehrer

Mineralien, wie des Smaragdes, des grünen Serpentin u. a. aus. Das Metall hat seinen Namen von *χρῶμα* (Farbe) erhalten, weil die meisten seiner Verbindungen durch schöne und lebhaftere Färbung sich auszeichnen.

Das Chrom wird gewöhnlich durch Reduction seiner Oxyde dargestellt. Wenn Chromoxyd mit Kohlenpulver gemischt und im Tiegel heftig geglüht wird, so erhält man das Chrom als eine poröse, weißgraue Masse, welche sich nicht zusammenschmelzen lässt. Wird Chromoxyd in einem Kohlentiegel anhaltend dem stärksten Gebläsefeuer ausgesetzt, so wird der mit Kohle in Berührung befindliche Theil desselben zu einer graugelben, metallglänzenden, körnigen Kruste von Chrommetall reducirt, die von dem inwendigen, angesetzten Oxyd abgenommen werden kann. Gepulvertes zweifach-chromsaures Kali, mit etwas Zucker detonirt und dann auf gleiche Weise im Kohlentiegel erhitzt, erhält einen porösen, metallischen, silberweißen Ueberzug. Der inwendige, grünegefärbte Theil ist Chromoxyd und Kali.

Das braune oder schwarze Pulver, das durch Zersetzung der Chloride des Chroms mittelst Ammoniak unterhalb der Glühhitze erhalten wird, und für metallisches Chrom angesehen wurde, ist eine Verbindung desselben mit Stickstoff. (S. Chromstickstoff.)

Das Chrom ist sehr spröde und ausgezeichnet schwer schmelzbar. Sein specif. Gew. ist 5,9. Wenn es vollkommen eisenfrei ist, wird es nicht vom Magnet gezogen. Es ist ein Leiter der Elektrizität. An der Luft und im Wasser bleibt es unverändert. In der Glühhitze zerlegt es mit Leichtigkeit den Wasserdampf.

Mit Sauerstoff bildet das Chrom ein Oxyd und eine Säure und eine Verbindung dieser beiden wird unter den Namen braunes Chromoxyd von Einigen als besondere Oxydationsstufe angesehen.

Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Chrom nicht angegriffen. Salpetersäure und Königswasser verwandeln es nur sehr langsam in grünes und braunes Oxyd; von Fluorwasserstoffsäure wird es rasch, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, aufgelöst.

Mit Chlor, Brom, Jod, Fluor und Schwefel bildet das Chrom Verbindungen, die seinen Oxyden entsprechen. Eine Verbindung desselben mit Phosphor wird durch Glühen des phosphorsäuren Chromoxyds in einem Kohlentiegel vor dem Gebläse erhalten und bildet eine zusammengesinterte, wenig zusammenhängende Masse, von geringem Glanze, welche die Elektrizität leitet. Unlöslich in Säuren und Fluorwasserstoffsäure wird diese Verbindung kaum von Königswasser angegriffen. Kalihydrat zersetzt dieselbe erst in der Glühhitze unter Entwicklung eines sich entzündenden und mit gelber Flamme, ohne Phosphorgeruch, brennenden Gases. Der Rückstand enthält chromsaures Kali. Das Phosphorchrom wird in der äußern Löthrohrflamme nur schwierig oxydirt und von Flüssigkeiten beim Schmelzen nur äußerst langsam aufgenommen.

Verbindungen des Chroms mit Kohle, Bor oder Kiesel sind nicht bekannt. Ueber seine Legirung mit kohlehaltigem Eisen s. Chromstahl.

Von dem metallischen Chrom wird noch keine Anwendung gemacht; um so wichtiger aber sind durch ihre technischen Anwendungen mehrere seiner Verbindungen geworden. Auf den Organismus wirken sie als Gifte, indessen hat man sie bis jetzt noch nicht als Arzneimittel anzuwenden versucht.

s.

Chromalaun s. Chromoxydsalze u. schwefelsaures Chromoxydkali.

Chrom, Bestimmung desselben, qualitativ und quantitativ. Das Chrom ist meist entweder als Oxyd oder als Säure ein Bestandtheil chemischer Verbindungen.

Das Chromoxyd wird in unlöslichen Verbindungen, Mineralien, häufig schon an der eigenthümlichen grünen Farbe erkannt, welche dieselben besitzen, oder daran, dass eine Probe der Verbindung, vor dem Löthrohr mit Borax oder Phosphorsalz aufgelöst, dem Flusse eine schöne smaragdgrüne Farbe ertheilt. Die Perle behält diese Farbe sowohl in der innern als äußern Flamme, und unterscheidet sich dadurch vom Kupferoxyd, welches nur im Oxydationsfeuer, und vom Uran, das nur in der Reductionsflamme eine grüne Perle liefert. Ist jedoch das Chromoxyd nur in sehr geringer Menge vorhanden, so lässt sich seine Anwesenheit nicht immer durch das Löthrohr nachweisen. Alsdann wird eine feingepulverte Probe mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Salpeter geglüht. Das Chromoxyd ist jetzt in Chromsäure verwandelt, die an Kali gebunden eine blassgelbe Auflösung giebt. Der Zusatz einer Säure verändert die Farbe der Lösung in Roth, und salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt darin einen ziegelrothen Niederschlag, der getrocknet und geglüht sich in Sauerstoff, Quecksilber und rückständiges grünes Chromoxyd zerlegt.

Die Auflösungen der meisten Salze des Chromoxyds besitzen eine satt smaragdgrüne Farbe. Einige, wie der Chromalaun, deren Auflösung violett ist, ändern doch alsbald ihre Farbe bleibend in Grün, wenn sie erhitzt werden. Im durchfallenden Kerzenlicht erscheinen diese grünen Lösungen röthlich und dieser Dichroismus ist für die Chromoxydsalze sehr charakteristisch. Die sauren Auflösungen derselben werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Schwefelwasserstoffammoniak fällt aus den neutralen Lösungen Chromoxydhydrat. Kaustisches Kali bringt in den Lösungen der Chromoxydsalze einen hell graugrünen, bei Kerzenlicht violett erscheinenden Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit größter Leichtigkeit zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit auflöst. Bei anhaltendem Kochen wird dieselbe, indem sich das aufgelöste Chromoxyd vollständig abscheidet, farblos. — Kaustisches Ammoniak erzeugt eine Fällung von Oxydhydrat, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit tief rubinrother Farbe in der Kälte allmählig auflöst. Kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak fallen ebenfalls Oxydhydrat, der Niederschlag ist in der Kälte im Ueberschusse der Fällungsmittel etwas löslich, die von demselben abfiltrirten Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, beim Kochen schlägt sich daraus, ebenso wie aus der Lösung in kaustischem Ammoniak, jede Spur von Chromoxyd nieder. — Bei quantitativen Bestimmungen dient in der Regel Aetzammoniak als Fällungsmittel. Durch die Gegenwart nicht flüchtiger, organischer Substanzen, namentlich der Weinsteinsäure, in Chromoxydlösungen wird die Ausfällung des Oxydhydrats durch die Alkalien verhindert.

Bei der quantitativen Bestimmung des Chromoxyds wird der durch Ammoniak gefällte, sodann gewaschene und getrocknete Niederschlag mit Vorsicht in einem bedeckten Tiegel geglüht, damit durch die dabei plötzlich eintretende Feuererscheinung kein Verlust entsteht. Von den Oxy-

den des Bleis, Zinns, Antimons, Cadmiums, Quecksilbers, Kupfers, Silbers und Platins, sodann von Arseniksäure und arseniger Säure, von telluriger und seleniger Säure lässt sich das Chromoxyd leicht durch Schwefelwasserstoff trennen. Ebenso von Selensäure, wenn diese vorher durch Kochen der Auflösung mit Salzsäure zu seleniger Säure reducirt wird. Wenn das Chromoxyd mit den Oxyden von Zink, Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen oder mit Kalk, Strontian oder Bittererde in Verbindungen enthalten ist, so muss seiner Bestimmung die Verwandlung in Chromsäure vorausgehen. Diese geschieht, indem man einen gewogenen Theil der Verbindung höchst fein gepulvert mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Salpeter im Platintiegel anhaltend schmilzt. Es lässt sich jetzt das entstandene chromsaure Kali in Wasser auflösen, während die Oxyde und Erden ungelöst zurückbleiben. Die Auflösung des chromsauren Kalis wird mit überschüssiger Salzsäure und etwas Alkohol versetzt und durch Erhitzen reducirt, und dann das Chromoxyd durch Ammoniak bestimmt, wie oben gezeigt wurde.

Der Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, wird durch das Glühen mit Kali und Salpeter nur äusserst langsam und schwierig zerlegt, so dass bei Analysen in der Regel ein Theil dieses Minerals unzersetzt bleibt. In diesem Falle behandelt man die geglühte Masse zuerst mit Wasser, welches chromsaures Kali, Kali und Salpeter entfernt, sodann mit Salzsäure, welche das entstandene Eisenoxyd auflöst. Der Rückstand ist unaufgeschlossener Chromeisenstein, dessen Gewicht von dem des in Untersuchung genommenen abgezogen wird. Am besten und vollständigsten jedoch schließt man den Chromeisenstein durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali auf (H. Rose). Von dem Baryt wird Chromoxyd in Auflösungen leicht durch Schwefelsäure getrennt. Thonerde, die durch Ammoniak zugleich mit Chromoxyd gefällt wurde, entfernt man durch anhaltendes Kochen des Niederschlags mit Kali, welches die Thonerde auflöst. Ganz vollständig kann das Chromoxyd von der Thonerde jedoch nur durch Verwandlung des Oxyds in Säure, wie oben gezeigt wurde, getrennt werden. Von der Phosphorsäure wird das Chromoxyd geschieden, indem man es auf bekannte Weise in Säure verwandelt und die Auflösung der geglühten Masse durch Chlorcalcium fällt. Die Menge der Phosphorsäure wird auf die gewöhnliche Weise aus dem Niederschlag bestimmt. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure müssen, wenn sie vom Chromoxyd getrennt werden sollen, zuvor in Phosphorsäure übergeführt werden. Von den kieselsauren Verbindungen, die in Salzsäure löslich sind, lässt sich das Chromoxyd dadurch trennen, dass man die zur Trockne verdampfte Auflösung mit Salzsäure behandelt, wobei die Kieselerde in unlöslichem Zustande zurückbleibt. In unlöslichen Kieselsäureverbindungen wird das Chromoxyd durch Glühen mit kohlensaurem Kali in Chromsäure verwandelt. Nach dem Auflösen in Wasser wird die Chromsäure durch Salzsäure und Alkohol zu Oxyd reducirt und dieses nun, wie oben, von der Kieselsäure getrennt.

Das Erkennen der Chromsäure in ihren Verbindungen bietet meist nur geringe Schwierigkeiten dar. Ihre Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind meist unlöslich und von gelber oder rother Farbe. Vor dem Löthrohre verhalten sie sich (indem die Säure reducirt wird), wie die Verbindungen des Chromoxyds. Mit etwas Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure in einem weissen Probierröhrchen erhitzt, gehen

alle Verbindungen der Chromsäure ein blutrothes Gas, das sich zu einer aus chromsaurem Chromchlorid bestehenden Flüssigkeit verdichtet. Die neutralen chromsauren Salze der Alkalien haben eine gelbe Farbe, die bei Auflösungen durch Zusatz einer Säure in Roth übergeht, indem saures chromsaures Alkali entsteht. Schwefelwasserstoff verwandelt ihre gelbe Farbe in Grün, indem er die Säure in Oxyd zurückführt. Salzsäure, mit einem chromsauren Salze erwärmt, entwickelt daraus Chlor, indem die Flüssigkeit von reducirtem Chromoxyd grün gefärbt wird. Ein Zusatz von Alkohol beschleunigt sehr diese Reduction, indem gleichzeitig die Zersetzungsproducte des Alkohols durch Chlor entstehen.

Die Bestimmung der Chromsäure aus ihren löslichen Verbindungen mit den Alkalien kann durch Fällung derselben mit Chlorbarium, salpetersaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen. Ein genaueres Resultat wird jedoch erhalten, wenn die Chromsäure zu Oxyd reducirt und als solches, wie oben, bestimmt wird. In manchen Fällen, namentlich bei sehr verdünnten Flüssigkeiten, ist es vortheilhaft, die Reduction durch Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen. Wegen der Leichtigkeit, womit die Chromsäure in das Oxyd verwandelt werden kann, sind alle bei der Trennung des Chromoxyds von anderen Körpern angeführten Methoden auch auf die Abscheidung der Chromsäure anzuwenden.

Ist die Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärmt man die Verbindung mit Salzsäure und starkem Alkohol, wodurch Chromchlorür entsteht, welches gelöst bleibt, während Chlorblei sich ausscheidet, welches mit Alkohol gewaschen und bestimmt wird. Auf diese Weise untersucht man sowohl das als Rothbleierz, als auch das im Handel vorkommende chromsaure Bleioxyd.

Von der Schwefelsäure trennt man die Chromsäure, indem letztere zu Oxyd reducirt und dann die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt wird. S.

**Chrombromür.** (Chrombromid. *Brometum chromicum* Berz.  $\text{Cr}_2\text{Br}_6$ ). Grüne, in Wasser lösliche Verbindung, welche entsteht, wenn Chromoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure gelöst wird. Die dem Chromchlorid ( $\text{CrCl}_6$ ) entsprechende Bromverbindung kann nach Rose's Versuchen nicht dargestellt werden. S.

**Chromchloride.** Von den Verbindungen des Chroms mit Chlor ist allein das Chromchlorür ( $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ ) für sich dargestellt worden. Das Chromchlorid ( $\text{CrCl}_6$ ) kennt man nur in Verbindungen (s. chromsaures Chromchlorid). Als ein eigenthümliches Chlorid ist jedoch auch die Auflösung des braunen Chromoxyds (s. Chromoxyde) in Salzsäure betrachtet worden, welches Berzelius Chromsuperchlorür ( $\text{CrCl}_4$ ) nennt. Diese Auflösung, welche wohl eher als eine Verbindung von Chromchlorür mit dem Chlorid anzusehen seyn möchte, hat eine rothe Farbe und verwandelt sich beim Erhitzen unter Chlorentwicklung in grünes Chromchlorür.

Das Chromchlorür,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  (Chromchlorid, *Chloretum chromicum* nach Berz.), bildet, wie das Chromoxyd, zwei verschiedene Modificationen, wovon die eine in Wasser löslich, die andere unlöslich ist. Das auflöbliche Chromchlorür erhält man, wenn die grüne Lösung des Chromoxyds in Salzsäure zur Trockne verdampft und die rückständige dunkelgrüne Masse über  $160^\circ$  erhitzt wird. Indem dieselbe nun Wasser

abgiebt, bläht sie sich außerordentlich auf und verwandelt sich in pfirsichblüthrothe Blättchen. Dieses Chromchlorür enthält jedoch fast immer, in Folge theilweise eintretender Zersetzung, etwas Oxyd. An der Luft geglüht, verwandelt es sich vollständig in grünes Chromoxyd. Das auflösliche Chromchlorür nimmt Feuchtigkeit aus der Luft auf und zerfließt leicht zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entweicht daraus, unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd, alles Chlor als Salzsäure. Durch Alkalien wird das Chromchlorür zersetzt und Chromoxyd abgeschieden. Beim Glühen dieses auflöslichen Chromoxyds in Chlorgas verwandelt es sich, ohne Farbenänderung, in die zweite, in Wasser unlösliche Modification.

Das unlösliche Chromchlorür erhält man ausgezeichnet schön, wenn man Schwefelchrom in Chlorgas erhitzt, oder wenn man ein vollkommen trockenes Gemenge von Chromoxyd mit Kohlenpulver in einem Strom von Chlorgas glüht. Es verändert sich an der Luft gar nicht und verliert beim Trocknen alle Feuchtigkeit. Reibt man die glänzenden, pfirsichblüthrothen, glimmerartigen Blättchen mit etwas Wasser, so zertheilen sie sich wie Talk oder Musivgold.

Von Schwefelsäure, sowohl verdünnter, wie concentrirter und wasserfreier, wird dieses unlösliche Chromchlorür nicht zersetzt. Von wässrigem Ammoniak wird es gar nicht, von kohlsaurem Kali und Natron und von Aetzkali wird es beim Kochen nur schwierig angegriffen. An der Luft geglüht, verwandelt es sich unter Chlorentwicklung in ausgezeichnet schönes, grünes Chromoxyd.

Mit Wasser fein zerrieben, scheint das unlösliche Chromchlorür, jedoch nur außerordentlich langsam, in die lösliche Modification überzugehen, indem die Flüssigkeit allmählig eine grüne Färbung annimmt. Dieses Verhalten wird eine technische Anwendung dieser durch Farbe und Glanz ausgezeichnet schönen Verbindung nicht zulassen.

Ein blaues Chromchlorür erhält man, nach Berlin, auf nassem Wege, wenn chromsaures Bleioxyd ohne Erwärmung durch Salzsäure und Alkohol zersetzt wird. Im Kochen wird es grün. S.

**Chrom Eisenstein.** Dieses für die Darstellung von Chromverbindungen wichtige Mineral findet sich zuweilen in regulären Octaëdern krystallisirt, am häufigsten jedoch derb, von körniger Zusammensetzung, schwarzer Farbe und einem specif. Gew. = 4,5. Von Säuren wird er nicht angegriffen, am leichtesten wird er durch Schmelzen mit Salpeter und kohlsaurem Alkali aufgeschlossen. Er findet sich in größeren Lagern oder kleineren Massen im Serpentin und anderen talkerdereichen Gebirgsarten, z. B. in Steyermark, Mähren, den Shetland-Inseln, Norwegen und Nordamerika.

Der Chrom Eisenstein, zur Gruppe der spinellartigen Fossilien ( $RO \cdot R_2O_3$ ) gehörig, ist Chromoxyd-Eisenoxydul,  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , worin das erste Glied der Formel nicht selten theilweise durch  $MgO$ , das letztere durch  $Fe_2O_3$  oder  $Al_2O_3$  ersetzt ist. R.

**Chromerze.** Nur wenige Mineralien enthalten Chrom als wesentlichen Bestandtheil, und zwar stets im oxydirten Zustande.

1.) Mineralien, welche Chromoxyd enthalten:

Chrom Eisenstein . . . . .	$FeO \cdot Cr_2O_3$ ,
Chromocker . . . . .	} . . . . . $(Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3), SiO_3, aq.$
Wolchonskoit . . . . .	
Miloschin . . . . .	

Außerdem hat man Chromoxyd in geringer Menge in folgenden gefunden: Nephrit, Olivin, Smaragd, Meteorereisen und Meteorstein, Pyrop, Pyrosklerith, Serpentin, Schillerspath, Chlorit, Spinell von Ceylon, Titanereisen, Bohnenerz u. s. w.

II.) Mineralien, welche Chromsäure enthalten:

Rothbleierz . . . . .  $PbO \cdot CrO_3$ ,

Melanochroit . . . . .  $3 PbO \cdot 2 CrO_3$ ,

Vauquelinit . . . . .  $3 CuO \cdot 2 CrO_3 + 2 (3 PbO \cdot 2 CrO_3)$ .

Außerdem enthalten einige Grünbleierze (z. B. von Beresow) und Gelbbleierze (z. B. das von Pamplona in Südamerika, dessen Hauptbestandtheil  $3 PbO \cdot MO_3$  seyn soll) kleine Mengen chromsaures Bleioxyd.

R.

**Chromfluoride.** Das Chrom verbindet sich mit dem Fluor in zwei Verhältnissen und bildet damit ein Fluorür und ein Fluorid. Chromsuperfluorür nennt Berzelius die Auflösung des braunen Chromoxyds (s. Chromoxyde) in Fluorwasserstoffsäure. Dieselbe ist roth und giebt beim Eintrocknen ein rosenrothes Salz, das unverändert vom Wasser wieder aufgelöst und von Ammoniak mit brauner Farbe gefällt wird.

Chromfluorür (*Fluoretum chromicum*; Chromfluorid, Berz.),  $Cr_2Fl_6$ , entsteht beim Auflösen des Chromoxyds in Fluorwasserstoffsäure. Beim Abdampfen bleibt eine grüne krystallinische Salzmasse, die sich ohne Rückstand wieder in Wasser löst.

Die Doppelfluoride von Chrom mit Kalium, Natrium und Ammonium sind grüne, schwer lösliche Verbindungen.

Chromfluorid (*Fluoridum chromicum*; Chromsuperfluorid, Berz.),  $CrFl_6$ . Diese von Unverdorben entdeckte Verbindung wird erhalten, wenn man 4 Thle. geglähtes chromsaures Bleioxyd mit 3 Thln. reinem, kieselfreiem und zuvor geglähtem Flussspathpulver und mit 5 Thln. rauchender (oder durch Kochen möglichst entwässerter) Schwefelsäure vermischt und in einem Destillirapparate von Blei oder Platin gelinde erwärmt. Es entwickelt sich ein rothes Gas, welches, durch eine stark abgekühlte Röhre von Blei geleitet, sich zu einer blutrothen, stark rauchenden Flüssigkeit verdichtet, die in wenig erhöhter Temperatur wieder gasförmig wird. Es ist schwierig, die Eigenschaften des Chromfluoridgases zu studiren, da es ohne Zersetzung nur in undurchsichtigen Metallgefäßen aufgefangen werden kann. Glaszylinder, die inwendig mit Harz überzogen sind, widerstehen jedoch einige Zeitlang der zersetzenden Einwirkung des Fluors. Man hat auf diese Weise das Verhalten des Chromfluorids gegen Ammoniakgas beobachtet. Es wird von diesem mit einer kleinen Explosion zersetzt, allein es ist ungewiss, ob die dabei ausgeschiedene graue Masse ein Doppelfluorid des Chroms und Ammoniums ist. Vielleicht ist dieselbe eine Verbindung von Chrom mit Stickstoff.

Das rothe Chromfluoridgas bildet in der Luft einen dicken Rauch, der an den Rändern orange gelb erscheint, was von Chromsäure herrührt, die durch die Feuchtigkeit der Luft niedergeschlagen wird. Die Leichtigkeit, womit das Chromfluorid, in Berührung mit Wasser, sich in Chromsäure und flüchtige Fluorwasserstoffsäure zersetzt, bietet das beste Mittel zur Darstellung der reinen Chromsäure dar.

Bei Operationen mit dem Chromfluorid muss man das Einathmen dieses Gases zu vermeiden suchen, da es hartnäckigen Husten und Breunen in der Luftröhre hervorrufen kann.

S.

Chromgelb s. chromsaurer Bleioxyd.

Chromgrün s. Chromoxyd und chromsaurer Bleioxyd.

Chromjodid ( $\text{CrJ}_6$ ) ist wahrscheinlich in dem Producte enthalten, welches Giraud erhielt, als er 33 Thle. chromsaurer Kali und 165 Jodkalium mit 70 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte übergoss. Unter lebhafter Wärmeerzeugung entstanden schwere granatrothe Dämpfe, die sich zu einer schweren, tief granatrothen, öllartigen Flüssigkeit verdichteten. Dieselbe verwandelt sich bei ungefähr  $130^\circ$  wieder in Dampf, sie raucht an feuchter Luft, zerstört organische Körper, färbt Holz und Papier schwarz, die Haut tief braunroth. Mit Wasser zerlegt sich das Destillat in Chromsäure und Jodwasserstoffsäure, was für die oben angegebene Zusammensetzung spricht. Analytisch ist dieselbe jedoch nicht erwiesen worden, da die Verbindung nicht frei von mit übergehendem Jod und anhängender Schwefelsäure erhalten werden konnte (*Lond. u. Edinb. phil. Mag.* 1838. Apr. S. 321). S.

Chromjodür ist nicht bekannt.

Chromocker, ein grünes, dichtes oder erdiges Fossil, im Wesentlichen, wie es scheint, ein Zweidrittelsilicat von Thonerde, Chrom- und Eisenoxyd, theils mit, theils ohne Wasser. Es begleitet theils den Chromeisenstein, theils ist es ein zufälliger Gemengtheil mancher Porphyre. R.

Chromocyan. — In den von Böckmann entdeckten Doppelverbindungen des Cyans mit Chrom, die den Ferridcyanverbindungen entsprechen, nehmen wir an, dass, wie in diesen letzteren, ein zusammengesetztes Radikal enthalten sey, welches sich mit 3 Aeq. Wasserstoff zu einer dreibasischen Säure, der Chromocyanwasserstoffsäure vereinigt. — Die bis jetzt bekannten und untersuchten Verbindungen dieses Radikals sind folgende, wobei 1 At. des Radikals durch  $\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2$  ausgedrückt wird:

Chromocyan . . . . .	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2$ .
Chromocyanwasserstoffsäure . . . . .	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 6 \text{H}$ .
Chromocyankalium . . . . .	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 3 \text{K}$ .
Chromocyanammonium . . . . .	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 3 \text{N}_2\text{H}_3$ .
Chromocyanblei . . . . .	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 3 \text{Pb}$ .
Chromocyan Silber . . . . .	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 3 \text{Ag}$ .

Nach dieser Vorstellungsweise werden die 6 At. Wasserstoff der Chromocyanwasserstoffsäure beim Zusammenbringen mit Metalloxyden durch 3 At. Metall ersetzt. Es lässt sich auch annehmen, dass die Chromocyanwasserstoffsäure eine Verbindung der dem Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entsprechenden Cyanstufe,  $\text{Cr}_2\text{Cy}_6$ , mit 3 Aeq. Blausäure sei. Wl.

Chromocyankalium, Chromocyanidkalium. — Formel:  $\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 3 \text{K} = 3 \text{K Cy}_2 + \text{Cr}_2\text{Cy}_6$ . — Von Böckmann entdeckt.

Diese, ihrer Zusammensetzung nach dem Ferridcyankalium entsprechende Verbindung erhält man, wenn frisch gefälltes Chromoxydhydrat mit Kalilauge gemischt, Blausäure im Ueberschuss zugesetzt und gelinde erwärmt wird, wo sich das Chromoxyd nach und nach auflöst. Die braungefärbte Auflösung setzt das Salz beim Verdunsten an freier Luft in deutlichen Krystallen ab.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Chromocyankalium ist von

weingelber Farbe; es hat dieselbe Form wie das entsprechende Eisen- und Kobaltsalz; es ist wasserfrei. Die wässrige Auflösung kann man (wenn das Salz einmal gebildet ist) kochen, ohne dass es zersetzt wird; ebensowenig geschieht dies durch verdünnte Säuren.

Beim Vermischen einer wässrigen Auflösung von Chromocyankalium mit essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd entsteht die entsprechende Blei- oder Silber-Verbindung. Beide sind unlöslich in Wasser, das Bleisalz ist weiß, das Silbersalz beim Fällen gelb; beim Trocknen wird es blassroth.

Durch Zersetzung des in Wasser zertheilten Blei- oder Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhält man die Chromocyanwasserstoffsäure; sie lässt sich in gelinder Wärme concentriren, beim Kochen wird sie zersetzt, indem Blausäure entweicht und Chromoxyd niederfällt. Versetzt man die Säure mit Aetzkali, so erhält man das ursprüngliche Salz wieder mit allen seinen Eigenschaften. Auf dieselbe Weise lässt sich auch das Ammoniaksalz darstellen, welches eine der Kaliumverbindung gleiche Krystallform hat.

WZ

**Chromoxyd.** Das Chrom verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen und bildet damit ein Oxyd und eine Säure. Auch wird eine Verbindung dieser beiden, unter dem Namen des braunen Chromoxyds oder des Chromsuperoxyds, als besondere Oxydationsstufe beschrieben. Siehe weiter unten: chromsaures Chromoxyd.

Das Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (*Oxydum chromicum*; Chromgrün), wird krystallisirt erhalten, wenn man die Dämpfe des chromsauren Chromchlorids, das man in einer kleinen Retorte erwärmt, langsam durch eine schwach glühende Glasröhre leitet. Die Verbindung zerfällt in Chlor, Sauerstoffgas und Chromoxyd, welches als krystallinischer Ueberzug die Röhre bedeckt. Man findet darin gröfsere wohlausgebildete, regelmäfsige Krystalle, die isomorph sind mit den Oxyden des Eisens, des Mangans und mit der Thonerde, und welche die Härte des Corunds besitzen, so dass sie Glas schneiden. Sie haben ein spec. Gewicht von 5, eine schwarze Farbe und einen sehr starken Glanz. Zerrieben liefert das krystallisirte Chromoxyd ein grünes Pulver. Diese Methode ist von W. r. entdeckt worden.

Es giebt noch viele Darstellungsweisen des Chromoxyds, welche es in verschiedenen Zuständen der Vertheilung liefern, daher es verschiedene Abstufungen der grünen Farbe zeigt, worauf bei seiner technischen Anwendung Rücksicht zu nehmen ist. Durch Erhitzen des chromsauren Quecksilberoxyduls in einem Destillirapparat erhält man, indem Quecksilberdämpfe und Sauerstoff entweichen, als Rückstand Chromoxyd von vorzüglich schöner Färbung, das besonders für die Zwecke der Malerei geeignet ist. Auch das Chromchlorür liefert, an der Luft erhitzt, unter Entwicklung von Chlor, ein sehr schönes Oxyd. Wohlfeiler liefern die folgenden Methoden das Chromoxyd: 1 Thl. feingepulvertes saures, chromsaures Kali wird mit  $1\frac{1}{2}$  Salmiak und 1 Thl. kohlen-saurem Kali innig vermischt und in einem bedeckten Tiegel geglüht. Hierbei entstehen chromsaures Ammoniak und Chlorkalium. Ersteres zersetzt sich beim Glühen in Stickstoff, Wasser und Chromoxyd, welches letztere man durch Auswaschen des Chlorkaliums erhält; oder man stellt das Chromoxyd aus seinem Hydrat dar, welches man durch Vermischen der siedenden

den Auflösungen von chromsaurem Kali und von fünffach-Schwefelkalium darstellen kann. Auf Kosten der Chromsäure entsteht Schwefelsäure, welche sich mit dem Kali verbindet und Chromoxydhydrat scheidet sich ab. Noch billiger ist folgendes Verfahren: Chromeisenstein wird mit Salpeter geglüht und die durch Auflösung der Masse erhaltene, stark alkalische Flüssigkeit filtrirt und mit Schwefel gekocht, wodurch fünffach-Schwefelkalium entsteht, welches, wie oben, Chromoxydhydrat niederschlägt. Durch gelindes Glühen des Hydrats erhält man ein Oxyd von dunkelgrüner, beinahe schwarzer Farbe, welches sich langsam, aber vollständig in Säuren auflöst.

Wenn das durch gelindes Erhitzen aus dem Hydrat dargestellte Chromoxyd in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt wird, so geräth es, bei einer gewissen Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand. Diese Feuererscheinung scheint nach H. Rose's Versuchen von keiner bedeutenden Temperaturerhöhung begleitet zu seyn, und er vermuthet, dass hier wie bei gewissen Phosphorescenzen eine starke Lichtentwicklung ohne beträchtliche Wärmeentbindung statthabe (*Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LII. p. 596*). Dabei geht bei Anwendung völlig trocknen Oxyds von dessen Gewicht nichts verloren, noch findet eine Zunahme desselben statt. Allein die Eigenschaften des Oxyds haben sich nach dem Glühen wesentlich geändert. Es hat jetzt eine hellere grüne Farbe erhalten und ist gänzlich unauflöslich in Säuren geworden. Erst nach längerer Digestion mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Glühen mit kaustischen oder salpetersauren Alkalien erlangt es wieder seine Löslichkeit in Säuren. Es zeigt hier ein der Zirkonerde und Titansäure ganz ähnliches Verhalten. Demzufolge bildet das Chromoxyd, in analoger Weise wie das Chromchlorür, in ungeglühtem und geglühtem Zustande zwei isomere Modificationen.

Das geglühte Chromoxyd ist unschmelzbar und so feuerbeständig, dass es selbst das Scharffeuer des Porcellanofens aushält. Es wird zur Darstellung von grünem Glase und Fluss (Strass), vorzüglich aber in der Porzellanmalerei, sowohl auf als unter der Glasur angewendet. In der Oelmalerei ist es als eine der dauerhaftesten Farben unter dem Namen Chromgrün bekannt.

Das Chromoxydhydrat wird durch Niederschlagen eines Chromoxydsalzes durch kaustisches Alkali erhalten. Der Niederschlag ist graugrün und löslich im Ueberschuss des Fällmittels. Beim Kochen fällt es jedoch vollständig aus dieser Auflösung. Ammoniak fällt Chromoxydhydrat, und löst in der Wärme kaum eine Spur desselben auf. Getrocknet nimmt das Hydrat eine mehr grüne Farbe an, welche beim Kerzenlicht röthlich erscheint. Es enthält nach Schrötter im bei 100° getrockneten Zustande 6 At. Wasser. Sein Verhalten beim Erhitzen ist oben beschrieben worden.

**Chromoxydsalze.** Das Chromoxyd zeigt in seinen Verbindungen mit Säuren eine große Aehnlichkeit mit denen des Eisenoxyds. Die Verbindungen des Chromoxyds mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Jod- und Borsäure sind in neutralen Flüssigkeiten unlöslich; die Lösungen in Schwefelsäure, Salpetersäure und in den vegetabilischen Säuren bilden grüncfarbte Flüssigkeiten, aus welchen man nur schwierig und unter besonderen Umständen wohl krystalisirte Salze erhält. Nach den von Schrötter bei der Untersuchung

des schwefelsauren Chromoxyds gemachten Beobachtungen (s. *Poggend. Ann. Bd. LIII. S. 513.*) darf angenommen werden, dass die Farbe aller, oder doch der meisten neutralen Chromoxydsalze die violette ist. Diese Farbe ist auch den Auflösungen derselben eigen, welche jedoch im durchfallenden gelben Lichte (Kerzenlicht) rubinroth erscheinen. Beim Erhitzen der violetten Auflösungen verändert sich ihre Farbe in Grün. Man war der Ansicht, dass hierbei das Chromoxyd in eine andere Modification übergehe, ähnlich wie es beim Erhitzen des Oxyds und des Chromchlorürs für sich geschieht, und dass die nun gebildeten grünen Salze gar nicht, oder doch nur mit Schwierigkeit, sich wieder in blaue zurückführen ließen. Nach Schrötter's Versuchen wird jedoch diese Umwandlung einfach dadurch erklärt, dass die violetten Salze eine gewisse Anzahl von Wassermolekülen enthalten, welche sie beim Erhitzen der Auflösungen abgeben, und dass die jetzt vorhandene Verbindung eine grüne Farbe annimmt und die Eigenschaft verliert, zu krystallisiren. Dieses Verhalten ließe sich der Verwandlung des blauen Kupferoxydhydrats in das schwarze Oxyd vergleichen, welche ebenfalls inmitten des siedenden Wassers geschehen kann. Nach einiger Zeit nimmt die grüne (gleichsam amorphe) Lösung des Chromoxydsalzes das ausgeschiedene Wasser wieder auf und stellt das blaue Salz her, welches durch Krystallisation wieder erhalten werden kann. In manchen Fällen geschieht diese Zurückkehr in den alten Zustand schon beim Wiedererkalten der Auflösung. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salze der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure.

In den neutralen Salzen des Chromoxyds verhält sich die Anzahl der Atome der Säure zu der der Base wie 3 : 1, weil für je ein Atom Sauerstoff des Oxyds, ein Atom Säure mit demselben sich verbindet. So ist z. B. die Zusammensetzung des neutralen, schwefelsauren Chromoxyds nach Schrötter:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ , wozu beim krystallisirten Salze noch 15 Atome Wasser gehören.

Von den Doppelsalzen des Chromoxyds sind die Verbindungen des genau en neutralen schwefelsauren Chromoxyds mit schwefelsauren Salzen die interessantesten. Sie sind Chromalaune genannt worden, weil ihre Zusammensetzung genau der des gewöhnlichen Alauns entspricht, und weil sie mit den entsprechenden Alaunen der Thonerde isomorph sind, so dass sie in allen Verhältnissen mit denselben zusammen krystallisiren können.

Thonerdealaun . . . .	$\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{K O}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$
Chromkalialaun . . . .	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{K O}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$
Chromnatronalaun . . . .	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{NaO}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$
Chromammoniakalaun . . . .	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{H}_5\text{O}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$

Diese Doppelsalze werden erhalten, entweder indem man das neutrale schwefelsaure Chromoxyd mit Auflösungen von schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak vermischt, oder gewöhnlicher durch Reduction einer Auflösung von chromsaurem Kali, mittelst Alkohol bei niedriger Temperatur und unter Zusatz der hinreichenden Menge von Schwefelsäure, um das Chromoxyd und das Kali in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Aus dem durch Glühen dargestellten Chromoxyd lässt sich, wegen dessen Schwerlöslichkeit, das schwefelsaure Doppelsalz nur schwierig darstellen. Die Chromalaune krystallisiren in regulären Oktaedern und dessen Combinationen. Die Krystalle und ihre Lösungen ha-

ben eine violettblaue, im durchfallenden Kerzenlicht rothe Farbe. Nach Schrötter's Beobachtungen verhalten sich diese Auflösungen beim Erhitzen, wie die des neutralen schwefelsauren Chromoxyds, sie verlieren eine Anzahl Wasseratome, indem die Flüssigkeit eine grüne Farbe erhält. Wird diese nun sogleich zur Krystallisation gebracht, so erhält man Krystalle von schwefelsaurem Kali, während (amorphes) schwefelsaures Chromoxyd aufgelöst bleibt. Wird aber die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen, so ändert sich ihre Farbe wieder in Violett und man erhält Krystalle des wiederhergestellten Alauns. Dass diese Farbenänderung auf Wasserverlust beruhe, bewies Schrötter am neutralen schwefelsauren Chromoxyd, dessen Lösung er durch absoluten Alkohol Wasser entzog, wodurch eine amorphe, grüne Lösung entstand, die später bei Wasserzusatz das blaue Salz wiederherstellte (s. schwefelsaures Chromoxydkali).

Das kleesaurer Chromoxydkali ( $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{aq.}$ ), erhalten durch Erwärmen der Auflösung von 7 Thln. zweifach-chromsaurem Kali, 2 Thln. zweifach-kohlensaurem Kali und 2 Thln. Kleesäure in Wasser, wobei die Chromsäure durch die Kleesäure reductirt wird, — ist wegen seiner optischen Eigenschaften merkwürdig geworden. Seine Krystalle und Auflösung haben eine tief dunkelblaue, im durchfallenden Licht roth erscheinende Farbe. Beim Erhitzen färbt sich die Auflösung grün, allein beim Erkalten stellt sich die blaue Farbe wieder her.

Die Auflösungen sämmtlicher Chromoxydsalze haben einen widerwärtigen, zusammenziehenden Geschmack. Ihre medicinische Wirkung ist unermittelt. Von Alkalien werden sie mit grünlich-grauer, von Kalium-eisencyanür mit grüner und von Galläpfelaufguss mit brauner Farbe gefärbt. Ueber das weitere Verhalten gegen Reagentien siehe: Bestimmung des Chroms.

s.

Chromroth s. Chromsaures Bleioxyd und chromsaures Quecksilberoxydul.

Chromsäure (*Acidum chromicum*),  $\text{CrO}_3$ . Die Chromsäure findet sich mit Bleioxyd verbunden im sibirischen Rothbleierz. Auch mit Kupferoxyd kommt sie, jedoch selten, in Verbindung vor. Sie kann gebildet werden durch Oxydation des Chromoxyds, indem dasselbe mit Salpeter, oder unter Zutritt der Luft mit Alkalien geglüht wird.

Die Chromsäure erhält man, nach Fritzsche im krystallisirten Zustande, wenn man eine warme, concentrirte Auflösung von saurem chromsaurem Kali vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure mengt; bei zu viel Säure krystallisirt beim Erkalten auch saures schwefelsaures Kali heraus. Den schön carminrothen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag lässt man, nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit auf einem Trichter, dessen Röhre durch einen nicht ganz anschliessenden, mit grobem Gaspulver bedeckten Glasstöpsel verschlossen ist, gut abtropfen und legt ihn zuletzt auf einem Ziegelstein unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, bis er trocken ist. Von noch anhängender Schwefelsäure befreit man ihn durch Umkrystallisiren.

Man kann die Chromsäure auch durch Zersetzung des Chromfluorids darstellen, indem man dieses Gas in etwas Wasser leitet, das in einem Platintiegel sich befindet. Es entsteht eine Auflösung von Chromsäure und Fluorwasserstoffsäure, wovon die letz-

tere beim Eindampfen der Flüssigkeit sich verflüchtigt. Eine etwa bleibende Spur von Fluorwasserstoffsäure liefse sich leicht in Form von Fluorkieselgas entfernen, wenn man beim Abdampfen ein wenig zerstoßenen Quarz in den Tiegel bringt. Man erhält so die Chromsäure als einen schwarzen, nach dem Erkalten dunkelroth gelärbten amorphen Ueberzug. Wenn man aber den Platintiegel mit Wasser nur befeuchtet, und mit einem genässeten Papiere bedeckt, so wird das hineingeleitete Chromfluorid in der feuchten Luft zersetzt und es entstehen feine nadelförmige Krystalle von reiner Chromsäure, die als zarte zinnoberrothe Vegetation bald den ganzen Tiegel erfüllen. Ihre Ausbildung ist jedoch nicht vollkommen genug zur Bestimmung der Krystallform. Dieses lockere Gewebe fällt leicht zusammen und indem die Säure aus der Luft Wasser anzieht, zerfließt sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Auch lässt sich die Chromsäure, ähnlich der Chlorsäure, darstellen, wenn eine concentrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird. Die von dem schwer löslichen Kieselfluorkalium durch Absetzen (und nicht durch ein Filter, welches durch die Säure zerstört würde) getrennte Flüssigkeit wird im Platintiegel verdampft. Beim Wiederauflösen in Wasser hinterlässt sie noch eine kleine Menge von Kieselfluorkalium.

Die Auflösung der Chromsäure ist dunkelbraun, geruchlos und von saurem, dann zusammenziehendem, nicht metallischem Geschmacke. Sie ertheilt der Haut einen gelben, nur durch Alkali hinwegnehmbaren Fleck. Aus der bis zu einem gewissen Grade verdampften Auflösung schießen beim Erkalten hellrothe Krystalle von Chromsäure an. Wird die aus dem Chromfluorid erhaltene Chromsäure auf dem Platinblech erhitzt, so tritt die Zersetzung mit einer augenblicklichen, lebhaften Feuererscheinung ein, indem das entstandene Chromoxyd in die unlösliche Modification übergeht. Die in Wasser gelöste und eingetrocknete Säure zersetzt sich beim Erhitzen langsamer und ohne jene Erscheinung. Auch in Ammoniakgas zersetzt sich die Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Feuererscheinung.

Die wässrige Auflösung der Chromsäure wird unter Einfluss des Sonnenlichtes allmählig zersetzt. Noch schneller findet dieses bei der Auflösung derselben in Alkohol, namentlich beim Erwärmen statt. Es wird dabei Aether gebildet und graugrünes Oxydhydrat ausgeschieden. Wasserfreie Chromsäure wird mit absolutem Alkohol glühend unter Bildung von Aldehyd und Entflammung des Alkohols. Chromsäure mit Salzsäure vermischt wird reducirt, indem Chlor entweicht und eine Lösung von Chromchlorür bleibt. Ebenso wird die Chromsäure von den organischen Substanzen (namentlich Zucker, Kleesäure etc.) reducirt, und die Leichtigkeit, womit diese Säure ihren Sauerstoff abgibt, macht sie zu einem für manche chemische Operationen sehr geschätzten Oxydationsmittel. Ueber Krystallform, Sättigungscapacität, medicinische und technische Anwendung der Chromsäure s. chromsaure Salze.

Früher hielt man den carminrothen Niederschlag, der beim Zusammenbringen von einem chromsauren Salz mit englischer Schwefelsäure entsteht, für eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure.

S.

Chromsäure, Verbindungen mit Chloriden. — Hierher gehören die von Peligot entdeckten Salze, so wie das chromsaure Chromchlorid.

**Chromsaures Chlorkalium.** — Man erhält diese Verbindung, wenn man eine wässrige Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit Salzsäure einige Zeit im Sieden erhält, oder wenn man eine gesättigte Auflösung von Chlorkalium mit chromsaurem Chromchlorid vermischt. Beim Erkalten der heißen concentrirten Auflösung krystallisirt sie in rothen, durchsichtigen, nicht zerfließlichen, geraden Prismen mit quadratischer Basis. Von reinem Wasser werden diese Krystalle zersetzt, indem sie weiß und trübe werden; aus der Auflösung schießen wieder Krystalle von saurem chromsaurem Kali an. In salzsäurehaltigem Wasser kann die Verbindung dagegen ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Nach der Analyse von Peligot enthält diese Verbindung auf 2 At. Chromsäure 1 At. Chlorkalium,  $KCl_2$ , 2  $CrO_3$ . Sie kann auch als eine dem sauren chromsauren Kali correspondirende Verbindung von Kali mit Chromsäure und Chlorchromsäure betrachtet werden, wonach ihre

Formel durch  $KO + \begin{cases} CrO_2, O \\ CrO_2, Cl_2 \end{cases}$  ausgedrückt würde.

Analoge Verbindungen der Chromsäure erhielt Peligot auf dem nämlichen Wege mit Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Salmiak.

**Chromsaures Chromchlorid, Chlorchromsäure** (Chromsaures Chromsuperchlorid, Berz.),  $2 CrO_3, CrCl_6$ . Von Berzelius entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 Thln. verknistertes Kochsalz mit 16,9 Thln. neutralem chromsauren Kali zusammengeschmolzen, und die nach dem Erkalten in Stücke zerschlagene Masse in einer tubulirten Retorte mit 30 Thln. concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure übergossen. Es tritt sogleich eine lebhafte Einwirkung ein, so dass in kurzer Zeit die dabei gebildete Verbindung, ohne Anwendung weiterer Wärme, in die wohl abgekühlte Vorlage überdestillirt. Beim spätern Erhitzen wird das Destillat leicht durch eine mit übergehende, Chromsäure und Schwefelsäure haltende Verbindung verunreinigt.

Das chromsaure Chromchlorid ist eine im auffallenden Lichte schwarze, beim Durchschein blutrothe, dünne Flüssigkeit, von 1,71 specif. Gew. Es ist sehr flüchtig und raucht an der Luft, wobei es einen Dampf verbreitet, der die Farbe der salpetrigen Säure hat. Sein Siedepunkt ist beständig bei  $118^\circ$ . Die Dichte seines Dampfes ist = 5,48, wonach jedes Atom der Verbindung 6 Vol. des Dampfes entspricht. Dieselbe greift das Quecksilber lebhaft an, wird von Schwefel zersetzt, und verpufft mit Phosphor. Mit Chlor scheint sie eine feste, nicht näher untersuchte Verbindung bilden zu können, die zuweilen bei der Darstellung erhalten wird; Jod wird davon aufgelöst. Mit Ammoniak verbindet sich das chromsaure Chromchlorid unter Lichtentwickelung, indem jede in das Chlorid tretende Blase von Ammoniakgas eine schöne Feuererscheinung veranlasst. In starken Alkohol gebracht veranlasst es eine heftige Einwirkung, der Entzündung und bei größerer Menge heftige Explosion folgen, wobei der brennende Alkohol mit Gewalt fortgeschleudert wird. Wenn man den Dampf des chromsauren Chlorids durch ein schwach glühendes Glasrohr leitet, so wird er zersetzt, indem krystallinisches Chromoxyd (s. d.) gebildet wird.

Nach der Analyse von Rose, die obiger Formel zu Grunde liegt, ist der beschriebene Körper eine Verbindung von 2 At. Chromsäure mit 1 At. Chromchlorid, daher zweifach chromsaures Chromchlorid und in sei-

ner Zusammensetzung ähnlich dem molybdänsauren Molybdänchlorid und dem wolframsauren Wolframchlorid. Er enthält die Elemente der Chromsäure, in welcher das dritte Atom Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor vertreten wäre,  $2 \text{CrO}_3 + \text{CrCl}_6 = 3(\text{CrO}_2 + \text{Cl}_2)$ . Letztere Formel ist von Walter und Persoz für seine Constitution angenommen worden. Zur Unterstützung dieser Ansicht wird die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung und der Umstand angeführt, dass ein Chromchlorid ( $\text{CrCl}_6$ ) für sich gar nicht dargestellt worden ist.

**Chromsaures Chromjodid.** Die oben als Chromjodid beschriebene, von Giraud dargestellte Flüssigkeit, ist möglicherweise eine dem doppelt-chromsauren Chromchlorid entsprechende Verbindung.

**Chromsaure Salze (Chromates).** Die chromsauren Salze werden entweder durch directe Sättigung einer Base mit der Säure dargestellt, oder indem Chromoxyd mit einem Alkali und dessen salpetersaurem Salz geglüht wird, wodurch Chromsäure entsteht. Lösliche Verbindungen der Chromsäure mit Oxyden schwerer Metalle erhält man auch auf die Art, dass man ihr schwefelsaures Salz sehr lange Zeit in gelinder Wärme mit chromsaurem Baryt digerirt. Die unlöslichen Verbindungen der Chromsäure mit Metalloxyden und Erden werden durch doppelte Zersetzung einer Lösung von chromsaurem Alkali mit einem löslichen Salze jener Basen erhalten.

Zusammensetzung der wichtigeren chromsauren Salze.

Formel.	Atomgewicht.	Säure.	Base.
$\text{CrO}_3, \text{N}_2\text{H}_5\text{O}$	978,77	66,60	33,40
$\text{CrO}_3, \text{BaO}$	1608,70	40,52	59,48
$\text{CrO}_3, \text{PbO}$	2046,31	31,85	68,15
$\text{CrO}_3, 2 \text{PbO}$	3440,81	18,94	81,06
$\text{CrO}_3, \text{KO}$	1241,73	52,49	47,51
$2 \text{CrO}_3, \text{KO}$	1893,55	68,85	31,15
$\text{CrO}_3, \text{MgO}$	910,17	71,61	28,39
$\text{CrO}_3, \text{NaO}$	1042,71	62,51	37,49
$2 \text{CrO}_3, \text{NaO}$	1694,53	76,93	23,07
$\text{CrO}_3, \text{ZnO}$	1155,04	56,43	43,57
$\text{CrO}_3, \text{AgO}$	2103,42	30,99	69,01
$\text{CrO}_3, \text{HgO}$	2917,64	32,31	67,69
$\text{CrO}_3, \text{Hg}_2\text{O}$	3283,46	19,85	80,15

Die Salze der Chromsäure haben in Auflösungen einen bitter metallischen Geschmack und wirken innerlich giftig, indem sie Entzündung und Erbrechen, selbst mit tödtlichen Folgen, hervorrufen. Ueber ihr Verhalten gegen Reagentien s. Chrom, Bestimmung desselben.

Die Chromsäure, aus 1 At. Radical und 3 At. Sauerstoff bestehend, entspricht in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure und ist auch mit derselben isomorph. Ihre Sättigungscapacität in neutralen Salzen ist 15,34, nämlich  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffgehaltes.

**Chromsaures Ammoniak,  $\text{CrO}_3, \text{N}_2\text{H}_5\text{O}$ .** Das neutrale ist citronengelb, alkalisch reagirend, leicht löslich und beim Erhitzen der Lösung zersetzbar in Oxyd; das saure giebt orangefarbige Krystalle.

**Chromsaurer Baryt,  $\text{CrO}_3, \text{BaO}$ , und Strontian,  $\text{CrO}_3, \text{SrO}$ ,** gelbe, in Wasser unlösliche Niederschläge, die sich in Chromsäure und Salpetersäure auflösen.

Chromsaure Beryllerde, -Thonerde und -Thorerde sind gelbgefärbte, unlösliche Niederschläge. Das saure Salz der Thorerde ist jedoch löslich. Chromsaure Yttererde ist ein lösliches, in kleinen gelben Prismen krystallisirendes Salz.

Chromsaurer Thonerdekali von der Form und Zusammensetzung des Alauns erhält man in Verbindung mit gemeinem Alaun durch längere Digestion der Lösung des letztern mit chromsaurer Baryterde; dunkelgelbe Krystalle.

Chromsaurer Bleioxyd. 1) Neutrales,  $\text{CrO}_3, \text{PbO}$ , findet sich als Chrombleierz oder Rothbleierz (s. d.) krystallisirt. Als hellgelber, unlöslicher Niederschlag wird es erhalten, wenn man die verdünnte Auflösung eines neutralen Bleioxydsalzes mit einer Lösung von chromsaurer Kali zersetzt. Bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten ist die Farbe des Niederschlages orange. Dasselbe findet statt, wenn die Auflösungen nicht sauer oder neutral sind, sondern eine überschüssige Base enthalten, wenn z. B. basische Bleisalze zur Fällung verwendet werden. In diesem Fall enthält der Niederschlag von dem folgenden, basisch chromsaurer Bleioxyd, dessen größere Menge eine dunklere, mehr rothe Färbung bedingt. Auf diese Weise gelingt es dem Techniker, viele Abstufungen der Farbe, vom hellen Citronengelb, bis ins Orangefarbene und Rothe zu erzeugen.

Der gewaschene und getrocknete hellgelbe Niederschlag ist unter dem Namen Chromgelb eine sehr geschätzte Farbe, die zur Oelmalerei, zum Lackiren etc. häufige Anwendung findet, weil sie an Luft und Licht unveränderlich ist, mit vielen anderen Farben ohne Zersetzung vermischt werden kann und gut deckt. Das Chromgelb wird von Säuren nur wenig angegriffen, dagegen von starker Kalilauge vollkommen aufgelöst. Es wird häufig mit fein gemahlenem Schwerspath oder Gyps, Thonerde, schwefelsaurem Bleioxyd versetzt. Unter dem Namen Cölnner-Gelb ist eine Farbe im Handel, die gut deckt und aus einem derartigen Gemische besteht. Für technische Zwecke lässt sich das Chromgelb auch wohlfeil darstellen, wenn das in Färbereien häufig als wenig werthvolles Product abfallende schwefelsaure Bleioxyd, noch nass, mit einer Auflösung des zweifach-chromsaurer Kalis vermischt wird. Chromgelb und Berlinerblau, in frischgefälltem Zustande vermischt, stellen den sogenannten grünen Zinnober dar. Das Chromgelb wird in der Färberei zum Drucken der Kattune in der Regel in der Art angewendet, dass die Zeuge zuerst eine Beize von Bleisalz und dann ein Bad von chromsaurem Kali erhalten. Die Farbe widersteht gut den Säuren, ist aber wenig haltbar gegen Alkalien und Seife. Für Wollen- und Seidenfärberei ist das Chromgelb wenig geeignet. Zinnsalz zerstört auf Zeugen das Chromgelb.

Das chromsaure Bleioxyd lässt sich ohne Zersetzung schmelzen zu einer braunen, nach dem Erkalten strahligen Masse, welche ein dunkelgelbes, wenig hygroskopisches Pulver giebt. In hoher Temperatur geschmolzen zerlegt es sich unter Sauerstoffgasentwicklung in ein Gemenge von Chromoxyd und basisch chromsaurer Bleioxyd. Ueber seine wichtige Anwendung zur Analyse solcher organischen Körper, die sehr viel Kohle, Chlor oder sehr wenig Wasserstoff enthalten, siehe den Art. Analyse, organische, Thl. I. p. 374 und *Annal. d. Pharm.* Bd. 23, S. 58.

2) Basisch chromsaurer Bleioxyd,  $\text{CrO}_3, 2\text{PbO}$  (Chromroth). Diese Verbindung entsteht, wenn der vorhergehenden ein Theil

der Säure entzogen wird, was der Fall ist, wenn man sie frischgefällt mit neutralem chromsauren Kali kocht, oder mit geschlämmtm Bleioxyd digerirt oder mit schwacher Kalilösung behandelt, welches auch denselben Dienst thut, wenn es vor dem Fällen der Auflösung des chromsauren Kalis zugesetzt wird. Man erhält auf diese Weisen dunkelorange, aurorafarbene, bis ins Rothe gefärbte Verbindungen. Ein vorzüglich schönes Roth, fast vom Feuer des Zinnober, wird nach dem von J. L. und W. r. angegebenen Verfahren erhalten, indem man neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach in, bei schwacher Glühhitze schmelzenden, Salpeter trägt. Noch bevor aller Salpeter zersetzt ist, wird der Tiegel herausgenommen und die Salzmasse von dem am Boden sich absetzenden basischen Salze abgossen. Der Rest der Salzmasse muss durch Auswaschen möglichst schnell von dem Chromroth getrennt werden. Dieses wird in der Glühhitze schwarz, beim Erkalten nimmt es eine prächtige rothe Farbe an. Zu starke Hitze bei der Darstellung giebt ihm eine braune, zu lange Berührung mit der Salzmasse eine gelbe Beimischung. Seine technische Anwendung ist wie die des vorhergehenden. Es verträgt als Malerfarbe die Beimischung von ziemlich viel Bleiweiß, ohne an Körper zu verlieren, wie der Zinnober.

Chromsaures Ceroxydul,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CeO}$ , ist neutral unlöslich. Als saure Verbindung giebt es kleine rothe Krystalle.

Chromsaures Chromoxyd (Ueberchromoxyd, Berz.  $\text{CrO}_2$ ; Braunes Chromoxyd),  $\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nach der Untersuchung von Maus können Chromsäure und Chromoxyd in mehreren Verhältnissen sich verbinden. Man erhält Verbindungen dieser Art durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Chromoxyds, so wie durch Reduction der Chromsäure mittels schwelliger Säure, wobei auch schwefelsaures Chromoxyd entsteht. Auch der hellgelbe Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines neutralen Chromoxydsalzes und von neutralem chromsaurem Kali entsteht, ist ein chromsaures Chromoxyd, das bald eine braune Farbe annimmt, indem in der Flüssigkeit saures chromsaures Kali entsteht. Nach dem Auswaschen ist der Niederschlag graubraun. Bei fortgesetztem Auswaschen wird demselben alle Säure entzogen, indem graugrünes Chromoxydhydrat zurückbleibt. Chromsäure mit Chromoxydhydrat digerirt liefert eine rothe Auflösung, die zu einem nicht krystallinischen, in Wasser wieder löslichen Rückstand eintrocknet. In dieser Verbindung ist das Verhältniss von Chrom zu Sauerstoff wie 2:5, so dass sie sich zur Chromsäure verhielte, wie Unterschwefelsäure zur Schwefelsäure. Eisenoxyd in Chromsäure gelöst soll eine entsprechende Verbindung enthalten.

Das chromsaure Chromoxyd (wie es beim Niederschlagen der durch Digestion von Chromoxydhydrat mit schwefelsäurehaltiger Chromsäure erhaltenen Lösung mit Aetzkali und Auswaschen des Niederschlages erhalten wird) ist ein dunkelrothes oder braunes Pulver, das beim Glühen zu Chromoxyd reducirt wird. Es löst sich in Säuren mit schmutzgrother Farbe auf zu nicht krystallisirenden Verbindungen, die einer genauern Untersuchung entbehren. Ueberhaupt geben die vorhandenen Thatsachen noch nicht die ganz entscheidende Gewissheit, ob die braune Verbindung als chromsaures Chromoxyd oder als Ueberchromoxyd anzusehen sey. Für letztere Ansicht spricht wenigstens der große Abstand zwischem dem Chromoxyd und der Chromsäure, der vermuthen lässt, dass noch eine Zwischenstufe der Oxydation des Chroms bestehen könne.

Chromsaures Eisenoxyd ist in neutralem Zustande eine braune, unkrystallisirbare Flüssigkeit. Das basische Salz ist ein braunes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver.

Chromsaures Kali. Eine Verbindung von Chromsäure mit Kali wird gebildet, wenn Chromoxyd mit salpeter- und kohlen-saurem Kali geglüht wird. Bei der fabrikmässigen Darstellung dieses Salzes, die vorzüglich in London, Manchester geschieht, wird Chromeisenstein (s. d.), der von der Gangart möglichst befreit, fein gepocht und geschlämmt worden ist, mit ungefähr gleichen Theilen Salpeter (oder  $\frac{1}{4}$  Pottasche und  $\frac{1}{12}$  Salpeter) geschmolzen. Wird die durch Auslaugen der Masse gewonnene Flüssigkeit ohne Weiteres zur Krystallisation gebracht, so liefert sie (neben früher auskrystallisirenden Salzen und in der Mutterlauge bleibendem, ätzendem und kohlen-saurem Kali) neutrales chromsaures Kali. War jedoch die Lauge vorher mit Salpetersäure oder mit roher Holzessigsäure übersättigt worden, so krystallisirt, neben den andern Salzen, zweifach-chromsaures Kali. Beide Salze werden durch wiederholte Krystallisation gereinigt.

1) Neutrales chromsaures Kali,  $\text{CrO}_3, \text{KO}$ . Es bildet blass citronengelbe sechsseitige Säulen oder Doppelpyramiden, die kein Wasser enthalten und isomorph sind mit denen des schwefelsauren Kalis. Letzteres kann daher in jedem Verhältniss mit dem chromsauren Kali zusammenkrystallisiren, welcher Umstand zu vielen Verfälschungen Anlass gab, zu deren Vermeidung und um die Hälfte der Base zu ersparen, jetzt ausschließlich nur das zweifach chromsaure Kali im Handel vorkommt, aus welchem durch Uebersättigen mit kohlen-saurem Kali und Krystallisation leicht das neutrale darzustellen ist. Dieses hat alkalische Reaction, ist in siedendem Wasser in allen Verhältnissen löslich und 100 Thle. Wasser von  $15^\circ$  lösen  $48\frac{1}{2}$  Thle. des Salzes. Dabei hat es ein so großes Färbungsvermögen, dass 1 Thl. desselben 40,000 Thle. Wassers merklich und 20 Thle. Salpeter beim Krystallisiren intensiv gelb färbt. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Specif. Gew. 2,705. Beim Erwärmen erhält es eine rothe Farbe, die beim Erkalten wieder in Gelb über geht. Stärker erhitzt schmilzt es schwierig und leuchtet dabei mit grüner Farbe.

2) Zweifach chromsaures Kali,  $2 \text{CrO}_3, \text{KO}$ . — Es wird beim Unübersättigen der bei der Darstellung erhaltenen Rohlauge, wegen seiner Schwerlöslichkeit, als ein dunkel orangefarbenes Pulver erhalten, das beim Umkrystallisiren große, vierseitige Prismen und Tafeln von schöner tief gelblich-rother Farbe liefert. Bei  $15^\circ$  ist es löslich in 10 Thln. Wasser. Die Auflösung schmeckt metallisch, bitter. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Es schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung, allein in der Weißglühhitze giebt es Sauerstoff, Chromoxyd und neutrales Salz. Ebenso wird es von Kohle mit schwacher Verpuffung in der Hitze reducirt, und Papier und Kattun, mit der Auflösung des Salzes getränkt und getrocknet, verglimmen beim Entzünden wie Zunder.

Das saure chromsaure Kali ist das Material zur Darstellung aller übrigen Präparate des Chroms. Es wirkt, gleichwie das neutrale Salz, entschieden giftig, sowohl innerlich, indem es Erbrechen und tödtliche Entzündungen veranlasst, als äußerlich, durch Erzeugung bösar-tiger, durchfressender Wunden und Geschwüre, welchen die Arbeiter der Fabriken, die dieses Salz darstellen, sehr ausgesetzt sind. Die Lösung des chromsauren Kalis ist zum Aufbewahren thierischer Stoffe für anatomi-

sche Zwecke empfohlen worden und zum Tränken der Faser zur Anfertigung von Moxen. Beide chromsaure Salze dienen ferner als ziemlich empfindliche Reagentien, indem sie mehre Basen als gefärbte Niederschläge fällen, deren Beschreibung bei den betreffenden chromsauren Salzen gegeben ist.

Chromsaurer Kalk,  $\text{CrO}_3, \text{CaO}$ , ist leicht löslich und krystallisirt in gelbbraunen, glänzenden Schuppen.

Chromsaurer Kobaltoxyd,  $\text{CrO}_3, \text{CoO}$ , graues, unlösliches Pulver.

Chromsaurer Kupferoxyd,  $\text{CrO}_3, \text{CuO} + 5 \text{ aq.}$  erhält man im reinen Zustande nur durch Sättigen von Chromsäure mit Kupferoxydhydrat. Grüne Krystalle, von der Form und Zusammensetzung des Kupfervitriols; in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Specif. Gew. 2,262. Die Krystalle werden beim Erhitzen durch Wasserverlust weiß (Kopp). Der Niederschlag, den chromsaure Alkalien in Kupfersalzen bewirken, ist ein noch näher zu untersuchendes Doppelsalz.

Chromsaurer Lithion,  $\text{CrO}_3, \text{LiO}$ , krystallisirt in gelben, leicht löslichen, schiefen Prismen.

Chromsaurer Manganoxydul existirt nur als unkrystallisirbare, dunkelkastanienbraune Auflösung von scharfem, metallischem Geschmack, die sich beim Abdampfen in Manganoxyd und saures Salz zersetzt.

Chromsaure Magnesia,  $\text{CrO}_3, \text{MgO} + 7 \text{ aq.}$  Das leichtlösliche Salz krystallisirt in großen, klaren, topasgelben, sechsseitigen Prismen. Dickere Krystalle erscheinen orange gelb. Specif. Gew. 1,66.

Chromsaurer Molybdänoxyd,  $\text{CrO}_3, \text{MoO}_2$ . Die neutrale Verbindung löst sich mit gelber Farbe in Wasser und giebt beim freiwilligen Verdunsten weißer schuppige und nadelförmige Krystalle. Das saure Salz ist, eingetrocknet, eine amorphe braune Masse. Die Auflösung beider, mit Ammoniak versetzt, giebt einen Niederschlag von basisch chromsaurem Molybdänoxyd.

Chromsaurer Natron. Die Darstellung des neutralen und sauren Salzes ist wie beim chromsauren Kali. Das erstere bildet gelbe, durchsichtige Krystalle, die in geringem Grade in Alkohol löslich sind. Bei einer Temperatur von  $0^\circ$  etwa schiefen Krystalle an von der Form und dem Wassergehalte des Glaubersalzes.

Chromsaurer Nickeloxyd. Roth, zerfließliches Salz, das beim Eintrocknen Spuren federähnlicher Krystalle giebt.

Chromsaurer Quecksilberoxyd,  $\text{CrO}_3, \text{HgO}$ , ist löslich in Säuren und zum Theil in Wasser und wird aus den sauren Lösungen durch Alkalien als braunrothes, krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Ueberschüssiges Alkali scheidet rothes Quecksilberoxyd ab. Zersetzt sich beim Glühen wie das vorhergehende, wobei es sich jedoch zum Theil sublimirt.

Chromsaurer Quecksilberoxydul,  $\text{CrO}_3, \text{Hg}_2\text{O}$ . Unlöslicher, orangefarbener Niederschlag, der aus verdünnten Flüssigkeiten ziegelroth ausfällt und als Malerfarbe anwendbar ist. Beim Auflösen desselben in Salpetersäure wird ein Theil der Chromsäure in Oxyd verwandelt, so dass Alkalien aus der Auflösung anfangs chromsaurer Quecksilberoxyd und dann Chromoxyd niederschlagen. Das chromsaure Quecksilberoxydul zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff, Quecksilber und zurückbleibendes, schön grünes Chromoxyd.

**Chromsaures Silberoxyd.** Eine saure Verbindung ( $2\text{CrO}_3, \text{AgO}$ ) wird erhalten, wenn reines metallisches Silber, unter Zusatz von Schwefelsäure, in eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali gestellt, oder wenn eine Auflösung des letztern, die freie Säure enthält, durch ein Silberoxydsalz gefällt wird. Der carminrothe Niederschlag ist theilweise in Wasser löslich und krystallisirt daraus in rhomboidalen dunkelbraunen, beim Durchscheinen rothen Krystallen, die ein rothes Pulver geben. Das neutrale chromsaure Silberoxyd ( $\text{CrO}_3, \text{AgO}$ ) wird entweder durch Zersetzung des neutralen Kalisalzes mit neutralem Silberoxydsalz als brauner Niederschlag erhalten, oder indem man das vorhergehende Salz mit Wasser kocht, wo ein Theil desselben in Chromsäure und dunkelgrünes krystallinisches, neutrales chromsaures Silberoxyd zerlegt wird, das beim durchfallenden Lichte grün ist und ein rothes Pulver liefert (s. *Ann. d. Pharm. Bd. 27. S. 14*).

**Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak,**  $\text{CrO}_3, \text{AgO} + \text{N}_2\text{H}_5\text{O}$ . Durch Auflösen des chromsauren Silberoxyds in Ammoniak und Krystallisation erhalten; bildet gelbe Krystalle, die an der Luft das Ammoniak verlieren. Dieses Salz hat dieselbe Form und Zusammensetzung, wie die entsprechenden schwefelsauren und selensauren Salze. Bestandtheile in 100: 25,74  $\text{CO}_3$ , 57,32  $\text{AgO}$ , 16,94 Am. (Mitscherlich.)

**Chromsaures Vanadinoxid** bildet eine braungelbe, unkrystallisirbare Auflösung.

**Chromsaures Wismuthoxyd, -Zinnoxid, -Zinkoxyd** durch Fällung dargestellt, sind unlösliche, schön citrongelb gefärbte Pulver, wovon das letztere als Malerfarbe empfohlen wird. — Das Zinkoxydsalz erhält man in reinem Zustande krystallisirt und leichtlöslich durch Sättigen von Chromsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd. Durchsichtige topasgelbe Krystalle von der Form und Zusammensetzung des Zinkvitriols. Specif. Gew. 2,096. S.

**Chromstahl.** Eine Verbindung von Chrom mit Eisen findet sich zuweilen in dem Eisen, das aus chromhaltigen Erzen dargestellt wurde. Einen chromhaltigen Stahl stellte Berthier dar, indem er 10 Thle. natürliches Chromeisen mit 6 Thln. Eisen-Glühspahn und 10 Thln. metallfreiem Glase mengte und in einem mit Kohle ausgefüttertem Tiegel, bei der zu Eisenproben erforderlichen Hitze, schmolz. Er erhielt 7 Thle. metallisch geflossenen Chromeisens, welches er mit Stahl in dem Verhältnisse verband, dass dieser 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Proc. Chrom enthielt. Der Chromstahl zeigt, auf einer polirten Fläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, eine Damascirung, wie indischer Stahl, und wird zu Säbelklingen und anderen schneidenden Instrumenten empfohlen. S.

**Chromstickstoff,**  $\text{Cr}_2\text{N}_5$ . Bei der Behandlung des chromsauren Chromchlorids mit Ammoniak, und namentlich durch Zersetzung des Chromchlorürs durch Ammoniakgas in der Hitze, hatte J. L. ein chocoladebraunes oder schwarzes Pulver erhalten, das für metallisches Chrom in feinzertheiltem Zustande angesehen wurde. Schrötter (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37. S. 148*) zeigte, dass dieses Product Stickstoff, und zwar in den angegebenen Atomverhältnissen, enthält. Bei der Darstellung dieses Körpers aus sorgfältig getrocknetem, oxydfreiem Chromchlorür erhält man als Nebenproducte nur Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Ammoniak verbunden und freies Wasserstoffgas.  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 5(\text{NH}_3) = \text{Cr}_2\text{N}_5 + 6(\text{HCl}) + 9\text{H}$ .

Der Chromstickstoff liefert, mit Kupferoxyd vermischt und in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, Stickstoffgas, dem etwas Stickstoffoxyd beigemischt ist. In einem Strome von Sauerstoff erlitzt entzündet sich der Chromstickstoff schon bei 150—200° und brennt mit schönem, rothem Lichte weiter. Es entwickelt sich dabei Stickstoffgas, mit etwas salpetriger Säure vermischt. s.

Chromsulfuret (*Sulphuretum chromicum*),  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . Das Schwefelchrom kann nicht auf nassem Wege hervorgebracht werden, indem Schwefelkalium aus den Lösungen des Chromoxyds dieses als Hydrat niederschlägt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es wird erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff über weißglühendes Chromoxyd, oder auch wenn trockenes Schwefelwasserstoffgas über Chromsäure, Chromoxyd und Chromchlorür in heftiger Glühhitze geleitet wird; ferner durch Erhitzen von Chromoxydhydrat mit Schwefel im leeren Raum und durch Zusammenschmelzen von Fünffach-Schwefelkalium mit Chromoxyd in sehr hoher Temperatur.

Das Chromsulfuret ist, je nach der Darstellungsweise, dunkelgrau oder schwarz, zuweilen glänzend, krystallinisch, nicht metallisch, jedoch durch Reibung und Druck eisengrauen Metallglanz annehmend. Es ist löslich in Salpetersäure und Königswasser, unlöslich in Kali und Schwefelkalium. An der Luft erhitzt verbrennt das Sulfuret zu Oxyd unter Entwicklung von schwefeliger Säure.

Mit den Sulfiden verbindet sich das Chromsulfuret zu Schwefelsalzen, von welchen mehre näher beschrieben worden sind. Das Chrom-Sulfocarbonat ( $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{CS}_2$ ) ist graugrün; Chrom-Sulfarseniat ( $2\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{As}_2\text{S}_3$ ) brandgelb; Chrom-Sulfarsenit ( $2\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{As}_2\text{S}_3$ ) grünlichgelb; Chrom-Sulfomolybdat ( $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{MoS}_3$ ) dunkelbraun, ins Grünliche; Chrom-Sulfowolframiat ( $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{WS}_3$ ) grünlichbraun.

Außer dem Sulfuret bildet das Chrom auch höhere Schwefelungsstufen, jedoch von geringer Beständigkeit. Eine solche Verbindung entsteht, wenn Schwefelwasserstoff durch die Lösung des chromsauren Kalis geleitet wird, die sich braun färbt und, beim Zusatz einer Säure, braunes Chromsulfid fallen lässt, das sich jedoch sehr schnell zersetzt. Chromsäure, zu verdünntem Ammonium-Sulhydrat gemischt, veranlasst die Bildung eines braunen Sulfochromats, während gleichzeitig ein beträchtlicher, graugrüner Niederschlag entsteht, der, getrocknet, ein Gemenge von Chromoxydhydrat mit Schwefel ist. Frisch gefällt scheint er jedoch eine andere Zusammensetzung zu besitzen, da er in diesem Zustande mit schön grasgrüner Farbe von Kali theilweise aufgelöst wird, indem Oxydhydrat zurückbleibt. Beim Vermischen dieser Lösung mit Säuren wird Schwefelwasserstoff entwickelt, Schwefel gefällt und grünes Chromoxyd bleibt aufgelöst. s.

Chromsuperchlorid s. chromsaures Chromchlorid.

Chromsuperoxyd s. chromsaures Chromoxyd.

Chrom — Verhät. v. Löthr. u. geg. Reagent. S. Bestimmung desselben.

Chromüle (Farbmehl). Macaire - Princep bezeichnet mit Chromüle den Farbstoff, der die Ursache der grünen, der gelben und rothen Farbe der Blätter und Blumenblätter ist. Das grüne Chromüle soll

durch Oxydation und Säuren in gelbes und endlich in rothes Chromöle übergeführt werden (vergl. Blattgrün).  
s.

**Chryphor**, richtiger **Kryophor** (von *κρύος*, Frost, Eis, und *φέρω*, tragen), **Frostträger**, ein von Wollaston angegebenes Instrument<sup>\*)</sup>, um Wasser aus der Ferne, d. h. mittelst der bei seiner Verdampfung entstehenden Kälte, zum Gefrieren zu bringen. Es hat die Einrichtung eines Wasserhammers, besteht nämlich aus einer Glasröhre, die an beiden rechtwinklich umgebogenen Enden zu einer Kugel ausgeblasen ist und in der einen Wasser enthält. Um es zu verfertigen, zieht man eine der Kugeln zu einer feinen Spitze aus, füllt durch sie die andere Kugel zur Hälfte mit Wasser, bringt dieses über einer Lampe zum Kochen, um alle Luft aus dem Instrument zu treiben, und schmilzt dann die Spitze zu. Beim Gebrauch taucht man die leere Kugel in eine Frostmischung oder besser, wie es Marcet zuerst gethan, umgibt sie mit einer dünnen Leinwandhülle und tröpfelt Aether darauf. Hierdurch wird diese Kugel erkältet und der darin enthaltene Wasserdampf niedergeschlagen; es muss sich also von der andern Kugel her neuer Wasserdampf bilden; und da diese Verdampfung wegen der Luftleerheit des innern Raumes sehr rasch geschieht, so bewirkt sie, eine Zeitlang unterhalten, vermöge der dabei stattfindenden Wärmeverschluckung, zuletzt ein Gefrieren des Wassers in der zweiten Kugel, selbst wenn sie von der ersten durch ein drei Fufs langes Rohr getrennt ist. Offenbar ist Daniell durch dieses Instrument auf die Construction des nach ihm benannten Hygrometers geführt worden (s. Hygrometer).  
P.

**Chrysamminsäure**. — Zersetzungsproduct der Aloë durch Salpetersäure. Von Schunck entdeckt.

Formel:  $C_{15}H_2N_4O_{12} + aq.$

Zusammensetzung (Schunck):

		Berechnet.	Gefunden.
15 At. Kohlenstoff . . . .	1137,8	40,38	40,30
4 „ Wasserstoff . . . .	24,9	0,88	1,15
4 „ Stickstoff . . . .	354,0	12,56	12,47
13 „ Sauerstoff . . . .	1300,0	46,18	45,99
	2816,7	100,00	100,00

Die Art der Darstellung der Chrysamminsäure ist in dem Art. Chrysolepinsäure angegeben. Der gelbe, bei der Gewinnung der letztern Säure auf dem Filtrum bleibende Rückstand ist fast ganz reine Chrysamminsäure. Um sie indessen im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten und namentlich frei von vielleicht eingemengter Aloëtin- und Aloëresinsäure, löst man die gelbe, ausgewaschene Masse in der Siedhitze in kohlen-saurem Kali auf. Nach dem Erkalten der dunkelrothen oder braunrothen Flüssigkeit setzt sich chrysamminsäures Kali als dunkelrothes, fast unlösliches Pulver zu Boden, welches man abfiltrirt und auswäscht. Ist die durchlaufende Flüssigkeit nur hellroth gefärbt, so ist kein anderes Kalisalz zugegen, ist sie aber dunkelroth oder braunroth; so enthält sie aloëtinsaures oder aloëresinsaures Kali, oder beide zugleich aufgelöst. Man krystallisirt nun das erhaltene chrysamminsäure Kali aus siedendem Wasser um, und zersetzt das reine Salz in der Siedhitze durch verdünnte

<sup>\*)</sup> Gilb. Ann. Bd. 48. p. 174 u. Bd. 52. p. 274.

Salpetersäure. Die Chrysamminsäure fällt als ein fast unlösliches, gelbes Pulver zu Boden, das man durch Waschen von aller Salpetersäure befreit, was man daran erkennt, wenn die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern purpurroth abläuft.

Die Chrysamminsäure bildet ein grünlich gelbes, aus ganz kleinen, glänzenden Schuppen bestehendes Pulver; sie ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich; die Auflösung ist jedoch purpurroth und schmeckt bitter. In Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren, ist sie löslicher, bei langsamem Erhitzen schmilzt sie, unter Gasentwicklung, rasch erhitzt verpufft sie heftig, unter lebhafter Feuererscheinung und Verbreitung eines Geruchs nach Blausäure und salpetriger Säure. Chlorgas zersetzt sie in der Wärme, unter Entwicklung von Salzsäure; die Einwirkung wird indessen durch die Selbstzersetzung der schmelzenden Säure unterbrochen; in Kalilauge löst sie sich mit braungrüner Farbe in der Siedhitze; bei längerem Kochen entwickelt sich Ammoniak, und Säuren fallen aus der Auflösung grünbraune Flocken; die Auflösung riecht beim Kochen mit überschüssiger Säure stark nach Blausäure.

Mit wässrigem Ammoniak bildet die Chrysamminsäure in der Siedhitze eine dunkelpurpurrothe Auflösung, die beim Erkalten kleine, dunkelgrüne Krystallnadeln absetzt. Diese Krystalle liefern bei der Zersetzung mit Salpetersäure keine Chrysamminsäure, wie die anderen chrysamminsäuren Salze, sondern die Flüssigkeit wird hell purpurroth, und beim Erkalten scheiden sich kleine, schwarze, diamantglänzende Blätter ab, die durch langes Kochen mit Salpetersäure sich wieder in Chrysamminsäure verwandeln lassen, und mit Ammoniak die nämliche krystallisirte Verbindung, wie die Chrysamminsäure, bilden. Die durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreite Verbindung giebt durch doppelte Zersetzung mit Baryt-, Blei-, Kupfer-, Silberoxyd und anderen Metalloxydsalzen Verbindungen, die von den entsprechenden chrysamminsäuren Salzen ganz verschieden sind. Mit Aetzkali entwickelt die Ammoniakverbindung beim Kochen Ammoniak, unter Bildung von chrysamminsäurem Kali. Behandelt man chrysamminsäures Silberoxyd mit Ammoniak, so wird es dunkelpurpurroth und krystallinisch, ohne sich aufzulösen; mit Salpetersäure liefert es keine Chrysamminsäure mehr, sondern kleine schwarze Blätter, von dem Ansehen derjenigen, die durch directe Behandlung der Chrysamminsäure mit Ammoniak und Salpetersäure entstehen. Die eigenthümliche Veränderung, welche die Chrysamminsäure hierbei erleidet, ist nicht näher untersucht; sie scheint darin zu bestehen, dass die Elemente des Ammoniaks von der Chrysamminsäure aufgenommen werden, wodurch ein anderer Körper entsteht, der mit Basen verbindbar ist, aber wieder in Chrysamminsäure zurückgeführt werden kann.

In rauchender Salpetersäure löst sich die Chrysamminsäure vollkommen auf; nach längerem Kochen, bis keine Entwicklung von Stickoxydgas mehr stattfindet, krystallisiren beim Erkalten der Chrysolepinsäure ähnliche Schuppen heraus, die aber eine eigenthümliche Säure zu seyn scheinen.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chrysamminsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure auf, und aus der erkaltenden Flüssigkeit setzen sich kleine, grauschwarze, diamantglänzende Blätter ab, die mit Kali eine in Wasser lösliche Verbindung bilden, welche durch Zersetzung mit Salpetersäure einen von der Chrysam-

minsäure verschiedenen Körper liefert. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39. S. 15.*) WZ.

**Chrysamminsäure Salze.** — Die Salze der Chrysamminsäure, namentlich die der Alkalien, zeichnen sich durch ihre außerordentliche Schwerlöslichkeit aus; sie krystallisiren meistens in ganz kleinen, schön goldgrün glänzenden Nadeln oder Schuppen; selbst die unlöslichen zeigen diesen Glanz, wenn sie mit einem harten Körper gerieben werden. Beim Erhitzen verpuffen sie, jedoch nicht so heftig, wie die chrysolepinsäuren Salze. — Sie sind ebenfalls von Schunck untersucht.

**Chrysamminsäures Kali**,  $C_{15}H_2N_4O_{12}$ , KO, bildet goldgrüne Blätter, oder, bei raschem Erkalten der Lösung, ein prächtig carminrothes, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver; es löst sich in 1250 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, leichter in heissem, mit schön rother Farbe. Das Natronsalz verhält sich ganz wie das Kalisalz.

**Chrysamminsäurer Baryt**,  $C_{15}H_2N_4O_{12}$ , BaO, fällt, durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem Barytsalz, als schön zinnoberrother, schwerer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag zu Boden, verpufft beim Erhitzen und besitzt einen goldgelb glänzenden Strich. — Das Kalksalz ist ein unlösliches, dunkelrothes Pulver.

Das Magnesiumsalz gleicht dem Kalisalz; das Zinkoxydsalz bildet dunkelrothe, im reflectirten Lichte goldgelb glänzende Nadeln, ebenso das Kupferoxydsalz.

**Chrysamminsäures Bleioxyd**,  $C_{15}H_2N_4O_{12}$ , PbO, ist ein unlösliches, ziegelrothes Pulver.

Das Silberoxydsalz bildet einen dunkelbraunen, in heissem Wasser nicht ganz unlöslichen, Niederschlag der einen goldgelb glänzenden Strich zeigt. WZ.

**Chrysanilsäure.** — Zersetzungsproduct des Indigblaus durch Kali. Von Fritzsche entdeckt. Zur Darstellung der Chrysanilsäure bedient man sich am besten des von J. L. angegebenen Verfahrens. Man löst fein zerriebenes Indigblau in der zehnfachen Menge einer siedenden Kalilauge von 1,35 specif. Gew. in einer Silberschale. Das Indigblau wird hierbei schnell und ohne Gasentwicklung angegriffen, die Lauge färbt sich roth und nimmt eine dickliche Beschaffenheit an; sie wird von Zeit zu Zeit mit Wasser verdünnt und wiederholt eingekocht, um den sandartig zusammengeklumpten Theil des Indigblaus zur Auflösung zu bringen. Man erhält zuletzt eine homogene, syrupdicke, rothgelbe Auflösung, die nach dem Erkalten breiartig erstarrt. Die verdünnte wässrige Lösung dieser Masse überzieht sich an der Luft mit einer blauen Haut und es schlägt sich Indigblau krystallinisch daraus nieder. Wird sie, noch ehe diese Färbung eingetreten ist, mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, so erstarrt sie zu einem gallertartigen Brei, welcher die Chrysanilsäure ist. Sie wird gewaschen, noch feucht in eine Flasche gebracht und mit dem gleichem Volum Aether geschüttelt. Die goldgelbe ätherische Lösung der Chrysanilsäure wird mit einem Heber abgenommen und der Aether an der Luft verdunstet. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag in siedendes Wasser tragen, worin er sogleich zu einer schwarzrothen harzähnlichen Masse zusammenschmilzt, welche in Aether gelöst, nach dem Verdampfen die Chrysanilsäure in reinem Zustande zurücklässt.

Man erhält die Chrysanilsäure durch Trocknen des mit Säuren erhaltenen Niederschlags in der Form einer kermesbraunen amorphen Masse, aus Aether von brandgelber Farbe. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie kann nach Fritzsche in körnig krystallinischer Form erhalten werden, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Wasser und Alkohol in der Siedhitze damit sättigt und filtrirt; beim Erkalten setzen sich dichte sternförmige Gruppen von sehr feinen, kurzen Nadeln, die auch unter dem Mikroskope nur schwierig erkennbar sind, ab. In Alkalien löst sich die Chrysanilsäure mit goldgelber Farbe auf, die Lösungen nehmen beim Ueberschuss von Alkali bald eine grüne Farbe an und setzen auf ihrer Oberfläche eine dünne Haut ab, die das Ansehen von Indigblau hat. Mit verdünnten Mineralsäuren im Sieden erhalten färbt sich die Flüssigkeit blauroth, sie wird immer dunkler und nach dem Erkalten setzt sie blauschwarze krystallinische Nadeln ab, während Anthranilsäure in der Lösung bleibt.

In den Analysen die Fritzsche von der Chrysanilsäure machte, wechselte der Kohlenstoff von 66,08 bis 69,06 Proc., wonach sie als ein gemengter Körper zu betrachten wäre, der in seinen Eigenschaften den Harzen ähnlich ist; sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und bildet mit Alkalien keine neutralen Verbindungen. Aus der Analyse der Bleiverbindung, welche die am meisten übereinstimmenden Resultate gab, und die als ein halbkrySTALLINISCHES Pulver erhalten wird, wenn man einer kochenden, mit etwas überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd eine möglichst neutrale goldgelbe Auflösung von chrysanilsaurem Kali oder Ammoniak unter fortwährendem Kochen zusetzt, berechnete Fritzsche die Formel  $C_{28}H_{20}N_4O_5 + PbO$ , die Zinkverbindung enthielt auf 1 At. Zinkoxyd 42 At. Kohlenstoff, eine andere Zinkverbindung nur 14 Atome.

Der blauschwarze Körper, der durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Chrysanilsäure entsteht, gab in der Analyse 66,85 bis 73,89 Kohlenstoff; beim Trocknen an der Luft scheint er eine Veränderung zu erleiden, indem er ungetrocknet in Alkohol mit purpurrother, ins Blaue schillernder Farbe, nach dem Trocknen mit rothbrauner Farbe löslich ist; in letzterm Falle bleibt ein Rückstand. Die feuchte Substanz zersetzt sich unter Ausscheidung von Indigblau, was bei der getrockneten viel langsamer vor sich geht. Die Schlüsse auf ihre Entstehung und Bildung, zu denen Fritzsche gelangt, da sie sich auf die Analyse der getrockneten Materie beziehen, haben hiernach keine Grundlage. (J. L.) Nach der Vermuthung von Fritzsche ist die Chrysanilsäure nach der, aus der oben angeführten Bleiverbindung abgeleiteten Formel  $C_{28}H_{22}N_4O_6$  zusammengesetzt; sie würde durch die Einwirkung der Säuren zerfallen in Anthranilsäure  $C_{14}H_{12}N_2O_3 + H_2O$  und die blauschwarze Substanz, welche nach der Formel  $C_{14}H_{10}N_2O_3$  zusammengesetzt seyn müsste, woraus sich ihr Kohlenstoffgehalt zu 66,48 Proc. berechnet. Eine Lösung eines chrysanilsauren alkalischen Salzes an der Luft stehend, setzt nach einiger Zeit auf ihrer Oberfläche eine hellgrüne Haut ab, die unter dem Mikroskope Spuren von krystallinischer Structur zeigt und beim Auflösen in Aether kleine Krystalle giebt. St.

Chrysen (*Chrysen*; *Chrysin*) Kohlenwasserstoffradical. Formel:  $C_{12}H_8$  (Laurent).

Das Chrysen ist das letzte Product der Destillation des Steinkohlen-

theers. Man destillirt in einer Retorte  $\frac{1}{2}$  vom Theer ab, füllt das zurückbleibende Fünftel in eine kleine Retorte und destillirt aufs Neue. In dem dickflüssigen Destillat scheiden sich allmählig Schuppen von Pyren aus, es wird entfernt und stärker erhitzt bis der Inhalt der Retorte in Kohle verwandelt ist. In dem Hals der Retorte und zum Theil in der Vorlage findet man eine rothgelbe Substanz, die, indem man den abgeschnittenen Retortenhals inwendig mit Aether befeuchtet, mit einem Draht sich ablösen lässt. Sie besteht aus Chrysen, verunreinigt durch dickes Brandöl, Pyren und einen rothen Körper. Man zerreibt es mit Aether, welcher diese Substanzen aufnimmt und Chrysen zurücklässt, welches durch Waschen mit Aether auf dem Filtrum gereinigt wird.

Das Chrysen ist ein rein gelbes Pulver ohne Stich ins Grüne oder Rothe, ohne Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei  $230 - 235^\circ$  und erstarrt beim Erkalten zu einer aus glatten Nadeln verwebten Masse, die dunkler gefärbt ist als ungeschmolzenes Chrysen. Bei höherer Temperatur sublimirt es sich mit Zurücklassung von nur wenig Kohle. Auf glühenden Kohlen verbrennt es. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol und fast unlöslich in Aether. Von kochendem Terpentinöl wird es sehr wenig gelöst und beim Erkalten in gelben Flocken wieder abgeschieden. Brom bildet mit Chrysen unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure einen bromhaltigen Körper. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich rothbraun und stellenweise violett und löst sich beim Erhitzen mit schön dunkelgrüner Farbe darin auf. Mit Salpetersäure behandelt bildet das Chrysen zwei Verbindungen.

Doppelt salpetrigsaures Chrysenes  $C_{24}H_{12}O_2 + 2N_2O_3$  entsteht, wenn Chrysen mit siedender Salpetersäure behandelt wird. Es schwillt auf unter Entwicklung rother Dämpfe. Es bleibt eine rothe Substanz zurück, die schwerer ist als die Säure. Diese ist ebenfalls roth gefärbt und lässt beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken fallen, welche man mit dem ungelösten Rückstand vereinigt und beides erst mit Wasser, dann mit Alkohol auskocht. Das jetzt Zurückbleibende gleicht dem Quecksilberoxyd, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Von kalter Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst. Kali, in Alkohol gelöst, nimmt einen Theil davon mit brauner Farbe auf. Auf glühenden Kohlen oder in einer Glasröhre rasch erhitzt verpufft es mit gelben und rothen Dämpfen. Diese Verbindung hatte Laurent vor Entdeckung der folgenden salpetrigsaures Chrysenas genannt.

Doppelt salpetrigsaures Chrysenis  $C_{24}H_{10}O_3 + 2N_2O_3$  entsteht, wenn die vorhergehende Verbindung sehr lange Zeit mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure gekocht wird. Es löst sich auf und Wasser fällt alsdann einen Körper mit prächtig orangerother Farbe, der die gegebene Zusammensetzung hat, falls die einzige Analyse richtig war.

Idrialin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Chrysen und giebt auch mit Salpetersäure behandelt unter ganz gleichen Erscheinungen ein rothes Pulver, dessen Zusammensetzung jedoch  $C_{15}H_8N_2O_4$  ist. (S. *Ann. de Chim. et de Phys.* 1837 Oct. p. 136. u. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 34. S. 295.)

Chrysoberyll. Ein im 2- und 2gliedrigen System krystallisirendes Mineral, dessen specif. Gew.  $\approx 3,7$  und dessen Härte gröfser

die des Topases ist, von grünlicher Farbe und Glasglanz. Es findet sich theils in Granit und Glimmerschiefer eingewachsen, theils als Geschiebe in Flüssen. Seine Bestandtheile sind im Wesentlichen nur Thonerde und Beryllerde, und zwar nach den bisherigen Analysen etwa 6 At. von jener gegen 1 At. der letztern.

R.

**Chrysolepinsäure.** — Zersetzungsproduct der Aloë durch Salpetersäure. Von Schunck entdeckt.

Formel des Hydrats:  $C_{12}H_4N_6O_{12} + aq.$

Zusammensetzung: (Schunck)

	Berechnet.		Gefunden.
12 At. Kohlenstoff . . . . .	910,25	31,61	31,97
6 » Wasserstoff . . . . .	37,43	1,30	1,36
6 » Stickstoff . . . . .	531,12	18,46	18,51
14 » Sauerstoff . . . . .	1400,00	48,63	48,16
	2878,80	100,00	100,00

Wenn man Aloë mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsproducten, deren Zusammensetzung abhängig ist von dem Grad der Verdünnung der Säure oder der Dauer der Einwirkung. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure entsteht künstliches Aloëbitter (Braconnot's Polychromsäure), welches durch weitere Behandlung mit stärkerer Salpetersäure in Chrysammensäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht.

Erwärmt man 1 Thl. *Aloë socotrina* oder *hepatica* mit 8 Thln. starker Salpetersäure, so löst sie sich zu einer dunkelbraunen oder smaragdgrünen Flüssigkeit auf, die bei weiterer Erhitzung, unter reichlicher Entwicklung von Stickoxydgas, in heftiges Kochen geräth. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung verdampft man die salpetersaure Flüssigkeit theilweise, wobei sich noch viel Stickoxydgas entwickelt, während gleichzeitig gelbe Flocken niederfallen, die sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Diese gelben Flocken sind ein Gemenge von zwei Säuren, welche Schunck Aloëtinsäure und Aloëresinsäure nennt, und deren Trennung man auf folgende Weise bewirkt: Die Masse wird mit kohlensaurem Kali gekocht, und die von dem sich allenfalls absetzenden chrysammensauren Kali abfiltrirte, blutrothe oder braunrothe Flüssigkeit mit Chlorbarium versetzt. Es fällt aloëresinsaurer Baryt nieder, während das aloëtinsäure Salz aufgelöst bleibt. Der ausgewaschene Niederschlag liefert durch Zersetzung mit Salpetersäure die Aloëresinsäure und das Filtrat bei derselben Behandlung die Aloëtinsäure. Letztere ist ein unlösliches gelbes Pulver; sie bildet meistens lösliche, die Aloëresinsäure meistens unlösliche Salze. Die näheren Verhältnisse dieser Säuren sind nicht untersucht. Die von diesen Säuren abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält viel Oxalsäure.

Behandelt man die Aloë mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gew. wie vorher, bringt die Flüssigkeit, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, in eine Retorte, destillirt die vorhandene Salpetersäure ab, setzt dann wieder 3—4 Thle. starker Salpetersäure zu und destillirt wieder ab, so findet eine sehr langsame, unter Entwicklung von Stickoxydgas mehre Tage dauernde Einwirkung statt, bei welcher zwei neue Säuren, die Chrysolepinsäure und die Chrysammensäure gebildet werden, die man auf folgende Weise leicht trennt: Man setzt der Flüssigkeit, nachdem die

meiste Salpetersäure abdestillirt ist, Wasser zu, bis alles in der Säure Gelöste gefällt ist. Der entstehende grünlich gelbe, aus kleinen glänzenden Schuppen bestehende Niederschlag wird auf einem Filtrum mit Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern zart purpurroth durchläuft. Der Rückstand ist alsdann fast reine Chrysamminsäure.

Die saure gelbe Flüssigkeit, aus welcher die Chrysamminsäure sich abgesetzt hat, enthält Chrysolepinsäure, neben viel Oxalsäure. Beim Concentriren krystallisiren beide Säuren heraus, erstere in schönen, gelben, goldglänzenden Schuppen. Das Gemenge beider Säuren wird auf einem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern dunkelgelbbraun durchläuft und in dem Waschwasser keine Oxalsäure mehr enthalten ist. Die Chrysolepinsäure bleibt auf dem Filtrum. Sie ist das letzte oder eins der letzten Glieder dieser Oxydationsproducte und es bildet sich um so mehr davon, je länger die Behandlung mit Salpetersäure fortgesetzt wird. Fast alle Oxydationsproducte der Aloë, mit Ausnahme der Chrysamminsäure, lassen sich durch längere Behandlung mit Salpetersäure in Chrysolepinsäure überführen.

Wenn man die Behandlung der Aloë mit Salpetersäure zu früh unterbrochen hat, so ist der Chrysolepinsäure meistens noch Aloëtinsäure beigemengt, was man leicht daran erkennt, wenn die krystallinischen Blätter der erstern mit kleinen Massen eines gelben, unkrystallinischen Körpers gemengt erscheinen. Man löst alsdann, um beide zu trennen, die Masse in kohlensaurem Kali auf und verdampft die dunkelbraune Flüssigkeit. Das schwerer lösliche chrysolepinsaure Kali setzt sich zuerst in krystallinischen Krusten ab, die man herausnimmt. Bei weiterem Abdampfen krystallisiren das chrysolepinsaure und aloëtinsaure Kali zusammen heraus; die leichten flockigen Krystalle des letztern lassen sich durch Abspülen mit kaltem Wasser leicht von den ersteren trennen. Das chrysolepinsaure Kali wird umkrystallisirt und das reine Salz in der Siedhitze durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, wo beim Erkalten die Chrysolepinsäure herausfällt. Die Chrysolepinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich; die Auflösung ist dunkelgelbbraun und intensiv bitter; durch Salpetersäure wird sie hellgelb. Aus der salpetersauren Auflösung krystallisirt die Säure in schönen, goldgelben, glänzenden Schuppen, die der Kohlenstickstoffsäure sehr ähnlich, jedoch dunkler und glänzender sind, aus der heißen wässrigen Auflösung setzt sich die Säure als gelbes, völlig unkrystallinisches Pulver ab. In Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren ist sie leicht löslich. Beim langsamen Erhitzen an der Luft schmilzt sie, kommt ins Sieden und verflüchtigt sich unter Verbreitung eines dicken gelben, erstickenden Rauchs; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich mit ziemlich heftiger Verpuffung und Feuererscheinung, indem sich gleichzeitig ein aromatischer Geruch nach Bittermandelöl und auch nach salpetriger Säure entwickelt. Von Chlor wird die Chrysolepinsäure nicht zersetzt; Kalilauge entwickelt daraus, in der Siedhitze, viel Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure löst sie unverändert auf.

Die Chrysolepinsäure ist mit der Pikrinsalpetersäure gleich zusammengesetzt; sie weicht jedoch von dieser letztern in dem Verhalten ihrer Salze gegen Lösungsmittel zu sehr ab, als dass man sie damit identisch betrachten könnte.

W7.

**Chrysolepinsäure Salze.** — Im Allgemeinen haben die chrysolepinsäuren Salze große Aehnlichkeit mit den pikrinsalpetersäuren; sie verpuffen mit derselben Heftigkeit, sie sind alle mehr oder weniger gelb oder gelbbraun gefärbt, wie diese letzteren, unterscheiden sich aber wesentlich, namentlich das Kali- und Bleisalz, durch ihre viel leichtere Löslichkeit und folglich Krystallisirbarkeit.

**Chrysolepinsäures Kali.** Formel:  $C_{12}H_4N_6O_{13} + KO$ . —

Es ist viel leichter löslich, als das pikrinsalpetersäure Kali; die Auflösung in Wasser ist dunkelbraun. Aus einer verdünnten Auflösung krystallisirt es in langen Nadeln, aus einer concentrirten in kleinen Blättern. Im durchfallenden Lichte sind die Krystalle gelbbraun, im auffallenden schön violett metallglänzend. — Das noch leichter lösliche Natronsalz ist dem Kalisalz ähnlich. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen dunkelbraunen Nadeln, das Barytsalz in kurzen dunkelgelben Prismen, das Silbersalz in dunkelbraunrothen Nadeln, die oft ein Farbenspiel von grün und roth zeigen.

Mit Bleioxyd geht die Chrysolepinsäure mehre Verbindungen ein. Fällt man das Kali- oder Natronsalz mit einem Ueberschuss von Bleizucker, so entsteht ein geringer rothbrauner Niederschlag; das Filtrat setzt nach einigen Stunden hellgelbe, stark glänzende Krystallblätter einer Verbindung von basischem Bleioxydsalz mit essigsaurem Bleioxyd ab, die nach der Analyse von Schunck durch die Formel  $2(C_{12}H_4N_6O_{13}) \cdot PbO + C_4H_6O_3$ ,  $PbO$ , ausgedrückt werden kann. Mit Schwefelsäure entwickelt diese Verbindung Essigsäure, durch längeres Kochen mit Wasser wird sie in ein gelbes, in Wasser unlösliches, Pulver verwandelt, welches aber in einem Ueberschuss von Bleizucker sich löst und die nämliche Doppelverbindung wieder bildet. In essigsäurehaltigem Wasser ist sie mit dunkelbrauner Farbe löslich, bei vorsichtigem Verdampfen krystallisiren aus dieser Auflösung kleine, dunkelbraune, metallglänzende Schuppen heraus, welche wahrscheinlich das neutrale Bleioxydsalz sind. — Das Verhalten dieses Salzes unterscheidet die Chrysolepinsäure am bestimmtesten von der Pikrinsalpetersäure. Wl.

**Chrysolith** syn. mit Olivin.

**Chrysopras** ist ein als Schmuckstein angewandter, durch Nickeloxyd grün gefärbter Quarz, der insbesondere im schlesischen Serpentin vorkommt. R.

**Chyaziksäure.** Porrett nannte die von ihm entdeckte Ferrocyannwasserstoffsäure *Ferruretted chyazic acid*. Er bildete diesen Namen aus den Anfangsbuchstaben der Bestandtheile dieser Säure C, Hy, Az (Azote). S. Ferrocyannwasserstoffsäure. Sl.

**Chylus und Chymus**, zwei Bezeichnungen für Producte der Verdauung. Chymus nennt man die Masse, in welche die genossenen Speisen in Folge der Verdauung im Magen umgewandelt werden. Chylus ist der Theil der Chymus, welcher von den Lymphgefäßen des Darmkanales aufgenommen und nach einer vorhergegangenen Veränderung in den Lymphdrüsen dem Blute zugeführt wird. Eine genaue Würdigung dieser beiden Producte läßt sich nur bei einer Betrachtung des Verdauungsprocesses im Ganzen geben; hier kann daher nur von den allgemeinsten chemischen Verhältnissen jener beiden Stoffe die Rede seyn.

Die chemischen Elemente, aus welchen der Chymus hervorgeht, sind die genossenen Speisen einerseits und der Magensaft anderseits. Nach

der Natur und den Bestandtheilen der Speisen ist daher auch die chemische Zusammensetzung des Chymus verschieden. Die allgemeinsten Bestandtheile der verschiedenen Nahrungsmittel des Menschen und der meisten Thiere sind Proteinverbindungen (Fibrin, Albumin und Casein sowohl des Thier- als des Pflanzenreichs), Fette, Zucker, Amylon. Diese Stoffe, mehr oder weniger verändert, zusammen mit der Säure und den (der Quantität nach unbedeutenden) thierischen Stoffen des Magensaftes bilden nebst den in letztem unlöslichen (unverdaulichen) Bestandtheilen der Nahrungsmittel — wie Pflanzen- und Holzfaser, Horn, Epidermis — den Chymus. Beim Uebergange in Chymus erleiden jedoch mehre dieser Stoffe eigenthümliche chemische Veränderungen, von denen man bis jetzt erst die folgenden einigermaßen kennt: Der Zucker und Milchzucker der Speisen ist im Chymus (wenigstens größtentheils) in Milchsäure übergegangen; das geronnene Fibrin ist aufgelöst worden, hat aber seine Eigenschaft, aus dem Körper entfernt, von selbst zu gerinnen, verloren; auch das geronnene Eiweiß ist aufgelöst worden und gerinnt nicht mehr durch Hitze, wohl aber durch Säuren, Sublimat, basisch essigsaures Blei und die übrigen Reagentien, welche das flüssige Eiweiß aus seinen Auflösungen fällen; das geronnene Casein ist ebenfalls aufgelöst (und wird nach Fr. Simon zum Theil in Albumin umgewandelt); das Amylon ist zum Theil in Stärkegummi und Zucker übergegangen; — Veränderungen, deren bis jetzt noch sehr dunkle Ursache wahrscheinlich in der Zusammenwirkung der im Magensaft vorhandenen freien Säure und eines eigenthümlichen Stoffes, des Pepsin, zu suchen ist.

Aus diesen Daten lässt sich die chemische Zusammensetzung des Chymus besser einsehen, als durch Mittheilungen vieler Analysen, die doch immer nur eine aus Millionen möglichen Zusammensetzungen angeben, da natürlich seine Bestandtheile je nach den genossenen Nahrungsmitteln unzählige qualitative und quantitative Verschiedenheiten zeigen können. Daher mag nur eine Analyse des Chymus, gleichsam zur Probe, hier Platz finden, die Untersuchung des Chymus eines mit Hafer gefütterten Pferdes, von Tiedemann und Gmelin. Diese fanden in der durch Auspressen des breiartigen sauren Magensaftes erhaltenen Flüssigkeit folgende Bestandtheile. Eiweiß 11,00 — Weingeistextract 25,26 — Alkoholextract 61,56 — in Aether lösliches Harz mit Säure 1,56. —

Seinen physikalischen Eigenschaften nach bildet der Chymus eine trübe, milchige, breiartige Flüssigkeit von weißlicher oder grauer Farbe, welche immer stark sauer reagirt und einen verschiedenen Geruch hat. Bei säugenden Thieren und Kindern, die hauptsächlich Milch genießen, ist der Geruch nach Buttersäure vorherrschend.

Der Chylus ist, wie bereits erwähnt, derjenige Theil des Chymus, welcher von den Lymphgefäßen des Darmkanals aufgenommen und durch den *Ductus thoracicus* dem Blute zugeführt wird. Er bildet eine milchige, weißliche, bisweilen röthliche Flüssigkeit, welche mikroskopisch untersucht Fetttropfchen und eigenthümliche Körperchen, die sogenannten Chyluskörperchen, enthält. Der Chylus aus den Lymphgefäßen des Darmkanals ist seiner chemischen Zusammensetzung nach weniger bekannt, da er sich nur schwer in größeren Mengen erhalten lässt. Wir haben jedoch eine Analyse desselben aus der neusten Zeit von G. O. Rees (*London, Edinbg. and Dublin philos. magaz. Febr. 1841. p. 156*). Der dazu verwandte Chylus war von einem Esel, der 7 Stunden nach einer reichlichen Fütterung mit Hafer und Bohnen durch einen Schlag auf den

Kopf getödtet wurde. Rees nahm den Chylus aus den Milchgefäßen vor ihrem Eintritt in den *Ductus thoracicus* und erhielt ihn also frei von Lymphe. Die Analyse ergab:

Wasser . . . . .	902,37
Eiweißartige Substanz . . . . .	35,16
Fibrin . . . . .	3,70
Weingeistextract . . . . .	3,32
Wasserextract . . . . .	12,33
Fett . . . . .	36,01
Salze (alkalinische, Chlorverbindungen, schwefelsaure und kohlensaure, Spuren von phosphorsauren Salzen und Eisenoxyd . . . . .)	7,11
	<hr/>
	1000,00

Der Chylus aus dem *Ductus thoracicus*, dem freilich bereits Lymphe beigemischt ist, wurde öfter untersucht; er besteht gleichfalls wesentlich aus Wasser, Eiweiß, Fett und Faserstoff (letzterer ist gewöhnlich zarter, mehr gallertartig, als der des Bluts). Das quantitative Verhältniß dieser Stoffe ist sehr wechselnd, wir führen daher nur einige neuere Analysen, auch nur als Proben seiner Zusammensetzung hier an.

F. Simon fand den Chylus aus dem *Ductus thoracicus* eines mit aufgequellten Erbsen gefütterten und durch Verblutung getödteten Pferdes bestehend aus: Wasser 940,670 — Fibrin 0,440 — Fett 1,186 — Albumin 42,717 — Hämatoglobulin 0,474 — Extracte und Salze 8,360 — speichelstoffartige Materie und Globulin oder Casein nebst Kochsalz und milchsaurem Natron 1,780. —

Zwei andere von F. Simon angestellte Analysen des Chylus aus dem *Ductus thoracicus* von Pferden, die beide mit in Wasser aufgeweichtem Hafer gefüttert waren, gaben etwas verschiedene Resultate. Der eine Chylus (I.) war milchig trübe, der andere (II.) war blutroth und enthielt sehr viele Blutkörperchen. Sie bestanden aus:

	I.	II.
Wasser . . . . .	928,000	916,000
Fibrin . . . . .	0,805	0,900
Fett . . . . .	10,010	3,480
Albumin mit Lymphe und Chyluskörperchen . . . . .	46,430	60,530
Hämatoglobulin . . . . .	Spuren	5,691
Extractiven Materien . . . . .	5,320	5,265
Milchsäure und chlorwasserstoffsauren Alkali-Verbindungen mit Spuren von Kalkerde . . . . .	7,300	6,700
Schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk und Eisenxyd . . . . .	1,100	0,850
	<hr/>	<hr/>
	1000,000	1000,000

Schon aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Menge der einzelnen Bestandtheile im Chylus bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Rechnet man hiezu noch einige frühere Untersuchungen von Tiedemann und Gmelin, so werden diese Verschiedenheiten noch größer.

Als Resultate von 16 Analysen ergeben sich folgende Schwankungen: Das Maximum des Wassergehaltes beträgt in 1000 Thln. 967,9, das Minimum 871,0. — Das Maximum des Eiweißgehaltes (in 11 Analysen) 60,53 — das Minimum 19,32. Das Maximum des Fettgehaltes 36,01 — das Minimum sinkt herab auf eine Spur. Diese Verschiedenheiten, die wahrscheinlich noch größer seyn können, als die bisherigen Untersuchungen angeben, rühren ohne Zweifel von der Verschiedenheit der genossenen Nahrungsmittel her.

Von den chemischen Veränderungen, welche der Chylus bei seiner allmähigen Umwandlung in Chymus und bei seinem Fortschreiten durch die Milchgefäße und den *Ductus thoracicus* erleidet, kann erst bei der Betrachtung der Verdauung die Rede seyn. VL

Cider (*Cidre*) wird in Frankreich der aus Aepfeln bereitete Wein genannt. S. Wein und Gährung.

Cicutin. — Durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln von *Cicuta virosa*, Maceriren des Rückstandes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destillation der erhaltenen, etwas eingedampften Flüssigkeiten mit Kalihydrat, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch war, erhielt Pölex eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze in hohem Grade besaß; eine ähnliche Flüssigkeit bekam Wittstein bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge. — E. Simon erhielt durch Destillation von 100 Pfd. Wurzeln des Wasserschieerlings 6 Unzen eines ätherischen Oels, welches keine giftigen Eigenschaften besaß. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift. WL

Cimolit ist ein grau- oder röthlichweißer Thon von der Insel Argentiera (*Cimalis*), dessen Zusammensetzung durch  $Al_2O_3 \cdot 3 SiO_3 + 3 aq.$  ausgedrückt werden kann. R.

Cinchonin. — Vegetabilische Salzbase, enthalten in den Chinariinden. Formel:  $C_{20}H_{24}N_2O$  (J. L.) Atomgewicht 1955 5. Zeichen  $Ci$ . Ueber die Beziehung in der Zusammensetzung zwischen Cinchonin und Chinin und über die Darstellung und Trennung der beiden Basen siehe d. Art. Basen, organische, Bd. I. S. 704 und d. Art. Chinin Bd. II. S. 152.

Das Cinchonin wurde von Gomes, Lauber und Pfaff zuerst bemerkt, und von ihnen schon in ziemlich reinem Zustande dargestellt, seine basische Natur jedoch nicht erkannt. Diese entdeckten erst später im J. 1820 Pelletier und Caventou, welche zugleich die Eigenschaften des reinen Cinchonins und seiner Verbindungen nachwiesen.

Aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet das Cinchonin einen weißen, käsigen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein weißes, zwischen den Fingern nicht erweichendes Pulver. Beim Erkalten seiner in der Wärme gesättigten weingeistigen Lösung krystallisiert es in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung, oder in feinen Nadeln von starker Lichtbrechung. Das krystallisirte Cinchonin ist wasserfrei und schmilzt bei  $+165^\circ$  ohne Zersetzung zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, während ein Antheil unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs unverändert sich verflüchtigt, und sich im Retor-

tenhalse in Krystallen, ähnlich der Benzoëssäure, anlegt. Rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, wird das Cinchonin zersetzt, giebt ammoniakhaltige Producte, und verbrennt beim Zutritt der Luft mit Flamme. Es verändert sich nicht an der Luft, ist ohne Geruch und besitzt einen, im Anfange kaum merklichen, hinterher stark und anhaltend bitteren Geschmack. Es zeigt deutliche alkalische Reaction. Im Wasser ist es weit weniger löslich, wie das Chinin; bei gewöhnlicher Temperatur wird es fast gar nicht davon aufgenommen, bei  $+ 100^\circ$  erfordert es 2500 Theile zur Auflösung. Auch seine Löslichkeit in Weingeist ist weit geringer wie die des Chinins; es löst sich darin um so leichter, je weniger Wasser derselbe enthält und je höher die Temperatur ist. Starker Weingeist löst nach Duflos 3 Proc. seines Gewichts Cinchonin auf. In reinem Aether ist es unlöslich, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Fette und ätherische Oele, so wie Steinöl, lösen es in sehr geringer Menge auf; von den ätherischen Oelen wird es jedoch in der Wärme etwas mehr gelöst, und beim Erkalten scheidet es sich daraus in Krystallen aus. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgelöst oder verändert, in der Wärme tritt Färbung und Zersetzung ein. Von den Hydraten und den Bicarbonaten der Alkalien wird es nach Duflos in größerer Menge, wie von reinem Wasser, aufgenommen. Ueber das Verhalten des Cinchonins zum Chlor und zum Jod vergleiche man d. Art. Basen, organische, Bd. I. S. 701 und 702.

Schn.

**Cinchoninsalze.** Das Cinchonin bildet mit den Säuren sowohl neutrale, meistens sauer reagirende, als basische Salze. Sie sind farblos, besitzen einen bitteren, dem der Chininsalze ähnlichen Geschmack, und können durchgehends leicht krystallisirt erhalten werden. Von Wasser und von Weingeist werden sie im Allgemeinen leichter aufgelöst, wie die entsprechenden Salze des Chinins; in Aether lösen sie sich dagegen gar nicht, oder nur in geringer Menge auf. Versetzt man ihre Lösung in Wasser mit reinen oder kohlen-sauren Alkalien, so wird das Cinchonin als weißer käsiger Niederschlag ausgeschieden. Ihre wässrigen Auflösungen werden ferner durch Oxalsäure, Weinsäure, Gerbsäure und deren Salze weiß, durch Goldauflösung gelb gefärbt; mit Platinchlorid geben sie einen gelben krystallinischen Niederschlag, mit Jodauflösung eine braune Trübung. Die Lösung des übermangansäuren Kalis färben sie grün. Von den Chininsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass der durch Alkalien bewirkte Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht harzig erweicht, und sich nicht in Aether auflöst, und dass ihre wässrigen Lösungen durch salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd nicht getrübt werden. (Duflos).

Chlorwasserstoffsäures Cinchonin, basisches,  $2 \overset{+}{\text{C}}_i \cdot \text{H}_2 \text{Cl}_2$ , (Regnault) krystallisirt leicht in glänzenden, durchsichtigen, geschoben vierseitigen, mit 3 oder 4 Flächen zugeschärften Säulen, oder in ästig aus einander laufenden Nadeln. Es schmilzt schon unter  $+ 100^\circ$ , ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr wenig löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weißen flockigen, in gelinder Wärme schmelzbaren Niederschlag.

Platinchlorid-Doppelsalz,  $\overset{+}{\text{C}}_i \text{H}_2 \text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$  (Duflos), gelbes, krystallinisches Pulver, löslich in 500 Thln. siedenden Wassers,

und daraus beim Erkalten sich zur Hälfte wieder ausscheidend. Nach der Analyse enthält es 26,80 Platin und 29,20 Chlor.

Jodwasserstoffsaurer Cinchonin, basisches,  $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{J}_2\text{H}_2) + 2 \text{ aq. (Regn.)}$ , perlmutterglänzende, durchsichtige Nadeln, in Wasser ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Seine Lösung wird durch Quecksilberchlorid und durch Cyanquecksilber gefällt.

Schwefelsaurer Cinchonin, a) neutrales,  $(\overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{SO}_3) + 4 \text{ aq.}$ , krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in wasserhellen Oktaëdern mit rhombischer Grundfläche, die oft an den Ecken abgestumpft, und parallel mit der längern Achse spaltbar sind. An trockener Luft verwittert es schwach, und in der Wärme verliert es 15,518 Proc. Wasser. Bei  $+ 14^\circ$  erfordern 100 Thle. dieses Salzes nur 46 Thle. Wasser, 90 Thle. Weingeist von 0,85 specif. Gew. und 100 Thle. wasserfreien Alkohols zur Lösung. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

b) basisches,  $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{SO}_3) + 3 \text{ aq. (Regn.)}$ , krystallisirt leicht in kurzen, durchsichtigen, glasglänzenden, harten Prismen, nach Baup rhombischen Säulen mit gerade angesetzter Endfläche oder mit 2 oder 3 flächiger Zuschärfung, und Kantenwinkeln von  $97^\circ$  und  $83^\circ$ . Oeftern sind sie Zwillingkrystalle. Sie sind parallel mit den Seitenflächen spaltbar. Bis  $100^\circ$  erhitzt leuchten sie im Dunkeln wie das Chininsalz. Es ist luftbeständig, schmilzt etwas über  $+ 100^\circ$  und verliert bei  $+ 120^\circ$  2 At. Wasser; weiter erhitzt, nimmt es eine schön rothe Farbe an und wird zersetzt. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Thln. Wasser, in  $6\frac{1}{2}$  Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gew. und in  $11\frac{1}{2}$  Thln. wasserfreien Alkohols; in Aether ist es unlöslich.

Unterschwefelsaurer Cinchonin ist krystallisirbar und dem entsprechenden Chininsalz sehr ähnlich.

Phosphorsaurer Cinchonin. Durch Verdunsten der Lösung wird es zuweilen in kleinen Krystallen, meistens als eine durchscheinende amorphe Masse erhalten, die, wenn man sie in Wasser legt, nach und nach krystallinisch wird. Es ist in Wasser leicht löslich.

Arseniksaurer Cinchonin. Leicht lösliches, schwer krystallisirbares Salz.

Salpetersaurer Cinchonin.  $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{N}_2\text{O}_5) + 3 \text{ aq. (Regn.)}$  Beim Verdampfen der Auflösung scheidet es sich in ölarartigen, nach dem Erkalten wachsähnlichen Tropfen aus, die in Berührung mit Wasser sich nach und nach zu Krystallen umsetzen. Die Krystalle bilden rectanguläre Säulen mit schief angesetzter Endfläche, und sind parallel mit den zwei breiteren perlmutterglänzenden Flächen spaltbar. In Wasser leicht löslich.

Chlorsaurer Cinchonin. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, in gelinder Wärme schmelzbar, in stärkerer Hitze mit Heftigkeit verpuffend.

Jodsaurer Cinchonin.  $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{J}_2\text{O}_5) + \text{aq. (Regn.)}$ . Bildet lange, feine, seidenglänzende Nadeln, die bei  $+ 120^\circ$  heftig verpuffen; in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Kohlensaurer Cinchonin existirt nicht. Der Niederschlag aus Cinchoninsalzen mit kohlensaurem Kali enthält nur dann etwas Kohlensäure in Form von kohlensaurem Kali, wenn man letzteres bei der

Fällung im Ueberschuss angewandt hat. Beim Anflösen in Alkohol hinterlässt er dann kohlen-saures Kali (Langlois).

**Oxalsaurer Cinchonin.** Weisses Pulver, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme etwas mehr löslich, leicht löslich in Weingeist und in freier Oxalsäure.

**Weinsaures Cinchonin.** Weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

**Essigsaurer Cinchonin.** Löst man Cinchonin in Essigsäure bis zur Sättigung auf, so behält die Flüssigkeit stets ihre saure Reaction. Wird sie bis zu einem gewissen Grade verdunstet, so scheiden sich beim Erkalten kleine Körner und durchscheinende Flitter aus, die neutral und in Wasser schwer löslich sind. Bis zur Trockne verdunstet, hinterlässt die Flüssigkeit eine gummiartige Masse, aus der Wasser eine sauer reagirende Verbindung auszieht, während ein neutrales Salz zurückbleibt.

**Chinasaures Cinchonin** erhält man aus seiner concentrirten Lösung bei längerem Stehen in seideglänzenden Nadeln; oft indess nur als warzenförmige, aus kleinen Körnern bestehende Masse. Er enthält 4 Atome Wasser (Baup). Löst sich bei  $+15^{\circ}$  in der Hälfte seines Gewichts Wasser; in Weingeist ist es weniger leicht löslich. Aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die alkalisch reagiren, während die rückständige Flüssigkeit sauer ist. Die Krystalle werden von Wasser leicht aufgelöst, und aus der Lösung krystallisirt nach und nach eine Portion reines Cinchonin.

**Gerbsaurer Cinchonin** Gelblich weisses Pulver, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme leichter löslich, und beim Erkalten in durchsichtigen Körnern sich daraus abscheidend.

*Schn.*

**Cinin.** Von Kahler und Alms im Wurmsamen (*Semen Cynae s. Cinae*) entdeckter krystallinischer Stoff. (S. Santonin.)

**Cinnamëin.** (Perubalsamöl) Zusammensetzung u. Formel:

78,70 C . . 6,10 H . . 15,20 O =  $C_{54}H_{32}O_8$  Fremy.

80,97 C . . 5,78 H . . 13,50 O =  $C_{16}H_{14}O_2$  Plantamour.

Zur Darstellung desselben wird Perubalsam vollständig mit wässriger Kalilösung verseift, in Wasser gelöst und das obenauf schwimmende Oel erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, bis eine Probe desselben beim Verdampfen keinen harzigen Rückstand mehr giebt. Das Cinnamëin ist eine ölartige Flüssigkeit von hellgelber, ins Röthliche fallender Farbe, fast geruchlos, kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwerer als Wasser. Auf Papier bewirkt es einen Fettleck; entzündet brennt es mit rufsender Flamme. Es siedet bei  $300 - 305^{\circ}$  und destillirt zum Theil unverändert. Mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt oder mit trockenem Kalihydrat behandelt, entwickelt es Wasserstoffgas unter Bildung von cinnamylsaurem Kali und Peruvin, einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Auflösen in Wasser auf der Oberfläche schwimmt. Mit einer alkoholischen Kalilösung erstarrt das Cinnamëin augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali. Nach Entfernung des Weingeistes durch gelinde Erwärmung erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares, farbloses Oel, welches Cinnamyläther (s. d. Art.) ist, und als letztes Product der Destillation Peruvin. Im Rückstand ist cinnamylsaures Kali. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinnamëin

in einen braunen harzähnlichen Körper verwandelt, der als eine Verbindung von Cinnamäin mit 7 At. Wasser betrachtet werden kann. Durch die Einwirkung des Chlors verwandelt sich das Cinnamäin in Chlorbenzoyl und in eine ölartige, chlorfreie Flüssigkeit, die sich davon nicht trennen lässt.

Nach Fremy enthält das Cinnamäin öfters einen krystallinischen Körper, der sich absetzt, wenn man das Cinnamäin mit schwachem Alkohol behandelt und dann auf mehre Grade unter  $0^{\circ}$  erkaltet. Er nannte ihn Metacinnamäin und fand seine Zusammensetzung =  $C_{18}H_{16}O_2$ , also isomer mit Cinnamylwasserstoff. Plantamour konnte aus dem nach oben gegebener Weise dargestellten Cinnamäin beim Erkälten auf  $-12^{\circ}$  keine Krystalle erhalten. (*S. Ann. d. Pharm.* Bd. 30. S. 324 — 349.)

S.

Cinnamen. Laurent betrachtet einen Kohlenwasserstoff =  $C_{18}H_{18}$  als hypothetisches Radical des Cinnamyls, der Cinnamylsäure u. s. w. (*S. Ann. de Chim. et de Phys.* Fevr. 1836. p. 125 — 146.)

S.

Cinnamol, Product der trocknen Destillation von 1 Thl. Zimmet-säure mit 3 Thln. trockenem Kalkhydrat oder 4 Thln. Aetzbaryt. Von Simon und Marchand ist derselbe Körper Cinnamomin, von Gerhardt und Cahours Cinnamen genannt worden.

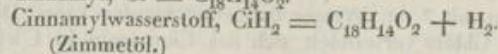
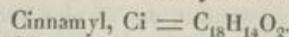
Formel:  $C_{16}H_{16}$ . — Specif. Gew. des Dampfs = 3,57 (Gerh. und Cahours). Unter den Producten der Destillation ist zuerst Wasser, dann ein klares Oel, welches gegen das Ende der Operation gelbbraunlich wird. Man rectificirt es, wobei eine gelbbraune, schwere Flüssigkeit zurückbleibt, und behandelt es mit Chlorcalcium, bis Kalium davon nicht mehr verändert wird. Das Cinnamol ist leicht, farblos, stark irisirend, nach Bittermandelöl und Steinöl zugleich riechend und ähnlich schmeckend, dabei heftig brennend. Spec. Gew. = 0,88; Siedpunkt  $89^{\circ}$ ; nach Gerhardt und Cahours siedet es bei  $140^{\circ}$ . Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bildet, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, beim Zusatz von Wasser, einen weißen Körper (Sulfocinnamid), mit Salpetersäure, ohne Gasentwicklung, ein nach Bittermandelöl riechendes Oel (Nitrocinnol?) und bei Behandlung des Cinnamols mit Chlorgas entstehen krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindungen. Das Bromcinnamen,  $C_{16}H_{16}Br_4$ , bildet farblose Nadeln, die von Kali unter Bildung von Bromkalium und einem andern bromhaltigen Product zersetzt werden. (*Ann. d. Chem. n. Pharm.* Bd. 38. S. 98 und *Arch. d. Pharm.* XX. p. 159 — 180.)

S.

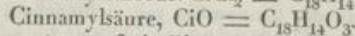
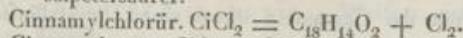
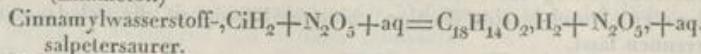
#### Cinnamomin s. Cinnamol.

Cinnamyl. Hypothetisches Radical des Zimmetöls und der Zimmet-säure. Symb.: Ci. Formel:  $C_{18}H_{14}O_2$ .

Nach der Untersuchung von Dumas und Peligot (*Ann. d. Pharm.* Bd. 14. S. 50) ist das ceylonische Zimmetöl der Formel:  $C_{18}H_{16}O_2$  entsprechend zusammengesetzt. Das Verhalten dieses Oels gegen verschiedene Agentien und die Zusammensetzung der dabei entstehenden Producte, veranlasste diese Chemiker, in dem Zimmetöl ein Radical anzunehmen, auf ähnliche Weise, wie dies in Bezug auf das Bittermandelöl geschehen ist. Jenes Radical bildet die Reihe:



(Zimmetöl.)



(wasserfreie Zimmetsäure.)

Das Cinnamyl ist ein Radical von geringer Beständigkeit, denn seine Verbindungen werden sowohl durch Kali, als durch heisse Salpetersäure, in Benzoylwasserstoff und Benzoësäure übergeführt, was bei der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Cinnamyls und Benzoyls leicht Erklärung finden könnte, denn  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 - \text{C}_3\text{H}_4 = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2 =$  Benzoyl. Mulder (in *Ann. d. Pharm. Bd. 34. S. 147*), der ganz frisch destillirtes Zimmetöl untersuchte, fand dessen Zusammensetzung  $= \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Er betrachtet dasselbe als das Oxydhydrat des Radicals:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ , dessen Moleküle jedoch nur schwach mit einander vereinigt sind, daher unter Einfluss des Sauerstoffs der Atmosphäre daraus leicht verschiedene Producte gebildet werden, worunter neben Cinnamylsäure ( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ) und zwei Harzen (Alphaharz  $= \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ , und Betaharz  $= \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2$ ) namentlich das von Dumas und Peligot untersuchte Oel  $= \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$  befindlich ist. Mulder glaubt daher, dass zu den Untersuchungen der beiden Chemiker nicht frisch destillirtes, sondern älteres, durch den Einfluss der Luft verändertes Zimmetöl diente. Diese Zersetzung des Oels geht schon in der Rinde vor sich, deren Farbe von den rothen Harzen bedingt wird (vergl. Zimmetöl). S.

Cinnamyläther (Zimmetäther). Zusammensetzung:  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (Marchand und Herzog).

Der Aether wird bei der Destillation von 4 Thln. absoluten Alkohols mit 2 Thln. Zimmetsäure und 1 Thl. Salzsäure, nach mehrmaligem Zurückgießen des Destillats, als ölige Flüssigkeit in der Retorte erhalten, und wird mit Wasser geschüttelt und über Bleioxyd rectificirt. Er ist wasserhell, von 1,13 spec. Gewicht und siedet bei  $260^\circ$ . Von Kali wird der Aether leicht in Zimmetsäure und Alkohol zerlegt; von rauchender Salpetersäure wird er nicht angegriffen. Plantamour erhielt Cinnamyläther, als er Cinnamon mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung der Destillation unterwarf. Der Aether geht zu Anfang der Destillation über, während später ein leichtes Oel (Peruvin) erhalten wird. Nach Plantamour siedet der Cinnamyläther bei  $205^\circ$ , und wird von Kalihydrat erst dann in Alkohol und Zimmetsäure zerlegt, wenn er damit bis zur Trockne erhitzt wird.

Die merkwürdige Entstehung dieses Aethers in einer Flüssigkeit, die freies Kali enthält, ist, wie die des Kohlensäureäthers, unerklärt (s. *Ann. d. Pharm. Bd. 30. S. 343*). S.

Cinnamylchlorür (Chlorcinnamyl),  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{Cl}_2$  (?). Wenn chinesisches Zimmetöl mit Chlor behandelt wird, so erhitzt es sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure, es färbt sich braun, wird sodann wieder farblos und verdickt sich. In diesem Zustande der Destillation unterworfen, liefert es zuerst einige Tropfen einer sehr flüssigen, farblosen Flüssigkeit, welche, mit etwas Kalilösung vermischt, augenblicklich und vollständig zu einem krystallinischen Salz, wahrscheinlich

zu zimmetsaurem Kali, erstarrt. Dumas und Peligot vermuthen, dass dieser flüssige Körper das dem Cinnamylwasserstoff entsprechende Chlorür sey; allein ungeachtet er in jenem Zeitpunkt reichlich gebildet zu seyn scheint, konnten sie ihn doch auf keine Weise in hinreichender Menge isoliren, um ihn zu untersuchen. Bei fortgesetzter Destillation folgt bald eine gelbe Flüssigkeit, die mit Kali nicht vollständig krystallinisch wird, sondern stets einen öligen chlorhaltigen Rückstand lässt und in ihrer Zusammensetzung dem Chlorocinnos sich nähert. S.

Cinnamylsäure (Zimmetsäure). Entdeckt von Dumas und Peligot.

Symb.:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ; Formel der wasserfreien =  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{O}$ .

„ „ krystallisirten =  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{aq}$ .

Bildet sich in harten, durchscheinenden Säulen, wenn Zimmetöl lange der Luft ausgesetzt wird, sodann im Zimmetwasser und bei Behandlung des Cinnameins (Perubalsamöls) mit Kalilösung. Zu diesem Ende erwärmt man das Cinnamein gelinde mit einer alkoholischen Kalilösung, dampft zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von cinnamylsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, wo die Cinnamylsäure nach dem Erkalten krystallisirt und dann durch wiederholte Krystallisationen gereinigt wird. Nach E. Simon erhält man die Zimmtsäure sehr vortheilhaft aus dem flüssigen Storax. 20 Thle. desselben werden mit 14 Thln. krystallisirten kohleisuren Natrons und einer hinreichenden Menge Wassers destillirt. Wenn man nicht zugleich Styracin erhalten will, ist es noch vortheilhafter, kaustisches Natron anzuwenden. In der Retorte bleibt eine alkalische Lösung von zimmetsaurem Natron mit Harz in Natronlauge gelöst zurück. Diese wird mit Schwefelsäure vorsichtig so lange versetzt, bis ein bleibender Niederschlag, zum größten Theil aus Harz bestehend, sich zu bilden beginnt. Dieser wird abfiltrirt und durch Uebersättigen der klaren Flüssigkeit mit Schwefelsäure die Zimmetsäure vollständig gefällt; sie wird in viel Wasser unter Zusatz von etwas Natron gelöst, die Fällung mit Schwefelsäure wiederholt, der ganz weißer Niederschlag von Zimmtsäure in Alkohol gelöst, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in großen rhombischen Prismen krystallisirt, welche nach den breiten Seitenflächen vollkommen spaltbar sind. Aus Cinnamein dargestellt erhält man sie in einer andern, jedoch verwandten Krystallform, in allen übrigen Eigenschaften mit der aus flüssigem Storax erhaltenen identisch. Sie besitzt einen schwachen, aromatischen, kratzenden Geschmack, ist in kaltem und heißem Wasser schwieriger löslich als Benzoësäure, ist ziemlich hart, leicht zerreiblich, schmilzt bei  $129^\circ$ , siedet bei  $296^\circ$  und destillirt in Gestalt eines schweren Oels, das im Retortenhals zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei einer weniger hohen Temperatur sublimirt sich die Säure.

Die Mutterlauge, aus welcher die aus Cinnamein bereitete Cinnamylsäure krystallisirt ist, liefert beim Eindampfen blumenkohlähnliche Krystalle einer neuen Säure, der Kohlenbenzoësäure =  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (Plantamour. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 27. S. 329 u. Bd. 30. S. 324-349).

Beim Zusammenbringen von farbloser, concentrirter Salpetersäure mit Cinnamylsäure in der Kälte entsteht Zimmtsalpetersäure; beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird die Cinnamylsäure in Benzoylwasserstoff und dann in Benzoësäure verwandelt, aus

welcher letztern durch weitem Einfluss der Salpetersäure eine neue stickstoffhaltige Säure, die Nitrocinnolsäure entsteht, deren Zusammensetzung nach Marchand  $C_{14}H_{10}N_2O_8$  ist. Sie wird auch durch directe Behandlung der Benzoesäure mit Salpetersäure erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure, mit Chlor, Brom und Jod bildet die Cinnamylsäure nach Herzog (im *Arch. f. Pharm.* XX. p. 159-180) eigenthümliche, saure Verbindungen, die von ihm Zimmetschwefelsäure, sodann Chlor-, Brom-, Jod-, Zimmetsäure genannt, aber nicht näher untersucht und analysirt worden sind. Mit Kalkhydrat destillirt giebt die Cinnamylsäure einen öligen Körper, das Cinnamol oder Cinnamin.

Cinnamylsaure Salze (Zimmetsaure Salze). Dieselben sind von Herzog (*Arch. d. Pharm.* XX. p. 459—180) näher untersucht worden. Die Cinnamylsäure ist einbasich und bildet saure, neutrale, basische und Doppelsalze. Die neutralen (welche zum Theil krystallisiren und dann stets zwei- und eingliedrig) sind alle mehr oder minder löslich, mit Ausnahme des Silbersalzes, das in reinem Wasser vollkommen unlöslich ist. Von Säuren werden die Salze unter Abscheidung von Cinnamylsäure zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure werden sie unter Zimmt- und Bittermandelölgeruch, von Schwefelsäure ohne diesen gebräunt. Für sich erhitzt geben sie, unter Bittermandelgeruch, kohlen-saure Salze. Cinnamylsaurer Ammoniak,  $CiO + N_2H_6 + aq.$  Cinnamylsaurer Kali,  $CiO + KO + aq.$  Verliert bei  $120^\circ$  sein Wasser. Cinnamylsaurer Natron,  $CiO + NaO + aq.$  giebt bei  $110^\circ$  Wasser ab. Cinnamylsaurer Baryt, Kalk, Strontian,  $CiO + BaO (CaO, SrO) + 2aq.$  Schwer lösliche, krystallinische Niederschläge, die bei  $100^\circ - 110^\circ$  2 At. Wasser verlieren. Cinnamylsaurer Manganoxydul schießt aus der heißen, wässrigen Lösung in goldgelben Krystallen an. Cinnamylsaurer Eisenoxyd und Oxydul, blassgelbe, schwer lösliche Niederschläge. Cinnamylsaurer Bleioxyd,  $CiO + PbO.$  Weiß, krystallinisch, etwas löslich in Wasser. Cinnamylsaurer Silberoxyd,  $CiO + AgO.$  Weißer, käsiger Niederschlag. Schwach salziges Wasser löst ihn ein wenig auf.

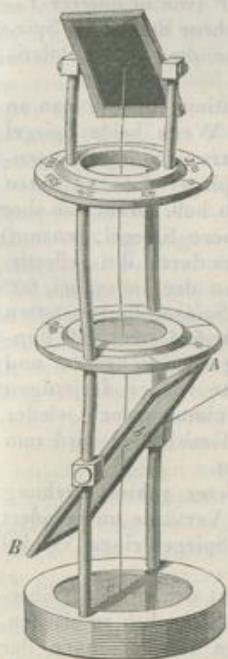
Cinnamylwasserstoff ( $C_{18}H_{14}O_2 + H_2$ ) ist nach Dumas und Peligot das ceylonische Zimmtöl. Mit concentrirter, farbloser Salpetersäure zusammengebracht, erstarrt dieses Oel zu einer krystallinischen Masse, die durch Pressen zwischen Fließpapier von einem rothen, öligen Körper befreit wird und nach Dumas und Peligot salpetersaurer Cinnamylwasserstoff  $= C_{18}H_{14}O_2H_2 + N_2O_7, aq.$  ist. Mulder fand ihre Zusammensetzung  $= C_{18}H_{18}N_2O_7,$  oder  $C_{18}H_{16}O_3 + N_2O_3, aq.$  Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und scheidet ein Oel ab, dessen Zusammensetzung, nach Mulder, der Formel  $C_{18}H_{16}O_2$  entspricht und daher gleichfalls Cinnamylwasserstoff genannt werden könnte. Fremy erhielt beim Erkalten des Cinnameins bis mehrere Grade unter  $0^\circ$  Krystalle, die ebenfalls genau die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs haben und von ihm Metacinnamein genannt wurden (s. Zimmtöl und *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 34. S. 147).

Circularpolarisation, Kreis-polarisation ist das eigenthümliche Vermögen des Bergkrystals und mehrerer Flüssigkeiten,

die Polarisationsenebene polarisirter Strahlen, welche durch sie hindurchgehen, um einen Winkel zu drehen, welcher mit der Natur der Farbe und der Dicke der durchlaufenen Schicht sich ändert.

Um die Erscheinungen der Kreispolariſation zu ſtudiren iſt unter allen Polariſationsapparaten der Nö r r e m b e r g'sche der bequemſte. Er

Fig. 14.



iſt in Fig. 14 in  $\frac{1}{4}$  der natürlichen Größe dargeſtellt. In einem runden Fußgeſtell, welches nicht zu leicht ſeyn darf, damit der Apparat die nöthige Stabilität erhält, befinden ſich am Rande, diametral einander gegenüberſtehend, zwei Stäbe, zwiſchen denen ein Rähmchen angebracht iſt, welches eine Platte von geſchliffenem Spiegelglase einſchließt. Dieſes Rähmchen und mit ihm der Spiegel, iſt mittelſt zweier Zapfen um eine horizontale Axe drehbar, ſo daß man dem Spiegel jede beliebige Lage gegen die Richtung des Bleiloths geben kann. Der Spiegel wird jedoch gewöhnlich in einer ſolchen Lage feſtgeſtellt, daß ſeine Ebene einen Winkel von  $34^\circ$  mit der Verticalen macht. Fällt bei dieſer Stellung des Spiegels ein Lichtſtrahl *ab* in einem Winkel von  $34^\circ$  auf den Spiegel, ſo geht er zum Theil durch das Glas hindurch, und dieſen Theil haben wir weiter nicht zu betrachten, zum Theil aber wird er in der Richtung *bc* vertical nach unten reflectirt. Dieſer reflectirte Strahl iſt nun polarisirt, eine durch die Linien *ab* und *bc* gelegte verticale Ebene iſt ſeine Polariſationsebene.

Auf dem Fußgeſtell befindet ſich in wagerechter Lage ein gewöhnlicher auf der Rückſeite belegter Spiegel, den der polarisirt Strahl *bc* rechtwinklig trifft; er wird alſo in derſelben Richtung zurückgeworfen, in welcher er gekommen war, geht durch den Polariſationſpiegel hindurch, und gelangt in verticaler Richtung zum obern Theile des Apparates. Die oberen Enden der Stäbe (der mittlere Theil des Apparates mag vor der Hand noch unberückſichtigt bleiben) tragen einen in Grade getheilten Ring. Der Nullpunkt dieſer Theilung liegt ſo, daß wenn man ſich durch die Theilſtriche  $0$  und  $180^\circ$  eine Verticalebene gelegt denkt, dieſe Ebene mit der Reflexionsebene des untern Spiegels, alſo mit der Polariſationsebene der durch den untern Spiegel polarisirten Strahlen, zuſammenfällt. In dieſem getheilten Ring iſt ein anderer drehbar, auf welchem diametral gegenüberſtehend zwei Säulchen angebracht ſind, zwiſchen welchen ein Spiegel von ſchwarzem Glas oder ein auf der Rückſeite geſchwärzter Spiegel eben ſo befeſtigt iſt, wie der untere Polariſationſpiegel zwiſchen den Stäben; wie der untere um eine horizontale Axe drehbar, kann der ſchwarze Spiegel leicht ſo geſtellt werden, daß er einen Winkel von  $34^\circ$  mit der Verticalen macht.

Der drehbare Ring, auf welchem die Säulchen ſtehen, iſt am Rande etwas zugeſchärft, und gerade in der Mitte der vordern Hälfte des Rin-

ges ist eine Linie, ein Index, auf die Zuschärfung gezogen. Eine durch diesen Index und den Mittelpunkt des Ringes gelegte Vertikalebene fällt mit der Reflexionsebene des schwarzen Spiegels zusammen. Dreht man den Ring, welcher den obern Spiegel trägt, so, dass der Index mit dem Nullpunkt der Theilung zusammenfällt, so fallen die Reflexionsebenen des obern und des untern Spiegels zusammen. Dasselbe ist der Fall, wenn der Index bei  $180^\circ$  steht. Wenn der Index bei  $90^\circ$  (wie in unserer Figur) oder bei  $270^\circ$  steht, so macht die Reflexionsebene des obern Spiegels einen rechten Winkel mit der Reflexionsebene des untern Polarisationsspiegels.

Die Erscheinungen der gewöhnlichen Polarisation, welche man an diesem Apparate beobachten kann, sind folgende. Wenn beide Spiegel parallel stehen, wenn also der Index des den schwarzen Spiegel tragenden Ringes bei  $0^\circ$  steht, so reflectirt der obere Spiegel die von unten her ihn treffenden Strahlen, das Gesichtsfeld ist also hell. Dreht man aber den Zerlegungsspiegel (so wird gewöhnlich der obere Spiegel genannt) aus dieser Lage heraus, so nimmt die Intensität des durch ihn reflectirten Lichtes mehr und mehr ab, und wird 0, wenn der Index bei  $90^\circ$  steht. In dieser Stellung reflectirt der schwarze Spiegel die von unten her ihn treffenden Strahlen nicht mehr, das Gesichtsfeld erscheint dunkel. Dreht man noch weiter, so wird es allmählig wieder heller, und wenn der Index bei  $180^\circ$  steht, ist die Lichtstärke wieder derjenigen gleich, die bei  $0^\circ$  beobachtet wurde. Das Licht nimmt jedoch wieder ab, wenn man noch über  $180^\circ$  hinausdreht, das Gesichtsfeld wird zum zweitenmale dunkel, wenn der Index bei  $270^\circ$  steht.

Es versteht sich von selbst, dass während dieser ganzen Drehung die Richtung des schwarzen Spiegels gegen die Vertikale unverändert bleiben muss. In allen Lagen macht der obere Spiegel einen Winkel von  $34^\circ$  mit der Vertikalen.

Der Zusammenhang dieser Erscheinungen lässt sich so leicht übersehen, dass es nicht nöthig wäre sie noch weiter anschaulich zu machen, allein des bessern Verständnisses der complicirteren Erscheinungen der Kreispolariation wegen, wollen wir auch diese einfachen Erscheinungen der gewöhnlichen Polarisation graphisch darstellen.



Fig. 15. In Fig. 15. stellt die Verlängerung der Radien des Kreises bis zu der Curve, welche die ganze Figur begrenzt, die Intensität des reflectirten Lichtes für die verschiedenen Stellungen des obern Spiegels dar. Es repräsentiren also die Linien *ob* und *cd* die Intensitäten des reflectirten Lichtes, wenn der Index bei 0 oder bei  $45^\circ$  steht. Es ist *cd* kleiner als *ob*, weil in letzterer Stellung weniger Licht reflectirt wird als in der ersten. Man übersieht in der Figur sehr deutlich, dass für  $90^\circ$  und  $270^\circ$  die Intensität des reflectirten Lichtes Null, für  $0^\circ$  und  $180^\circ$  aber ein Maximum ist.

Bringt man einen Körper, welcher die Eigenthümlichkeit der Kreispolariation besitzt, zwischen die beiden Polarisationspiegel, so beobachtet man nun an dem obern ganz andere Erscheinungen: in allen Stellungen des Zerlegungsspiegels erscheint der eingeschobene Körper farbig, und zwar ändern sich die Farben mit der Stellung des obern Spiegels und mit der Dicke des eingeschobenen Körpers. Um den zu untersuchenden Körper aufzunehmen, dient der in der Mitte des Apparates an-

gebrachte und mit einer Glasplatte verschlossene Ring. Für andere Untersuchungen muss dieser Ring in horizontaler Ebene, also um eine verticale Axe drehbar seyn: für die Untersuchungen der Kreispolari- sation können wir von dieser Drehbarkeit ganz abstrahiren. Es ist klar, dass wenn man irgend einen durchsichtigen Körper auf dieses Tischchen legt, die von unten kommenden und durch den Spiegel *AB* polarisirten Strahlen erst durch diesen aufgelegten Körper gehen müssen, bevor sie zum Zerlegungsspiegel gelangen. Legt man auf das Tischchen eine senkrecht auf die krystallographische Hauptaxe geschnittene Platte von Bergkrystall, so erscheint ihr Bild in dem schwarzen Spiegel lebhaft gefärbt, und zwar ändert sich die Farbe, wenn der obere Spiegel gedreht wird. In keiner Stellung des Zerlegungsspiegels erscheint die Krystallplatte ganz farblos hell oder dunkel.

Die Farbenveränderungen, welche man beobachtet, wenn der obere Spiegel gedreht wird, folgen in einer bestimmten Ordnung auf einander, nämlich in derjenigen der prismatischen Farben. Man hat Bergkrystallplatten, bei welchen man den Zerlegungsspiegel nach der rechten Seite hin, also in der Richtung von 0 nach 90° hin drehen muss, damit Roth in Gelb, Gelb in Grün, Grün in Blau und Blau in Violett übergeht; bei anderen Bergkrystallplatten aber muss man den Zerlegungsspiegel in der entgegengesetzten Richtung drehen, damit die Farben in derselben Ordnung auf einander folgen. Man unterscheidet deshalb rechts und links drehende Bergkrystallplatten.

Um den Zusammenhang dieser brillanten Farbenscheinungen zu übersehen, müssen wir statt des weissen Lichtes einfarbiges anwenden. Am einfachsten erreicht man diesen Zweck, wenn man durch ein gefärbtes Glas von möglichst homogener Farbe nach dem Zerlegungsspiegel sieht. Die Erscheinung, welche man alsdann beobachtet, ist wieder ganz so einfach, wie vor dem Einlegen der Krystallplatte. Nehmen wir an, man hätte durch eine rothe Glasplatte gesehen, so wird man wieder für zwei einander diametral gegenüberliegende Punkte des Theilkreises das Gesichtsfeld ganz dunkel sehen, an zwei anderen um 90° von diesen entfernten Punkten aber ein Maximum von rothem Licht. Die Punkte dieser Maxima und Minima sind aber nicht mehr 0°, 90°, 180° und 270°, sondern andere, deren Lage von der Dicke der angewandten Platte abhängt.

Die eingelegte Platte sey rechts drehend und 1 Millimeter dick, so findet man das Maximum des rothen Lichtes bei 19 und 199°; das Gesichtsfeld erscheint aber dunkel bei 109 und 289°. Fig. 16. stellt die

Veränderungen der Lichtintensität graphisch dar, welche man beobachtet, wenn der Zerlegungsspiegel ringsherum gedreht wird. Diese Figur unterscheidet sich von Fig. 15 nur dadurch, dass die ganze Intensitätscurve um 19° nach der rechten Seite hin gedreht ist. Durch die eingelegte Krystallplatte ist also die Polarisations-ebene der von unten kommenden Strahlen um 19° nach der Rechten gedreht worden.

Für alle anderen Farben des Spectrums ist die Drehung der Polarisations-ebene nach der rechten Seite hin durch dieselbe 1 Mm. dicke Quarzplatte noch größer. Hätte man z. B. das vom schwarzen Spiegel reflectirte Licht durch ein grünes Glas untersucht, so würde man die

Maxima der Intensität bei 28 und bei 208°, die Minima aber bei 118° und 298° gefunden haben. Die Maxima und Minima der violetten Strahlen sind noch um 13° weiter nach der rechten gedreht als die grünen. In Fig. 16 stellt die punktirte Linie die Intensitätencurve für das violette Licht dar.

Die folgende Tabelle giebt nach Biot's Messungen genau den Drehungsbogen der verschiedenen einfachen Strahlen für eine senkrecht auf die Axe geschnittene, 1 Millimeter dicke Bergkrystallplatte.

Benennung des einfachen Strahls.	Drehungsbogen in Sexagesimalgraden.
Äußerstes Roth . . . . .	17,5°
Grenze des Roth u. des Orange . . . . .	20,5
— Orange u. Gelb . . . . .	22,3
— Gelb u. Grün . . . . .	25,7
— Grün u. Blau . . . . .	30,0
— Blau u. Indigo . . . . .	34,6
— Indigo u. Violett . . . . .	37,7
— Äußersten Violett . . . . .	44,1

Daraus ergeben sich die Drehungsbogen für die mittleren Strahlen jeder Farbe, wie folgt:

Roth . . . . .	19°	Blau . . . . .	32°
Orange . . . . .	21°	Indigo . . . . .	36°
Gelb . . . . .	23°	Violett . . . . .	41°
Grün . . . . .	28°		

Die hier angegebenen Zahlen beziehen sich nur auf eine Quarzplatte von der angegebenen Dicke. Die Drehung aber wächst in demselben Verhältniss wie die Dicke der Platte. Für eine 2 Mm. dicke Quarzplatte beträgt also die Drehung für rothe Strahlen 38°, für violette 82°.

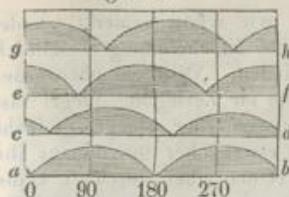
Wenn man nun aber das Bild der Quarzplatte im Zerlegungsspiegel ohne Anwendung eines farbigen Glases betrachtet, so begreift man nach dem Vorhergehenden sehr wohl, dass es in allen Lagen des obern Spiegels gefärbt erscheinen muss, und zwar sind die nun beobachteten Farben nicht mehr reine prismatische, sondern Mischfarben, deren Nuance davon abhängt, welche der prismatischen Farben für irgend eine Stellung des Zerlegungsspiegels mit grösserer oder geringerer Intensität erscheinen. Ganz dunkel kann das Gesichtsfeld nicht mehr werden, denn wenn auch eine Farbe im Minimum ihrer Intensität ist, so sind es doch die anderen nicht. Eben so wenig erscheint die Platte an irgend einer Stelle ganz farblos und hell.

Die angegebenen Data reichen vollkommen hin, um die Farbenercheinungen schon im voraus zu bestimmen, welche man an einer Quarzplatte von gegebener Dicke beobachten wird. Wir wollen eine solche Bestimmung beispielsweise für eine 5 Mm. dicke Platte ausführen. Der Drehungsbogen für die einzelnen farbigen Strahlen ist leicht zu berechnen, die oben angegebenen Zahlen sind nur mit 5 zu multipliciren, und so ergeben sich die folgenden Werthe der Drehungsbogen:

Roth . . . . .	95	Blau . . . . .	160
Gelb . . . . .	115	Violett . . . . .	205

Die Intensitätencurven der einzelnen Farben lassen sich auf dieselbe Weise construiren wie in Fig. 16. Der leichtern Uebersicht we-

gen wollen wir uns aber die Kreisperipherie in eine grade Linie entwickelt denken. In Fig. 17 stellt die grade Linie *ab* die entwickelte Peripherie dar, und die Länge der auf jedem Punkte von *ab* zu errichtenden Perpendikel bis zur krummen Linie stellt die Intensität des rothen Lichtes dar, wie man sie am obern Spiegel beobachtet, wenn eine 5 Mm. dicke Quarzplatte eingelegt ist. Diese Intensität ist ein Maximum bei  $95^\circ$  und  $275^\circ$ , sie ist Null bei  $5^\circ$  und  $185^\circ$ .



Auf der graden Linie *cd*, welche ebenfalls die entwickelte Peripherie darstellt, ist die Intensitätencurve für die gelben Strahlen construiert, welche der für die rothen ganz gleich ist, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass die Lage der Maxima und Minima verschoben ist. Eben so ist auf der Linie *ef* die Intensitätencurve für blaue, auf *gh* für violette Strahlen construiert, und zwar ist die Lage der Maxima und Minima durch die so eben berechnete Größe der Drehungsbogen bestimmt. So ist z. B. für Violett ein Maximum bei  $205^\circ$ , das andere bei  $25^\circ$ .

Betrachtet man diese vier Intensitätencurven zusammen, so kann man sich daraus ein Urtheil über die zu beobachtenden Farbenercheinungen bilden. Bei  $0^\circ$ , wenn also der obere Spiegel mit dem untern parallel ist, sind Blau und Violett vorherrschend, Roth und Gelb sehr schwach. Wenn man nach der Rechten dreht, so nimmt der Einfluss, den Roth, Gelb, Grün und Blau ausüben, ab, während Violett noch zunimmt. Bald, bei  $5^\circ$ , erreicht Roth sein Minimum. Bei  $25^\circ$  ist Violett im Maximum, alle anderen Farben ziemlich weit von ihrem Maximum entfernt; bei  $25^\circ$  ist also eine sehr entschieden violette Färbung zu beobachten. Bei weiterer Drehung nimmt der Einfluss von Roth, aber auch der von Gelb, stark zu, die violette Färbung wird also in eine rothe übergehen; bei  $95^\circ$  ist Roth am stärksten vorherrschend, aber doch schon bedeutend mit Gelb untermischt. Bei fernerm Drehen nimmt das Gelb noch mehr zu; nach dem Gelb wird Grün und bei  $160^\circ$  Blau vorherrschend. Von  $180^\circ$  an wiederholt sich dieselbe Reihe von Erscheinungen.

Die Farbenercheinungen, welche die Kreispolariation hervorbringt, haben also darin ihren Grund, dass der Zerlegungsspiegel, in welcher Stellung er sich auch befinden mag, nicht alle prismatischen Farben in gleichem Verhältniss reflectirt, dass also, wenn eine Farbe auch vollständig reflectirt wird, andere weniger vollständig oder gar nicht reflectirt werden. Nicht für alle Dicken der Bergkrystallplatten ist aber die Erscheinung der Farben gleich brillant; bei ganz dünnen und bei ganz dicken Platten sind kaum Spuren von Färbung wahrzunehmen. Die Ursache davon lässt sich leicht übersehen.

Man nehme eine Quarzplatte von  $\frac{1}{4}$  Mm. Dicke, so beträgt der Drehungsbogen für rothe Strahlen ungefähr  $5^\circ$ , für violette Strahlen  $10^\circ$ . Die Drehungsbogen für alle anderen farbigen Strahlen fallen also zwischen 5 und  $10^\circ$ , die Maxima aller Strahlen liegen also sehr nahe beisammen, und wenn die rothen Strahlen im Maximum ihrer Intensität sind, sind alle anderen ihrem Maximum so nahe, dass das Roth nicht merklich vorherrschen kann, die Platte wird also fast ganz weifs erscheinen. Eben so liegen alle Minima sehr nahe zusammen, nämlich zwischen  $95$  und  $100^\circ$ , hier also wird das Gesichtsfeld fast dunkel seyn. Es ist klar, dass, je dünner die Platte wird, die Erscheinung sich immer mehr

derjenigen nähert, welche man ohne die zwischengelegte Platte beobachtet.

Auch sehr dicke Platten erscheinen, wie schon bemerkt wurde, farblos, jedoch ist die an ihnen beobachtete Erscheinung wesentlich von derjenigen sehr dünner Platten verschieden. Wie wir oben gesehen haben, erscheint eine ganz dünne Platte im Zerlegungsspiegel fast ganz hell und farblos, wenn er bei  $0^\circ$  steht; wenn der Spiegel gedreht wird, nimmt die Helligkeit ab, und erreicht etwas über  $90^\circ$  hinaus ihr Minimum; bei sehr dicken Platten beobachtet man aber durchaus keine Veränderung in der Intensität des Lichtes, wenn der obere Spiegel gedreht wird; in allen Stellungen dieses Spiegels erscheint die Platte stets gleich hell, allein immer weniger hell als eine ganz dünne Platte, wenn der Spiegel bei  $0$  oder  $180^\circ$  steht.

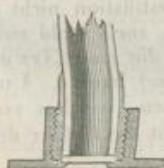
Auch dies lässt sich leicht erklären. Mit zunehmender Dicke der Platte wächst der Drehungsbogen für jede Farbe, mithin auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen je zweier Farben. Nach der oben angeführten Tabelle ist für eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äußersten violetten und der äußersten rothen Strahlen  $44,1 - 17,5 = 26,6^\circ$ . Für eine 2mal, 3mal so dicke Platte ist auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äußersten rothen und violetten Strahlen 2mal, 3mal so groß. Mit zunehmender Dicke kann aber auch diese Differenz bis auf  $180^\circ$  wachsen (es ist dies der Fall, wenn die Quarzplatte 6,76 Mm. dick ist, denn  $6,76 \times 26,6 = 180$ ); wenn aber der Drehungsbogen zweier Farben um  $180^\circ$  verschieden ist, so fallen die Maxima und Minima beider Farben vollkommen zusammen; bei einer Quarzplatte, welche 6,76 Mm. dick ist, nimmt der Einfluss, welchen die rothen und die violetten Strahlen auf die Färbung ausüben, in gleichem Maße ab und zu, wenn man den oberen Spiegel dreht. Der Drehungsbogen der Strahlen, welche ungefähr an der Grenze zwischen Blau und Grün liegen, ist das Mittel zwischen dem Drehungsbogen der rothen und der violetten Strahlen; in einer Platte von 6,76 Mm. Dicke also erscheinen die blaugrünen Strahlen im Maximum, wenn die rothen und die violetten im Minimum sind und umgekehrt. Für eine Quarzplatte, deren Dicke  $2 \times 6,76$ , also 13,52 Mm. beträgt, ist die Differenz der Drehungsbogen der rothen und blaugrünen Strahlen  $180^\circ$ , eben so groß ist aber auch die Differenz der Drehungsbogen der blaugrünen und violetten Strahlen. An einer solchen Platte erscheint also Roth, Blaugrün und Violett gleichzeitig im Maximum, keine dieser drei Farben kann also entschieden vorherrschen. Bei einer Quarzplatte von 27 Mm. Dicke ist die Differenz der Drehungsbogen der äußersten rothen und mittleren gelben Strahlen  $180^\circ$ . Eben so groß ist für diese Platte die Differenz der gelben und blaugrünen Strahlen, der blaugrünen und indigofarbigen, der indigofarbigen und violetten. Roth, Gelb, Blaugrün, Indigo und Violett wirken also bei dieser Platte ganz gleichmäßig zur Färbung mit. Wenn diese Farben im Maximum sind, so geben sie zusammen eine Farbe, die nur wenig von Weiß unterschieden ist; sind sie aber im Minimum, so herrschen Orange, Grün, Blau und die Strahlen zwischen Indigo und Violett vor, und auch diese geben zusammen fast Weiß; schon bei dieser Platte kann man also kaum eine Veränderung im Teint der Platte wahrnehmen, wenn man den oberen Spiegel dreht, und begreiflicherweise nähert sich die Farbe der Platte

noch mehr dem reinen farblosen Weiß, wenn die Dicke noch mehr zunimmt.

Die Erscheinungen, welche man an einer linksdrehenden Quarzplatte beobachtet, unterscheiden sich von denen einer gleich dicken rechtsdrehenden Quarzplatte dadurch, dass man von  $0^\circ$  nach der linken Seite hin, also von  $0^\circ$  über  $270^\circ$  nach  $180^\circ$  den Zerlegungsspiegel drehen muss, um die Farbenercheinungen in derselben Ordnung zu sehen, als ob man bei der rechtsdrehenden von  $0^\circ$  über  $90^\circ$  nach  $180^\circ$  hin gedreht hätte. Auch mehre Flüssigkeiten, z. B. das Terpentinöl, das Citronenöl, die Auflösungen des Camphers in Alkohol, der Zuckersyrup u. s. w. besitzen die Eigenschaft der Kreispolariation. Um sie dem Versuch zu unterwerfen, gießt man sie in Röhren, welche oben offen sind und unten durch eine ebene Glasplatte verschlossen werden. Das Rotationsvermögen solcher Flüssigkeiten ist weit schwächer als das des Bergkrystalls, d. h. eine Quarzplatte von geringer Dicke bringt dieselben Erscheinungen hervor, wie eine flüssige Säule von ziemlich bedeutender Höhe. Eine Quarzplatte zeigt dieselben Farben wie eine 68mal so hohe Säule von Terpentinöl. Da aber dünne Quarzplatten nur wenig brillante Farben zeigen, so ist klar, dass schon eine Terpentinölsäule von ziemlich bedeutender Höhe erforderlich ist, um die Farbenercheinungen recht deutlich beobachten zu können. Das Rotationsvermögen des Citronenöls ist nicht so schwach. Eine Säule von Citronenöl zeigt dieselben Farben, wie eine doppelt so hohe Säule von Terpentinöl. Wegen des geringern Rotationsvermögens der Flüssigkeiten muss die Röhre, in welche man sie gießt, um sie auf ihre Kreispolariation zu untersuchen, hinlänglich hoch seyn.

Die Röhre, in welche die zu untersuchenden Flüssigkeiten gegossen werden, und welche auf das mittlere Tischchen des Apparats gestellt wird, ist Fig. 18 in der halben natürlichen Gröfse und zwar im Durchschnitt dargestellt. Weil die Flüssigkeiten nur ein geringes Rotationsvermögen haben, ist es nöthig, dass die Röhre möglichst hoch sey. Der in Fig. 14 abgebildete Apparat erlaubt aber nicht, sie höher als 120 bis 130 Millimeter hoch zu machen, denn in diesem Falle ragt die in der Mitte des Apparats aufgestellte Röhre noch über den obern Ring hervor und berührt fast den schwarzen Spiegel. Birt wandte bei seinen Versuchen Röhren von 152 Mm. an; um aber so hohe Röhren brauchen zu können, muss an dem

Fig. 18.



Apparate Fig. 14 die Entfernung des mittlern Ringes von dem obern um 20 bis 30 Mm. höher seyn, als in der Zeichnung angegeben ist. Damit die Farbenercheinung recht lebhaft sey, muss der Zutritt von fremdem Lichte abgehalten werden, und dies geschieht am besten dadurch, dass man die Glasröhre mit einem hohlen Cylinder von schwarzem Tuch umgiebt, und auch den Fuß der Röhre mit schwarzem Tuch belegt. Nöthig ist dies jedoch nicht.

Ventzke hat einen besondern Apparat zur Beobachtung der Kreispolariation construirt (*Jahrb. f. pract. Chem.* *XIV.* p. 65), der im Wesentlichen aus einer horizontalstehenden Röhre besteht, welche die Flüssigkeit aufnimmt, und welche an jedem Ende mit einem Nicol'schen Prisma versehen ist; das eine Prisma ersetzt den Polarisationspiegel *AB* unsers Apparats, das andere aber den schwarzen Spiegel. Die Röhre

ist fast 10 Zoll lang und wird gegen die Flamme einer argandschen Lampe gerichtet. Der einzige reelle Vortheil, den dieser kostbare Apparat bietet, ist die größere Länge der Röhre, die sich jedoch auch am Störrenbergischen Apparate durch Vergrößerung seiner Dimensionen erreichen lässt; außerdem lässt sich der Störrenbergische Apparat noch zu einer Menge anderer Versuche, der ungleich theurere Apparat von Ventzke aber einzig und allein zur Untersuchung der Kreispolari- sation flüssiger Körper anwenden.

Ein und dieselbe Flüssigkeit bewirkt stets eine Drehung nach derselben Seite, allein die Entgegensetzung der Wirkung, welche beim Bergkrystall zwischen verschiedenen Krystallen stattfindet, findet sich hier zwischen Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit wieder. Das Terpentinöl z. B. ist links drehend und das Citronenöl rechts drehend.

Um die Natur der Circularpolarisation einer Flüssigkeit vollständig zu bestimmen, ist auszumitteln, ob sie rechts- oder linksdrehend ist, und wie viel Grad der Drehungsbogen misst, um welchen bei einer gegebenen Höhe der flüssigen Schicht die Polarisationssebene irgend eines einfachen Strahls, etwa des rothen, gedreht wird.

Die Circularpolarisation des Bergkrystalls ist 1811 von Arago entdeckt worden. Biot fand im Jahre 1815, dass verschiedene Flüssigkeiten dieselbe merkwürdige Eigenschaft besitzen. J. M.

Circulation, eine Art der Digestion, die jetzt höchst selten oder gar nicht mehr in Gebrauch ist, bestehend darin, dass man die durch die Wärme verdunstete Flüssigkeit innerhalb des Apparats condensirte und beständig auf die zu digerirende Substanz zurückliefsen liefs. Man bediente sich dazu eines eigenen Glasapparats, Pelican genannt, bestehend in einem Stück aus einem Kolben und einem tubulirten Helm, von welchem eine oder zwei Röhren in den Bauch des Kolben zurückführen; durch sie floss die in dem Helm verdichtete Flüssigkeit wieder in den Kolben. Noch Lavoisier bediente sich eines solchen Pelicans, um zu beweisen, dass Wasser sich durch lang unterhaltene Destillation nicht in Erde verwandeln lasse. Statt des Pelicans nahm man auch wohl zwei Phiolen, deren eine der andern zum Stöpsel diente, und die man Circulirgefäße (*vasa circulatoria*, *vaisseaux de rencontre*) nannte. Unsere Atmosphäre ist ein solches Circulirgefäß im Grofsen, welches vor den künstlichen noch das voraus hat, dass damit nicht die Gefahr des Zerspringens verknüpft ist. P.

Cissampelin s. Pelosin.

Citraconsäure, Citribiesäure von Baup.

Formel der wasserf. örlartigen S.  $C_5H_3O_3 = Ct$  (Robiquet, Crasso).

Formel der krystal. Säure  $C_5H_4O_3 + aq. = Ct + aq.$  (Crasso).

Zusammensetzung:

der wasserf. Säure.		des Hydrats.	
in 100 Thln.		n 100 Thln.	
$C_5$ . .	379,0 . .	53,83	$C_5$ . . 379,0 . . 46,42
$H_3$ . .	25,0 . .	3,55	$H_6$ . . 37,5 . . 4,59
$O_3$ . .	300,0 . .	42,62	$O_4$ . . 400,0 . . 48,99
	704,0 . .	100,00	816,5 . . 100,00

Die Citraconsäure entsteht bei der Destillation der Aconitsäure oder

Itaconsäure (s. d.). — Man erhält sie am leichtesten, wenn man die von der Krystallisation der Itaconsäure herrührenden Mutterlaugen zur Syrupconsistenz verdampft und in einem Destillationsapparate zum Sieden erhitzt. Es geht zuerst Wasser über, dann ein trübes, milchiges Gemenge von Wasser und wasserfreier Säure und zuletzt wasserfreie Citraconsäure in Gestalt einer schweren, klaren, ölartigen Flüssigkeit, die man für sich in einer trockenen Vorlage auffängt.

Die wasserfreie Citraconsäure besitzt gewöhnlich eine schwach gelbliche Farbe; sie ist leicht flüchtig, von schwach saurem, empyreumatischem Geruch und ätzend saurem, sehr herbem Geschmack. Sie verdampft vollständig über  $90^{\circ}$  und destillirt bei  $212^{\circ}$  C. ohne Zersetzung. Ihr specif. Gew. ist bei  $14^{\circ} = 1,247$ . In Wasser sinkt sie unter, bei längerer Berührung damit löst sie sich jedoch vollkommen und in jedem Verhältniss darin auf. Gleiche Volumina Citraconsäure und Wasser bilden eine sehr dickflüssige Auflösung. Wärme begünstigt die Auflösung.

An feuchter Luft zieht die Citraconsäure schnell Wasser an, indem sie anfangs zu einer krystallinischen, aus sehr deutlichen Nadeln bestehenden Masse, dem Hydrat der Citraconsäure, erstarret. Die Krystalle schmelzen bei  $80^{\circ}$ , verflüchtigen sich jedoch schon in einer niedrigeren Temperatur. Sie sind in Wasser in jedem Verhältnisse, in Weingeist und Aether leicht löslich. Erhitzt man sie in einer Retorte zum Sieden, so zerfallen sie in Wasser, welches zuerst übergeht, und in ölartige wasserfreie Säure.

Die Citraconsäure ist nach den Untersuchungen von Crasso (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 53.*) mit der von Baup *acide citrique* genannten Säure identisch; sie ist ferner isomer mit der Itaconsäure; die Feststellung ihrer wahren Constitution erfordert aber, ebenso wie die der Aeonit- und Itaconsäure, neue Untersuchungen. Wl.

Citraconsaure Salze. — Sie sind von Crasso näher untersucht worden.

Citraconsaures Ammoniak, saures. — Leitet man über wasserfreie Citraconsäure Ammoniakgas, so tritt unter Wärmeentwicklung sehr heftige Absorption ein und nach längerer Einwirkung erhält man beim Erkalten eine durchsichtige, brüchige, an feuchter Luft zerfließliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Masse, die nach der Formel  $2(C_5H_4O_3) + N_2H_6$  zusammengesetzt ist. — Löst man diese wasserfreie Verbindung in Wasser auf und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ein in kleinen glänzenden Blättern krystallisiertes Salz, das die Formel  $2(C_5H_4O_3) + N_2H_8O + aq.$  hat.

Das neutrale citraconsaure Ammoniumoxyd ist, so wie das neutrale Kali-, Natron- und Kalksalz, sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Die letzteren Basen bilden dagegen mit Citraconsäure saure, in regelmässiger Form krystallisirbare Salze.

Citraconsaures Aethyloxyd,  $\overline{Ct}$ ,  $AcO$ . — Diese Verbindung besitzt absolut die nämlichen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie das itaconsaure Aethyloxyd. Durch Zersetzung mittelst ätzendem Kali erhält man daraus Alkohol und unveränderte Citraconsäure.

Citraconsaurer Baryt. a) neutraler,  $\overline{Ct}$ ,  $BaO$ . Sättigt man eine concentrirte und kochendheisse Auflösung der Citraconsäure mit kohlen saurem Baryt, so scheidet sich das neutrale Salz beim Erkal-

ten als wasserfreies, weißes krystallinisches Pulver aus. Es enthält 57,49 Proc. Baryt (gefunden 57,21 Proc.).

b) säurer  $2 \overline{\text{Ct}}, \text{BaO}, \text{H}_2\text{O} + \text{aq}$ . — Krystallisirt aus der heißen wässrigen Lösung in aus kleinen, seidenglänzenden Krystallen bestehenden warzenförmigen Gruppen. Es verliert bei  $100^\circ$  kein Wasser und enthält 36,86 Baryt, 55,74 Citraconsäure und 7,40 Wasser (gef. 37,01 Baryt).

Citraconsaurer Strontian. — Das neutrale Salz ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. — Das saure Salz bildet farblose glasglänzende Krystalle, die nach der Formel  $2 \overline{\text{Ct}}, \text{SrO}, \text{H}_2\text{O} + 3 \text{aq}$  zusammengesetzt sind. Sie enthalten 25,77 (gefunden 26,11 Proc.) Strontian.

Citraconsaurer Kalk. — Das neutrale Salz trocknet zu einer amorphen, weißen Masse ein. Das saure Salz,  $2 \overline{\text{Ct}}, \text{CaO}, \text{H}_2\text{O} + 3 \text{aq}$ , verliert bei  $100^\circ$  1 At. = 6,64 Proc. Bei  $120^\circ$  3 At. = 15,54 Proc. Wasser. Es enthält 16,37 (gef. 16,21) Proc. Kalk.

Citraconsaure Talkerde, saure. Im trocknen Zustande durchscheinendes, auf dem Bruche strahlig krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

Citraconsaures Bleioxyd. — Die Citraconsäure bildet mit Bleioxyd drei verschiedene neutrale und ein basisches Salz. Gießt man bei gewöhnlicher Temperatur neutrales essigsäures Bleioxyd in eine Auflösung von citraconsaurem Ammoniak, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der nach der Formel  $\overline{\text{Ct}}, \text{PbO} + 2 \text{aq}$  (59,89 Proc. Oxyd) zusammengesetzt ist. Erhitzt man diesen Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, so ändert er seine Beschaffenheit, wird pulverig, krystallinisch. Es ist das wasserfreie Salz,  $\overline{\text{Ct}}, \text{PbO}$  und enthält 66,30 Proc. Oxyd. — Die noch heiß von diesem wasserfreien Salz abgegossene Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein leichtes, sehr voluminöses Pulver ab, das neutrales citraconsaures Bleioxyd mit 1 At. Wasser,  $\overline{\text{Ct}}, \text{PbO} + \text{aq}$  (63,12 Proc. Oxyd) ist.

Das basische citraconsaure Bleioxyd,  $\overline{\text{Ct}}, 2 \text{PbO}$ , erhält man durch Fällung eines neutralen oder sauren citraconsauren Salzes mit basischem essigsäurem Bleioxyd. Es ist ein weißes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Enthält 79,77 Proc. Oxyd.

Citraconsaures Nickeloxyd trocknet zu einer grünen, gummiartigen Masse ein. Das Kobaltsalz ist roth, krystallinisch; das Mangansalz ist undurchsichtig zähe, das Zinnoxidul- und Quecksilberoxydulsalz weiß, in Wasser schwer löslich.

Citraconsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in citraconsaurem Ammoniak einen sehr voluminösen, gallertartigen, weißen Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst und daraus in langen, zarten, glänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist neutrales, wasserfreies citraconsaures Silberoxyd,  $\overline{\text{Ct}}, \text{AgO}$  und enthält 67,24 Proc. Oxyd. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Verdampfen an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur, kleine durchsichtige, farblose, diamantglänzende sechsseitige Prismen ab, die bei  $100^\circ$  undurchsichtig werden und 4,2 Proc. = 1 At. Wasser verlieren. Die Formel dieses, 63,91 Proc. Oxyd enthaltenden Silbersalzes ist  $\overline{\text{Ct}}, \text{AgO} + \text{aq}$ . (Baup, Crasso).  
Wl.

Citren, Citrilen sind isomere Modificationen des Citronöls.  
S. *Camphen Bd. II. S. 36.*

Citribicsäure, *acide citribique* nannte Baup ursprünglich die von Lassaigne entdeckte Brenzcitronsäure, die aber, nach den Untersuchungen Crasso's mit der Itaconsäure (Baup's Citricisäure) identisch ist. Die von Baup mit dem Namen Citridicsäure belegte Verbindung ist Aconitsäure (Regnault's Equisetsäure). Das von Baup (*Ann. d. Pharm. Bd. XIX. S. 35.*) vorgeschlagene Nomenclaturprincip für die sogenannten Brenzsäuren (Pyrogensäuren) besteht darin, dass er die verschiedenen, aus einer und derselben Säure entstehenden Brenzsäuren in der Art durch Consonanten bezeichnet, dass die alphabetische Folge der letzteren der Zeitfolge der Entdeckung der Brenzsäuren entspricht. Der Consonant *b* würde, als der erste, die zuerst beobachtete oder bekannte Modification bezeichnen, *c* die zweite, *d* die dritte, *f* die vierte u. s. fort. Die erste Brenzweinsäure erhalte so den Namen Tartribicsäure, die erste Brenzäpfelsäure hiesse Malitricsäure, die erste Brenzcitronsäure Citribicsäure. — Wir verweisen hierüber auf den Art. Nomenclatur. WZ.

Citricisäure, *acide citrique*, s. Itaconsäure und Citribicsäure.

Citrin wird die weingelbe Varietät des Bergkrystalls, auch böhmischer Topas, genannt. S. Quarz. WZ.

Citronöl. (*Oleum Citri.*) Ein zur Camphen-Gruppe gehörendes ätherisches Oel. Ueber Zusammensetzung und chemischen Charakter desselben s. Camphen.

Das Citronöl wird aus den Früchten von *Citrus medica*, den Citronen, gewonnen, indem man die äußere, gelbe Schale auf einem Reibeisen in Brei verwandelt und diesen zwischen Leinwand auspresst. Man erhält dadurch eine in zwei Schichten sich theilende Flüssigkeit, wovon die obere aus dem Oel, die untere aus Wasser und Pflanzentheilen besteht. Das Oel, welches noch etwas Schleim und Farbestoff enthält, wird durch Rectification mit Wasser gereinigt.

Das rectificirte Citronöl hat bei 18° ein spec. Gew. von 0,856 und siedet bei 167°. Es ist farblos oder kaum gelblich gefärbt und sehr dünnflüssig. Das Oel des Handels ist mehr gelb gefärbt, zuweilen trübe und hat ein spec. Gew. von 0,878. Das Citronöl muss einen angenehmen, reinen Citronengeruch haben, der keine Beimengung von Terpentinöl oder Lavendelöl erkennen lassen darf: auf Papier muss es leicht und vollständig, ohne einen Fettfleck zu hinterlassen, verdampfen, und mit Wasser in einer graduirten Röhre geschüttelt, darf sein Volumen nur eine äußerst geringe Verminderung erleiden. Das Gegentheil würde auf eine Verfälschung mit Alkohol hindeuten.

Das Citronöl wird in der Medicin gewöhnlich als Oelzucker, *Elaeosaccharum Citri*, und außerdem zu Parfümerien angewendet. Eine geringere im Handel vorkommende Sorte von Citronöl ist das Cedro-Oel (*Ol. de Cedro*). S.

Citronöl-Campher s. Camphen.

Citronsäure, *acide citrique*. — Dreibasische Säure.

A. Formel der Säure im Silbersalz:  $C_{12}H_{10}O_{11} = \overline{Ci}$ .

B. Formel der bei 100° getr. Säure D.:  $C_{12}H_{10}O_{11} + 3 H_2O = \overline{Ci} + 3 aq.$

C. Formel der durch Abkühlung kryst. Säure:  $C_{12}H_{10}O_{11} + 3 H_2O + aq.$

D. Formel der bei 16° durch Verdunsten kryst. Säure:  $C_{12}H_{10}O_{11} + 3 H_2O + 2 aq.$

Zusammensetzung:

S ä u r e A.

		In 100 Theilen.
12 At. Kohlenstoff	. . 909,6	. . 43,90
10 » Wasserstoff	. . 62,5	. . 3,01
11 » Sauerstoff	. . 1100,0	. . 53,09
	<hr/>	
	2072,1	. . 100,00

S ä u r e B.

		In 100 Theilen.
12 At. Kohlenstoff	. . 909,6	. . 37,75
16 » Wasserstoff	. . 100,0	. . 4,15
14 » Sauerstoff	. . 1400,0	. . 58,10
	<hr/>	
	2409,6	. . 100,00

Die Citronsäure wurde 1784 von Scheele entdeckt; sie kommt fertig gebildet in vielen sauren Pflanzensäften, frei oder an Basen gebunden, meistens neben anderen organischen Säuren, wie Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. vor; am reichlichsten ist sie in den Fruchtsäften von *Citrus medica* und *Aurantium*, *Ribes Grossularia* und *rubrum* enthalten, ferner in: *Prunus Padus* und *Cerasus*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Oxy-coccus* und *Myrtillus*, *Rosa canina*, *Solanum dulcamara*, *Crataegus Aria*, *Fragaria vesca*, *Rubus Idaeus* und *Chamaemorus*, *Aconitum Lycototum*, *Capsicum annum*, *Asarum europaeum*, *Helianthus tuberosus*, *Allium Cepa*, *Isatis tinctoria* und vielen anderen.

Die Citronsäure wird durch Zersetzung des citronsäuren Kalks mittelst Schwefelsäure dargestellt. — Man nimmt zu dem Ende gewöhnlich ein dem Gewicht der Kreide, welche zur Darstellung des citronsäuren Kalks aus Citronensaft oder Johannisbeersaft gedient hat, gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, das man mit 5 Thln. Wasser verdünnt; der citronsäure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, die Schwefelsäure langsam hinzugegossen und die Zersetzung durch gelinde Erwärmung beschleunigt. Ein Gehalt an citronsäurem Kalk erschwert die Krystallisation der Citronsäure, ein kleiner Ueberschuss an Schwefelsäure erleichtert sie dagegen, weshalb man immer etwas freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit lässt. Dieser Gehalt an freier Schwefelsäure lässt sich leicht durch Chlorbarium, nicht so gut aber durch ein lösliches Bleisalz nachweisen, insofern das citronsäure Bleioxyd in Salpetersäure nur sehr schwer auflöslich ist.

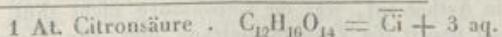
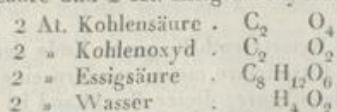
Nach der vollständigen Zerlegung wird die saure Flüssigkeit von dem gebildeten Gyps zuerst durch Abgießen, dann durch Filtration getrennt und, nach dem Auswaschen des letztern mit etwas kaltem Wasser, in gelinder Wärme, anfänglich über freiem Feuer bis zu  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens in Gefäßen von Blei, zuletzt im Wasserbade zur Krystallisation abge-

dampft. So wie sich ein Salzhäutchen zeigt, nimmt man die Gefäße sogleich vom Feuer; wenn nach drei- bis viertägigem Stehen die Krystallisation vor sich gegangen ist, und die Mutterlauge bei weiterm Verdampfen keine Krystalle mehr giebt, behandelt man sie wie den Citronensaft. Die erhaltenen gelben Krystalle von Citronsäure werden durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Kohle farblos und rein.

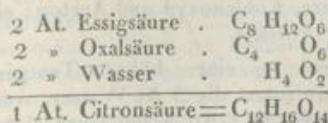
Die Citronsäure bildet farblose, durchsichtige, regelmässige, rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen von sehr saurem, angenehmem Geschmack. Sie ist leicht löslich in ihrem gleichen Gewichte Wasser zu einer syrupdicken Flüssigkeit; beim ruhigen Stehen und langsamen Verdampfen der kalt gesättigten concentrirten Auflösung bilden sich regelmässige Krystalle, welche bei 100° C. 2 At. Wasser = 9,4 Proc. verlieren und nach der Formel  $\overline{C_i} + 5 \text{ aq.}$  (Säure D.) zusammengesetzt sind. Aus einer in der Siedhitze des Wassers gesättigten Auflösung erhält man beim Abkühlen Krystalle, welche bei 100° nichts am Gewichte verlieren und ihre Durchsichtigkeit behalten; ihre Formel ist:  $\overline{C_i} + 4 \text{ aq.}$  (Säure C.)

Die Krystalle der Säure (D) mit 5 At. Wasser schmelzen in der Wärme unter Wasserverlust; die Krystalle der Säure (C) mit 4 At. Wasser schmelzen bei 130°, ohne an Gewicht abzunehmen; über 150° tritt bei beiden Zersetzung ein. Wenn man die Schmelzung in dem Augenblicke unterbricht, wo man neben Wasserdämpfen andere flüchtige Producte wahrnimmt, so bleibt im Rückstande eine durchsichtige, kaum gelblich gefärbte Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht; sie ist bei diesem Zeitpunkte in ein Gemenge von Aconitsäure und Citronsäure verwandelt. Bei steigender Temperatur tritt Zersetzung ein, es entwickelt sich Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und mehre Brenzsäuren (s. Citronsäure, Verhalten in der Wärme).

Mischt man 1 Thl. krystallisirte Citronsäure mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich bei gelinder Wärme eine reichliche Menge Kohlenoxydgas; setzt man später Wasser zu und unterwirft die Mischung der Destillation, so erhält man Essigsäure. Die bei 100° getrocknete Citronsäure enthält in einem Atome die Elemente von 2 At. Kohlenoxyd, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Essigsäurehydrat; nämlich:



Beim Schmelzen mit einem Ueberschuss von Kalihydrat zerlegt sich die Citronsäure in Oxalsäure und in Essigsäure; ein Atom der Säure  $\overline{C_i} + 3 \text{ aq.}$  enthält die Elemente von 2 At. Essigsäure, 2 At. Oxalsäure und 2 At. Wasser:



Die verdünnte wässrige Auflösung der Citronsäure zersetzt sich nach

und nach unter Schimmelbildung; sie enthält nach Bergmann Essigsäure, wenn sie einige Wochen mit Weingeist digerirt wird. Die wässrige Lösung reducirt ferner Goldchlorid ohne Gasentwicklung; mit Manganyperoxyd erwärmt entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Essigsäure; mit Quecksilberoxyd entsteht beim Erwärmen unter lebhaftem Aufbrausen eine weiße feste Masse, die nach Vauquelin Essigsäure enthält.

Wenn die Citronsäure rein ist, so löst sie sich in Alkohol ohne Rückstand auf und giebt mit Kalkwasser keinen Niederschlag. Kalkwasser, mit einigen Tropfen Citronsäure versetzt, giebt eine klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und ein weißes, in Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver absetzt. Dieses Verhalten benutzt man gewöhnlich zur Unterscheidung von der Weinsäure.

J. L.

**Citronsäure, Verhalten in der Wärme.** — Erhitzt man Citronsäure über ihren Schmelzpunkt, so kommt sie ins Kochen, indem sie eine gewisse Zeitlang, ohne Bildung empyreumatischer Producte, bloß Wasser abgiebt. Unterbricht man die Operation in dem Moment, wo man in dem Halse der Retorte weiße, von brennbaren Gasen begleitete Dämpfe beobachtet, und löst man alsdann den Retorteneinhalt in Wasser, so erhält man, beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, Krystalle von gewöhnlicher Citronsäure. Die Auflösung liefert nur eine unbedeutende Menge einer sauren, schwer krystallisirbaren Mutterlauge, was um so mehr der Fall ist, je weiter der Punkt überschritten wurde, wo die Citronsäure sich zu zersetzen beginnt.

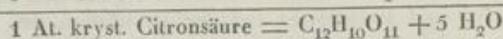
Wenn man dagegen die Destillation weiter treibt, so hört die Entwicklung von brennbaren Gasen auf; in dem Retortenhalse condensiren sich ölartige Streifen, die in der Vorlage in der Form einer kaum gelblichen, sehr sauren Flüssigkeit sich ansammeln, welche schwerer als Wasser ist. Sie sind von einem nicht entzündlichen Gase begleitet, das nichts anderes als Kohlensäure ist; es wird fast ganz von Kalilauge absorhirt.

Diese Erscheinungen rühren von zwei verschiedenen Zersetzungsprocessen her, wovon der eine mit der Entwicklung von Wasser und brennbaren Dämpfen aufhört, während der andere mit der Entbindung von Kohlensäure beginnt.

Der Rückstand in der Retorte enthält, gegen Ende der ersten Epoche der Destillation, keine Citronsäure mehr, sondern eine neue, durch Zersetzung daraus entstandene Säure; dieser Rückstand ist gelb und löst sich ganz in Aether auf, was die Citronsäure nicht thut. Er ist nicht flüchtig und besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Säure, die man in dem *Aconitum Napellus* und in dem *Equisetum fluviatile* entdeckt hat. Ihre Formel ist  $C_4H_4O_4 = C_4H_2O_3 + aq$ . Die gasförmigen und entzündbaren Producte, die sich während der Umwandlung der Citronsäure in Aconitsäure entwickeln, bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton; ein Theil des letztern verdichtet sich in der Vorlage.

Durch die Einwirkung einer höhern Temperatur verliert 1 At. krystallisirte Citronsäure zuerst die 5 At. Wasser, welche sie enthält, und zersetzt sich alsdann selbst in 1 At. Aconitsäure, 4 At. Kohlenoxyd, 1 At. Aceton und 1 At. Kohlensäure, wie es folgende Formeln zeigen.

5 At. Wasser . . . . .		5 H <sub>2</sub> O
1 » Aconitsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
4 » Kohlenoxyd . . . . .	C <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
1 » Aceton . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	
1 » Kohlensäure . . . . .	C O <sub>2</sub>	



Es ist demnach Aconitsäure, und nicht, wie man bisher glaubte, Citronsäure, aus der die sauren, in der zweiten Epoche der Destillation in der Vorlage sich condensirenden Producte entstehen.

Lassaigne hat diese Producte zuerst beobachtet; Baup zeigte, dass sie aus zwei, in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Säuren bestehen, wovon er die eine Citric-, die andere Citribic-Säure nannte; wir nennen sie, da sie offenbar Zersetzungsproducte der Aconitsäure sind, mit Crasso Itacon- und Citracon-Säure.

Die Aconitsäure kommt, im reinen Zustande oder so, wie sie in der Retorte zurückbleibt, wenn die sich entwickelnden Gase sich nicht mehr entzünden lassen, bei einer Temperatur von 180 — 200° ins Sieden und liefert alsdann ein Gemenge beider Säuren. Sie condensiren sich in der Form einer schweren, ätzend sauren Flüssigkeit, die beim Erkalten, wenn die Vorlage trocken ist, zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Während der Destillation färbt sich der Rückstand mehr und mehr; er schwärzt sich endlich und liefert ein schwarzes, empyreumatisches Oel, das übergeht, während eine sehr leichte, voluminöse Kohle bleibt.

Der feste und krystallisirte Theil des Destillationsproductes besteht aus Itaconsäure; der flüssige, die Krystalle umgebende Antheil ist Citraconsäure.

Die Itaconsäure kann man leicht im reinen Zustande daraus gewinnen, wenn man das rohe Product in Wasser oder siedendem Alkohol auflöst. Die in Wasser schwer lösliche Itaconsäure setzt sich alsdann beim Erkalten oder freiwilligen Verdampfen in ziemlich regelmässigen Krystallen oder krystallinischen Krusten ab, die man durch wiederholte Krystallisation reinigt.

Die Itaconsäure ist nicht flüchtig, obschon sie durch Destillation dargestellt wurde. Erhitzt man die Krystalle über ihren Schmelzpunkt, so zerfallen sie völlig in Wasser und in eine ölartige, durchsichtig klare, schwere Flüssigkeit, die nichts anderes als wasserfreie Citraconsäure ist. Unterwirft man also alle Producte von der Destillation der Citronsäure einer erneuten Destillation, so verwandelt sich alle Itaconsäure in Citraconsäure. Bei dieser zweiten Destillation geht zuerst Wasser, dann ein Gemenge von Wasser und Säure, endlich sehr reine, wasserfreie Citraconsäure über.

Die Formel beider Säuren im Hydratzustande ist C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + aq; sie besitzen beide dieselbe Sättigungscapacität, ihre Salze bieten aber große Abweichungen dar.

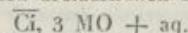
Drei Atome Aconitsäure 3 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub> enthalten die Elemente von 2 At. Itaconsäure und 2 At. Kohlensäure 2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, aq.) + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Die Itaconsäure zerfällt, im Moment, wo sie entsteht, theilweise in Wasser und in wasserfreie Citraconsäure. Wenn die Destillation der Aconitsäure sehr langsam und bei einer 175° nicht überschreitenden Temperatur vorgenommen wird, so erhält man nichts als Citra-

consäure oder nur Spuren von Itaconsäure. Destillirt man dagegen rasch und bei so lebhaftem Feuer, als es die Retorte erträgt, so herrscht in dem Producte die Itaconsäure vor.

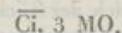
Die vorstehenden Untersuchungen sind von Crasso (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 34. S. 58.*); aus ihnen ergiebt sich die Erklärung der von Baup und Robiquet bei der Destillation der Citronsaure beobachteten verschiedenen Erscheinungen. Boullay hat die Entstehung des Acetons dabei nachgewiesen und Robiquet hat vorzugsweise die anderen gasförmigen und liquiden Producte untersucht. J. L.

#### Citronsaureäther s. Citronsaure Salze.

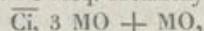
Citronsaure Salze, *citrates*. — Die Citronsaure ist eine dreibasische Säure; sie bildet mit Basen neutrale und basische Salze. Die Formel der neutralen dreibasischen Salze ist:



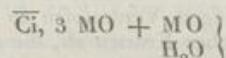
Sie sind darnach der Säure (C) mit 4 At. Wasser analog zusammengesetzt, indem darin das Hydratwasser durch seine Aequivalente an Metalloxyd ersetzt ist; sie enthalten noch 1 Aeq. Wasser, welches sie (wie das Silbersalz) bei gewöhnlicher oder in einer höhern Temperatur verlieren. Ihre Zusammensetzung ist alsdann analog der Säure (B) mit 3 At. Wasser.



In den basischen citronsauren Salzen ist das Krystallwasser der vorhergehenden Salze durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt:



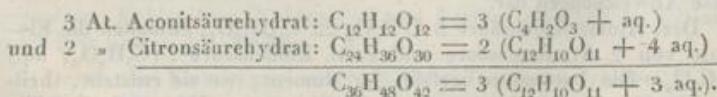
oder sie enthalten, ausser dem Aequivalente Basis, welches das Krystallwasser in der Säure C vertritt, noch ein Aequivalent Krystallwasser; sie besitzen in diesem Falle eine der Säure (D) mit 5 At. Wasser ähnliche Zusammensetzung:



Von zweibasischen citronsauren Salzen ist nur das Bleisalz untersucht; in diesem Salze sind nur zwei Atome Hydratwasser der Säure D ersetzt.

Die citronsauren Salze entwickeln beim Erhitzen unter Aufschäumen und Schwärzung eine saure Flüssigkeit.

Wenn man ein trocknes citronsaures Salz,  $\overline{\text{Ci}} + 3 \text{ MO}$ , durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt, in der Art also, dass der sich abscheidenden Säure nur 3 Atome, auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds und des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure gebildeten Wassers dargeboten werden, so zerlegt sie sich in Aconitsäurehydrat und in die Säure C, das heißt in das Citronsaurehydrat, welches 1 At. Krystallwasser enthält (Berzelius); nämlich in



Dies ist die nämliche Zersetzung, welche die Säure in höheren Temperaturen durch Wasserverlust erfährt.

Zusammensetzung der wichtigeren, von Berzelius untersuchten citronsauren Salze.

Formel.	Atomgew.	Säure.	fixe Base.	Wasser.
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ PbO} + \text{aq.}$	6368,62	32,54	65,69	1,77
$\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 2 \text{ PbO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + 2 \text{ aq.}$	5199,09	39,87	53,64	6,49
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ PbO} + \text{PbO}$	7650,65	27,09	72,91	—
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + 7 \text{ aq.}$	5730,65	36,17	50,09	13,74
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + \text{aq.}$ (bei 100°)	5055,77	40,99	56,78	2,23
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO}$ . . . . (bei 190°)	4943,29	41,93	58,07	—
$2 \overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 5 \text{ BaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + 7 \text{ aq.}$	9829,54	42,17	48,67	9,16
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + 4 \text{ aq.}$	3590,63	57,72	29,75	12,53
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + \text{aq.}$	3253,19	63,71	32,83	3,46
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + \left. \begin{array}{l} \text{CaO} \\ \text{aq.} \end{array} \right\}$	3609,21	57,43	39,45	3,12
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + \text{CaO}$ (bei 100°)	3496,73	59,27	40,73	—
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO} + 4 \text{ aq.}$ (bei 16°)	3695,26	56,09	31,73	12,18
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO}$ . . . . (bei 200°)	3245,34	63,86	36,14	—
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ AgO}$ . . . . (bei 16°)	6427,47	32,24	67,76	—

Citronsaures Ammoniak ist ein sehr leicht lösliches, krystallisirbares Salz; es ist nicht untersucht.

Citronsaures Aethyloxyd, Citronsaure-Aether. Formel  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ AeO}$ . (Dumas). — Wurde von Thénard zuerst beschrieben. — Nach Malaguti erhält man den Citronsaureäther, indem 90 Theile krystallisirte Citronsaure, 110 Thle. Alkohol von 0,814 specif. Gew. und 50 Thle. Schwefelsäurehydrat mit einander gemischt und so lange in einer Retorte erwärmt werden, bis Aethyloxyd überzugehen anfängt; bei diesem Zeitpunkt mischt man den Rückstand mit Wasser, wo citronsaures Aethyloxyd in Gestalt eines ölartigen Körpers zu Boden fällt; durch Waschen mit Wasser wird er von der freien Säure, durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Aus der Auflösung in Alkohol bleibt er nach dem Verdunsten rein zurück.

Der Citronsaureäther ist eine ölartige Flüssigkeit von schwachem, dem Olivenöl ähnlichem Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, von 1,142 specif. Gew.; er färbt sich bei 270°, kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein großer Theil zersetzt wird; neben unzersetztem citronsaurem Aethyloxyd, geht hierbei ein brauner, ölartiger Körper (Citronsaure), Alkohol und brennbare Gase über; im Rückstand bleibt Kohle. Durch kaustische Kali- und Natronlauge wird er in citronsaure Alkalien und Alkohol zersetzt; durch Chlorgas und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung, Jod scheint eine chemische Verbindung damit einzugehen. In der Kälte lösen Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure und Salzsäure das citronsaure Aethyloxyd auf; durch Zusatz von Wasser wird es ohne Veränderung wieder gefällt, beim Erwärmen der Auflösungen tritt Zersetzung ein. — Einbasisches oder zweibasisches citronsaures Aethyloxyd,  $\overline{\text{Ci}}, 2 \text{ AeO}, \text{H}_2\text{O}$  oder  $\overline{\text{Ci}}, \text{AeO}, 2 \text{H}_2\text{O}$ , sind nicht bekannt.

Citronsaures Methyloxyd wurde noch nicht dargestellt.

Citronsaures Kali,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ KO}; \overline{\text{Ci}} \left. \begin{array}{l} 2 \text{ KO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} \text{KO} \\ 2 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ . Diese Salze sind nicht untersucht; man weiß nur, dass sie leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind.

Citronsaures Natron. a) Dreibasisches:  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO} + 11 \text{ aq.}$  (Berzelius). — Dieses Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in großen regelmäßigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen, welche 11 At. Krystallwasser enthalten; bei  $100^\circ$  verlieren sie  $17\frac{1}{2}$  Proc. = 7 At. Wasser; es bleibt  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO} + 4 \text{ aq.}$  Die Citronsäure und das Krystallwasser dieses Salzes enthalten beide eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen. Bei  $190^\circ$  —  $200^\circ$  werden die vier letzten Atome Wasser ausgetrieben. Meistens verwandelt sich hierbei eine kleine Quantität dieses Salzes in aconitsaures Natron; bei  $230^\circ$  wird es gelb; in Alkohol ist es unlöslich.

b) Zweibasisches;  $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 2 \text{ NaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ . — Dieses Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch halb so viel Citronsäure zugesetzt hat, als es bereits enthält. Die Flüssigkeit erstarrt zuletzt zu einem Haufwerke von feinen prismatischen Krystallen, von angenehm säuerlichem Geschmack.

c) Einbasisches;  $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} \text{NaO} \\ 2 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ . — Beim Abdampfen einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch einmal so viel Citronsäure zugesetzt hat, als sie schon enthält, erhält man eine klare, gummiähnliche, nicht krystallinische Masse, welche in der Wärme krystallinisch wird. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und löst sich in kochendem Alkohol in geringer Menge; aus der erkalteten, gesättigten Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab.

Citronsaurer Baryt,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO}, 7 \text{ aq.}$  (Berzelius). — Wird eine Lösung von citronsaurem Natron in eine Auflösung von Chlorbarium getropft, so erhält man ein weißes Pulver von der angegebenen Zusammensetzung; bei  $150^\circ$  verliert es im Ganzen 6 At. Wasser; es bleibt citronsaurer Baryt mit 1 At. Wasser,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + \text{aq.}$  Dieses letzte Atom Wasser wird durch eine Temperatur von  $190^\circ$  vollständig ausgetrieben.

Vermischt man eine siedendheiße Auflösung von Chlorbarium und freier Citronsäure mit einer heißen Auflösung von citronsaurem Natron, so lange der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, und lässt nun die Flüssigkeit erkalten, so setzt sich ein leichtes krystallinisches Pulver ab, das nach der Formel  $2 \overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 5 \text{ BaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + 7 \text{ aq.}$  zusammengesetzt ist und das als eine Doppelverbindung von 1 At. krystallisiertem dreibasischem citronsauren Baryt,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + 7 \text{ aq.}$  mit 1 At. zweibasischem Salz,  $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 2 \text{ BaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$  angesehen werden muss. Das nämliche Salz bildet sich beim Abdampfen einer mit Citronsäure übersättigten heißen Lösung von essigsaurem Baryt.

Citronsaurer Kalk,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO}, 4 \text{ aq.}$  (Berzelius). — Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer Auflösung von Chlorcalcium mit citronsaurem Natron in Gestalt eines weißen Niederschlags, der bei

100° 3 At. Wasser, in höherer Temperatur das vierte Atom verliert. Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen von Citronsaure mit überschüssigem Kalkwasser bildet, ist ein nach der Formel  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{CaO} + \left. \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{aq.} \end{matrix} \right\}$  zusammengesetztes basisches Salz; bei 100° verliert es 1 At. Wasser und wird zu  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{CaO}, \text{CaO}$ . Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss von Säure auf, die Auflösung giebt bei vollständiger Sättigung nach dem Erkalten blättrige Krystalle, die beim Waschen Säure verlieren und basisches Salz zurücklassen.

Durch Sättigung von Citronsaft mit kohlensaurem Kalk erhält man ein Gemenge des neutralen und basischen Salzes im unreinen Zustande; es wird in Sicilien und Frankreich zur Darstellung der Citronsaure benutzt. Zu diesem Zweck wird der Saft von meistens gefaulten oder in Fäulniss begriffenen Citronen sich selbst überlassen, wo er bald in Gährung geräth und vollkommen klar wird. Er wird von dem schleimigen Bodensatz durch Filtriren getrennt und in der Wärme mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wird mit heißem Wasser so lange behandelt, als dieses noch gefärbt wird. Wenn dieses Auswaschen nicht mit großer Sorgfalt geschieht, so erhält man daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine gefärbte Citronsaure, die nur mit Schwierigkeit krystallisirt. — Tilloy wendet mit Vortheil den Saft der Johannisbeeren zur Darstellung des citronsauren Kalkes an; er wird der Gährung überlassen, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit wie Citronsaft behandelt 100 Thle. Johannisbeeren liefern 10 Thle. Alkohol von 20° B. und 1 Th. Citronsaure.

Talkerde, Thonerde und Manganoxydul bilden mit der Citronsaure ein unlösliches neutrales und ein lösliches sauer reagirendes Salz.

Citronsaures Eisenoxydul ist krystallisirbar, schwer löslich, wird durch kaustisches Kali nicht gefällt und löst sich in citronsaurem Natron auf. Das Eisenoxydsalz ist löslich mit brauner Farbe.

Citronsaures Zinkoxyd ist schwer löslich.

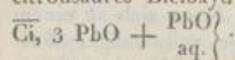
Citronsaures Bleioxyd. — a) Dreibasisches,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{PbO}, \text{aq.}$ , entsteht, wenn eine Auflösung von citronsaurem Natron mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd gemischt und der erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Man erhält ein weißes Pulver, das sich beim Waschen mit Wasser in zweibasisches Salz, das sich auflöst und in überbasisches citronsaures Bleioxyd zersetzt, welches unauflöslich zurückbleibt; es ist in Ammoniak löslich.

b) zweibasisches,  $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{matrix} 2 \text{PbO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\} + 2 \text{aq.}$  Gießt man eine heiße Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in eine gleichfalls heiße Lösung von Citronsaure, so löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach und nach wieder auf und man erhält beim Erkalten der Flüssigkeit dieses Salz in Körnern. Es enthält 2 At. Wasser, welche bei 110° nicht ausgetrieben werden. Es zerlegt sich beim Waschen mit Wasser. Wenn man umgekehrt Citronsaure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bringt, so entsteht ein überbasisches Salz.

c) Ueberbasisches,  $\overline{\text{Ci}}, 6 \text{PbO}$ . — Bei Digestion eines der beschriebenen Bleisalze mit einem Ueberschuss von basisch essigsaurem

Bleioxyd entsteht dieses Salz; es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Uebergießt man dreibasisches citronsäures Bleioxyd mit weniger Ammoniak, als zu seiner völligen Auflösung erforderlich ist, so bleibt ein citronsäures Bleioxyd, welches auf 1 At. Säure 4 At. Oxyd enthält:



Citronsäures Kupferoxyd, überbasisches;  $\overline{\text{Ci}}, 4 \text{ CuO}$ . — Eine Auflösung von essigsäurem Kupferoxyd, der man Citronsäure zugesetzt hat, trübt sich beim Erhitzen; es fällt ein grünes, krystallinisches Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust hellblau wird.

Citronsäures Silberoxyd,  $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ AgO}$ , aq. — Durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit einem citronsäuren Salz erhält man einen blendend weißen, pulverigen Niederschlag, welcher unter  $16^\circ$  gewaschen und getrocknet 1 At. Wasser enthält, was er bei  $20 - 25^\circ$  schon verliert. Mit einem glühenden Körper berührt, verbrennt das Salz unter Rücklassung von kohlebaltigem Silber mit einer schwachen Verpuffung.

Citronsäures Antimonoxydkali,  $\overline{\text{Ci}}, \text{ Sb}_2\text{O}_3 + \overline{\text{Ci}}, 3 \text{ KO}$ , + 5 aq. (Thaulow.) blendend weiße, prismatische Krystalle, hart und leicht in Pulver zu verwandeln; sie verlieren bei  $190^\circ$  ihr Krystallwasser.

J. L.

Citronyl nennen Blanchet und Sell eine mit dem Citronenöl gleichzusammengesetzte Verbindung, die erhalten wird, wenn der Dampf von festem chlorwasserstoffsäurem Citronöl über bis zu  $180^\circ$  erhitztes Kalkhydrat geleitet wird. Capitaine und Soubeiran so wie Dumas nennen dies Product Citren, s. d. Art.

V.

Clarificiren s. Klären.

*Clematis flammula*. — Der frische Splint der jungen Zweige dieser Pflanze lieferte bei der Destillation mit Wasser ein scharf schmeckendes, durchdringend nach Rettig riechendes Destillat, das auf der Haut Röthe und Schmerz bewirkte, an der Luft die Schärfe verlor und in verschlossenen Gefäßen weiße Flöcken und Schuppen (Clematiscamphor) absetzte, die eine nähere Untersuchung verdienen. Aehnlich verhalten sich die jungen Zweige von *Clematis Vitalba*, *Viticella*, *erecta*, *orientalis*, *integrifolia* und *florida*. (Braconnot *Ann. de Chim. et de Phys.* T. VI. p. 134.)

Wl.

Clevelandit syn. mit Albit (s. diesen).

Cluthalith hat Thomson ein angeblich neues Mineral aus Schottland (vom Clydefluss) genannt, welches nach seiner Untersuchung aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Natron und Wasser besteht.

R.

Coagulum, Gerinsel, bezeichnet im Allgemeinen eine aus einer Flüssigkeit abgeschiedene gallertartige Masse; heut zu Tage ist dieser Name am meisten für den Blutkuchen in Gebrauch. Die Alchemisten verstanden unter Coagulum eine Menge geheimer und zum Theil unsinniger Operationen, bei welchen ein gasiger oder flüssiger Körper in den starren Zustand übergang.

P.

Coaks s. Brennstoff Thl. I. p. 951.

Cobalt s. Kobalt.

**Cocogninsäure.** — In den Samen von *Daphne Gnidium* enthalten. — Man erhält sie, indem man das weingeistige Extract der Samen mit Wasser behandelt und das Filtrat verdunstet. Sie krystallisirt in farblosen, vierseitigen, eigenthümlich säuerlich schmeckenden Prismen, deren Auflösung mit Kalkwasser, Chlorbarium, essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul keinen Niederschlag giebt (Goebel, in *Buchn. Repert. Bd. VIII. S. 203*). Wl.

**Cocculin s. Pikrotoxin.**

**Coccusroth** ist synonym mit Carmin, dem rothen Farbstoff der Cochenille und anderer Coccusarten. S. Carmin, Bd. II. S. 83 und Cochenille. Wl.

**Cochenille** (*Coccionella*). In der Familie der Schildläuse zeichnet sich das Geschlecht *Coccus* durch einen prachtvoll rothen Farbstoff aus, welchen mehre Arten desselben enthalten, wie *C. Ilicis*, das Chermes oder Kermes, *C. polonicus*, das Johannisblut, *C. Ficus*, *C. Laccæ*, das Gummilackthier und endlich *C. Cacti*, die Cochenille. Letztere, die den Farbstoff am reichlichsten enthält, lebt auf verschiedenen Arten des *Cactus*, namentlich der Nopalpflanze, *Cactus Opuntia*, sodann auf *C. coccionellifer*, *C. Tuna*, *C. Perisceæ* u. a. m. Ihr Vaterland ist Mexico, wo sie in eigenen Plantagen gezogen wird. Auch in anderen heißen Gegenden hat man dergleichen angelegt. Man sammelt von diesen Thieren nur die Weibchen, welche in großer Anzahl ruhig an der Pflanze sitzen, während die geflügelten Männchen umher schwärmen. Die Cochenille wird entweder durch kurzes Eintauchen in heißes Wasser, oder durch das Trocknen auf heißen Platten oder in Oefen getödtet. Die durch Wasser getödtete sieht rothbraun aus und man zieht ihr die durch das Trocknen getödtete vor, die schwärzlich, aschgrau und mit einem silberfarbenen Ueberzug (vielleicht von Margarinsäure) bedeckt erscheint.

Im Handel kommt die Cochenille in Gestalt von 1 bis 2 Linien langen, fast eiförmigen, unten etwas gehöhlten, oben gewölbten, runzligen Körnchen vor, deren etwa 70,000 auf ein Pfund gehen. Sie ist geruchlos, leicht zerreiblich, enthält inwendig eine dunkelrothe, körnige Masse, die ein schön dunkelrothes Pulver giebt; ihr Geschmack ist bitter, schwach adstringirend und sie verbrennt unter Hinterlassung von wenig Asche, wie die übrigen Thierstoffe; die Cochenille schwillt in Wasser beträchtlich an, so dass die Gestalt des Thieres und seine drei Fußpaare deutlich erkennbar werden. Das Wasser nimmt dabei eine schön hochrothe Farbe an, wird durch Gallustinctur und starke Säuren rothgelb, durch Kalkwasserschön violett gefärbt, durch Bleizucker violettblau, durch Ammoniak schön roth gefärbt, durch Eisenchlorid dunkelschwarzbraun und durch eine große Menge davon olivengrün, und durch Alaun hochroth gefärbt. Dem Alkohol ertheilt die Cochenille ebenfalls eine schöne hochrothe Farbe.

Die Cochenille ist von John, sodann von Pelletier und Caventou (*Journ. de Chim. Tom. 7. p. 90*) untersucht worden. Nach des Ersten Analyse enthält sie:

Coccusroth (Carmin nach Pell. und Cav. s. Carmin)	}	50,0
Wasser . . . . .		
Thierleim . . . . .		10,5
Thierschleim . . . . .		14,0
Wachsartiges Fett (Margarin) . . . . .		10,0
Häutige Theile . . . . .		14,0
Chlorkalium, Chlorammonium, phosphorsaure Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd . . . . .		1,5
		100,0

Pelletier und Caventou erwähnen noch eines eigenthümlichen löslichen Thierstoffs (Coccin) und einer flüchtigen Säure (Cocinsäure).

Man gebraucht die Cochenille zum Malen, Färben der Zeuge, z. B. der Schminkläppchen (s. *Bezetta rubra*), der Zahnpulver, Zuckerwaaren und Liqueure in den Apotheken und Conditoreien, zur Bereitung rother Dinte, des Lacks und des Carmins. (S. d.)

Cocin s. Cocosnussbutter.

Cocinsäure, *acide cocique*, Cocostalgsäure.

Formel der wasserfreien Säure  $C_{27}H_{52}O_3$

„ des Hydrats . . . . .  $C_{27}H_{52}O_3 + aq.$

Zusammensetzung des Hydrats (Bromeis):

		in 100 Thln.
27 At. Kohlenstoff . . .	2063,74 . .	73,68
54 „ Wasserstoff . . .	336,94 . .	12,03
4 „ Sauerstoff . . .	400,00 . .	14,29
1 „ Cocinsäurehy. =	2800,68 . .	100,00
	oder	
1 At. wasserfr. Säure	2688,21 . .	95,99
1 „ Wasser . . . . .	112,47 . .	4,01
		2800,68 . . 100,00

Die Cocinsäure ist die in der Butter der Cocosnuss enthaltene krystallisirbare Säure. — Man erhält die Cocosbutter durch heisses Auspressen der getrockneten Mandel oder durch Auskochen mit Wasser. Die Cocosbutter ist weiss, von Schmalzconsistenz, schmilzt bei 20 – 22° und erstarrt bei 18°; sie besitzt einen unangenehmen Käsegeruch und ähnlichen Geschmack; wird leicht ranzig und unterscheidet sich von anderen Fetten durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol.

Zur Darstellung der Cocinsäure wird die Cocosbutter mit Alkali wie gewöhnlich verseift, die erhaltene Seife durch Mineralsäuren zersetzt, die abgeschiedenen fetten Säuren nach dem Erstarren zwischen Fließpapier stark ausgepresst, bis dieses keine flüssige fette Säuren mehr aufnimmt. Der feste Rückstand wird alsdann zum zweitenmale in Natronseife verwandelt, diese in Wasser wiederholt aufgelöst, durch Kochsalz wieder abgeschieden, zuletzt durch Weinsäure zersetzt und die abgeschiedene fette Säure so lange in Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant ist.

Die reine Cocinsäure ist vollkommen geruchlos, blendend weiss, sie schmilzt bei 35° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer porcellanartigen, durchaus nicht krystallinischen, an den Rändern durchscheinenden

Masse; sie lässt sich ohne Veränderung destilliren. Durch Schmelzen mit Bleioxyd verliert das Hydrat 4 Proc. Wasser. Die Cocinsäure verbindet sich mit den Alkalien zu Salzen, welche den Seifen der fetten Säuren ähnlich sind.

Das cocinsaure Silberoxyd ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Cocinsaures Aethyloxyd. Formel:  $C_{27}H_{32}O_3 + AcO$ . Beim Sättigen einer Auflösung von Cocinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, scheidet sich der Cocinsäureäther aus. Durch Schütteln mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser, Destilliren oder längeres Stehen über Chlorcalcium wird dieser Aether rein erhalten. Er ist farblos, dünnflüssig und besitzt einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Durch seine Analyse wurde in 100 Thln. erhalten: 74,88 Kohlenstoff, 12,84 Wasserstoff und 12,28 Sauerstoff. Bromeis. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. p. 277.*) J. L.

Cocosnussbutter. — Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera*, *C. butyracea* erhalten. Sie ist weiß, von Salbenconsistenz, schmeckt mild, schmilzt bei 20° und gesteht bei 18°, wird sehr leicht ranzig und giebt mit Natron eine widrig riechende Seife. Sie ist ein Gemenge von einem flüssigen und einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fett, welches letztere nach Pelouze und Bondet mit Elaidin identisch seyn soll, was aber durch die Untersuchungen von Brandes (*Arch. d. Pharm. Bd. XV. S. 115*) und Bromeis (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S. 277*) nicht bestätigt wurde. Brandes nennt das feste Fett Cocin; es besteht nach ihm aus Cocinsäure, gebunden an Glyceryloxyd.

Man erhält das Cocin, indem die von der Schale befreiten und zerschnittenen Cocosnüsse so oft mit Weingeist von 97 Proc. ausgekocht werden, als sich beim Erkalten noch davon abscheidet. Es wird alsdann durch wiederholtes Auflösen und Pressen zwischen Filtrirpapier von dem flüssigen Fett befreit. Es ist weiß, glänzend, blättrig krystallinisch, schmilzt bei 24 — 25°, löst sich leicht in wasserfreiem Aether, schwieriger in starkem Alkohol. Bei der trockenen Destillation liefert es Akrolein (s. auch Cocinsäure).

Das flüssige Fett der Cocosnuss ist nicht weiter untersucht. W.

Cocostalgsäure s. Cocinsäure.

Codein. Organische Salzbase, enthalten im Opium, von Robiquet entdeckt. Formel:  $C_{33}H_{40}N_2O_5$ . (Vgl. d. Art. Basen, organ. p. 705).

Zur Darstellung des Codeins wird der bis zur Syropsconsistenz abgerauchte wässrige Opiumauszug mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt, die Masse mit etwas Wasser verdünnt, der gebildete mekonsaure Kalk abgeschieden, mit kleinen Mengen Wasser einige Male ausgewaschen und ausgepresst. Die rückständige Flüssigkeit wird abgedampft, wobei man zur Neutralisation der freien Säure Stücke von Marmor hineinlegt, von dem aufs Neue ausgeschiedenen mekonsauren Kalk abgesehen und ruhig hingestellt, worauf ein Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codein krystallisirt. Dasselbe wird auf einem Sehtuche gesammelt, und die Mutterlauge ausgepresst; sie ist schwarzbraun und enthält kein Doppelsalz mehr. Das erhaltene gefärbte Salz löst man zur weitem Reinigung in Wasser, setzt zur Lösung Chlorcalcium und verdunstet, bis die Lösung beim Erkalten durch Ausscheidung von Krystallen gesteht;

letztere werden durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, die fast nur Chlorcalcium aufgelöst behält, dann in mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser wieder aufgelöst, und die Lösung wiederum verdunstet, bis sie beim Erkalten geseht; aus der Masse wird dann von Neuem die Mutterlauge ausgepresst, die jetzt wenig Chlorcalcium, dagegen aber etwas von den organischen Basen enthält, die man daraus wieder niederschlagen kann. Das so erhaltene noch bräunliche Salz wird durch Auflösen in siedendem Wasser, indem man dabei die freie Säure mit etwas kohlensaurem Kalk neutralisirt, und Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle, welche man unter öfterm Umschütteln bei etwa  $+ 88^{\circ}$  darauf wirken lässt, gereinigt. Die nach 24 Stunden filtrirte, noch schwach gefärbte Flüssigkeit wird, wenn die Kohle in hinreichender Menge angewendet worden war, durch Zusatz von etwas Salzsäure farblos, welche zugleich die Krystallisation des Salzes beim darauf folgenden Verdampfen befördert. Das so erhaltene reine Salz wird in Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen. Dadurch wird nur das Morphin gefällt, während das Codein mit dem Ammoniak ein Doppelsalz bildet und aufgelöst bleibt. Das ausgeschiedene Morphin filtrirt man ab und verdunstet die Flüssigkeit, um den Ueberschuss des Ammoniaks zu verjagen; dabei scheidet sich noch etwas Morphin ab, welches man abfiltrirt. Die hierauf bis zum Krystallisationspunkte verdunstete Lösung wird mit Kalilauge versetzt, wodurch unter Entwicklung von Ammoniak eine durchscheinende klebrige Materie von fettartigem Ansehen sich ausscheidet, welche durch Aufnahme von Wasser aufquillt, hart wird und eine solche Consistenz annimmt, dass sie vor dem Waschen mit Wasser zerrieben werden kann. Diese Materie ist Codein in Verbindung mit einer andern, noch nicht untersuchten Substanz; durch Behandeln mit kochendem Aether wird daraus reines Codein ausgezogen. Die Aether-Lösung giebt beim Verdunsten eine zähe Masse; aber bei Zusatz von etwas Wasser vor dem Verdunsten scheidet sich das Codein in nadelförmigen Krystallen als Hydrat aus. — Von 50 Pfund Opium bekommt man nur 3 bis 4 Unzen Codein.

Das Hydrat des Codeins scheidet sich aus der wässrigen Lösung in ansehnlichen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die theils 4seitige Prismen mit 4seitiger Zuspitzung, theils Rhombenoktaëder sind, aus. Es hat keinen Geruch, wenig Geschmack, schmilzt bei  $+ 150^{\circ}$ , beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Stark alkalisch reagirend. Nicht flüchtig. Auf Platinblech erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit Flamme. 100 Thle. Wasser lösen 12,6 Thle. bei  $+ 15^{\circ}$ , 37 Thle. bei  $+ 43^{\circ}$  und 58,8 Thle. bei  $+ 100^{\circ}$  auf; von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Wird es mit weniger Wasser, als zur Auflösung erforderlich ist, gekocht, so schmilzt der Ueberschuss zu einer ölartigen Schicht auf dem Boden der Flüssigkeit, indem das Codeinhydrat in Wasser bei  $+ 100^{\circ}$  sein chemisch gebundenes Wasser verliert und dann schmelzbar ist (Couërbe). Beim Erhitzen verliert das Codeinhydrat sein Wasser noch vor der beginnenden Zersetzung. Von Salpetersäure wird das Codein nicht geröthet, durch Eisenoxydsalze nicht blau gefärbt. Mit Jod verbindet es sich zur braunen, in Alkohol löslichen Masse; es zersetzt nicht die Jodsäure. Es giebt neutrale, mehrentheils krystallisirbare Salze von bitterem Geschmack, deren Lösungen durch Galläpfeltinctur gefällt werden. Es wirkt narcotisch, übrigens verschieden von Morphin. Gleich diesem wird es neuerlich als Arzneimittel angewendet. *Schn.*

Coelestin wird der als Mineral vorkommende schwefelsaure Strontian genannt. Sein Krystallsystem ist das 2- und 2gliedrige, von dem des Schwerspathis nur durch Winkelgrößen abweichend. Aufser in Krystallen kommt er auch in strahligen und faserigen Massen vor; seltener ist er farblos, gewöhnlich hellblau gefärbt; specif. Gew. = 3,9. Ist im reinsten Zustande  $\text{SrO} + \text{SO}_2$ , enthält aber oft Baryt oder Kalk. Er kommt vorzugsweise im Kalksteine vor, z. B. im deutschen Muschelkalk, in den ausgezeichnetsten Krystallen in Begleitung von Schwefel auf Sicilien; jedoch auch auf Erzgängen und in Augitporphyren. R.

Cölner Gelb, besteht nach der Analyse von Boutron-Charlard aus 7 Thln. Gyps, 1 Thl. schwefelsaurem Bleioxyd und 2 Thln. chromsaurem Bleioxyd. Diese Farbe ist schön gelb und deckt gut. (S. chromsaures Bleioxyd.) S.

Coerulin. Wenn man die blaue Auflösung des Indigo in Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grad mit kohlen-saurem Kali sättigt, so entsteht ein blauer Niederschlag, den man auf dem Filter abtropfen lässt und auspresst, oder mit einer Lösung von 4 essigsaurem Kali in 100 Wasser und nachher mit Alkohol wäscht. Der feuchte Niederschlag ist voluminös, fällt beim Trocknen zusammen und wird kupferglänzend. Er löst sich leicht in siedend heißem Wasser und fällt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten nieder. Kaltes Wasser löst  $\frac{1}{140}$  auf und wird undurchsichtig, tief blau. Beim Verdunsten bleibt eine wie zuvor kupferglänzende Masse zurück. Dieser Körper, welcher praecipitirter Indigo, blauer Carmin, Indigo soluble genannt wurde, ist eine Verbindung von Indigschwefelsäure mit Kali, während indigunterschwefelsaures Kali beim Fällen in der Mutterlauge bleibt. Walter Crum, der zuerst die salzartige Zusammensetzung dieser Verbindung nachwies, zeigte, dass sie anstatt Kali auch andere Basen, wie Natron und Ammoniak enthalten kann, und nannte den mit der Schwefelsäure verbundenen blauen Farbstoff Coerulin und die Salze dieser Säure Coeruleosulphates. (S. Indigo.) S.

#### Coerulinschwefelsäure und

Coerulinunterschwefelsäure sind die beiden Säuren, welche die beim Auflösen des Indigo in englischer oder rauchender Schwefelsäure erhaltene, tiefblau gefärbte Auflösung bilden. (S. Indigschwefelsäure und Indigunterschwefelsäure.) S.

Coffein syn. mit Caffein Th. II. S. 14.

Cognac (Franzbranntwein). Nach dem Orte Cognac in Frankreich ist der in diesem Lande durch Destillation des Weins gewonnene Branntwein benannt worden. Derselbe ist blassgelb gefärbt durch einen geringen Gehalt von Gerbsäure, welche ihm außerdem einen eigenthümlichen Geschmack ertheilt. Daher entsteht durch einen Tropfen Eisenvitriollösung eine blauschwarze Färbung in dem Cognac (holländische Probe). Ein Zusatz von etwas Eichenrindinctur ertheilt andern Branntwein ähnliche Eigenschaften. Der Cognac ist ferner ausgezeichnet durch seine Reinheit von unangenehmen Fuselölen und durch einen gewürzhaften, milden Geschmack, welcher von einem Gehalt an Essigäther und Oenanthäther herrührt. Der Cognac wird nachgekünstelt, indem man einer Flasche reinen, starken Branntweins 1 bis 2 Drachmen Essigäther zusetzt und ihn mit gebranntem Zucker (s. Caramel)

gelb färbt. Man erkennt ein solches Product daran, dass es beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt, der aus Caramel besteht und von Eisensalzen nicht geschwärzt wird. (Vergl. Branntwein.) 8.

Cohäsion, Cohärenz, Zusammenhang oder richtiger Zusammenhalt, die Eigenschaft, vermöge welcher gleichartige Theilchen, die Theilchen eines und desselben Körpers, einer Trennung oder Verschiebung widerstreben, wogegen man unter Adhäsion, Adhärenz, Anhaftung, dieselbe Anziehung versteht, wenn sie sich unter Theilchen von ungleichem Stoff oder Aggregatzustand äufsert. Um eine Glasplatte zu zerbrechen, hat man die Cohäsion, um daran sitzendes Zinnamalgam abzusondern, die Adhäsion zu überwinden. Ebenso ist es die Adhäsion, welche macht, dass Wasser an Eis hängen bleibt.

Beide Eigenschaften äufsern sich nur bei der, wenigstens für unsere Sinne, unmittelbaren Berührung der Körper, und man leitet sie daher von Kräften her, die nur in unendlich kleine Fernen wirken. In Folge hievon ist der Zusammenhalt eines starren Körpers in dem kleinsten Stücke eben so stark, als in einer großen Masse, und wenn wir ihn durch einen Schnitt aufgehoben haben, so lässt er sich, wie eben und glatt die Schnittflächen uns auch erscheinen mögen, durch Zusammenlegen dieser nie ganz wieder herstellen, weil wir die Theilchen nicht in die innige Berührung zurückführen können, in welcher sie sich zuvor befanden.

Die Cohäsion ist eine Eigenschaft sowohl der starren (festen) als der flüssigen Körper. Bei letzteren bedingt sie mit die Tropfengestalt, ist aber nur schwach und mit einer großen Verschiebbarkeit der Theilchen gepaart, weshalb alle Flüssigkeiten unter der Wirkung der Schwerkraft nur verhältnissmäßig kleine Tropfen bilden und in größeren Massen, innerhalb eines Gefäßes, eine horizontale Oberfläche anzunehmen suchen. Bei Gasen fehlt sie ganz.

Dagegen ist die Cohäsion bei starren Körpern vergleichungsweise sehr stark, obwohl nach der Natur derselben in sehr verschiedenem Grade. Vielleicht entspringt diese Stärke aus der größeren Nähe der Theilchen, wofür auch der Umstand spricht, dass sie mit steigender Temperatur, also, nach unseren Vorstellungen, mit größerer Auseinanderückung der Theilchen, abnimmt. Dies ist der Fall sowohl bei starren als bei flüssigen Körpern, wie es für letztere die mit der Temperatur abnehmende Tropfengröße beweist.

Bei den starren Körpern ist die Cohäsion nicht bloß stark, sondern auch mannigfaltig in der Erscheinungsweise. Sie giebt diesen Körpern nicht nur im Allgemeinen Festigkeit, sondern äufsert sich bei ihnen auch als Härte, Sprödigkeit, Zähigkeit, Dehnbarkeit, Weichheit u. s. w., je nach dem Grade, mit welchem die Theilchen einer Trennung oder Verschiebung widerstreben.

Hart nennt man einen Körper, dessen Theilchen schwer zu trennen und noch schwerer zu verschieben sind, der also sehr ungern reißt und bricht, aber doch lieber als sich streckt und biegt. Ein solcher ist der Diamant. Lassen die Theilchen sich leicht trennen, aber schwer verschieben, so ist der Körper spröde. Der Schwefel in gewöhnlicher Temperatur, die meisten in Wasser löslichen Salze geben Beispiele hiervon. Ist die Trennung der Theilchen schwierig, aber verknüpft mit einer mehr oder weniger beträchtlichen Verschiebbarkeit, so heißt der Körper

zäh, dehnbar, streckbar. Dergleichen sind Eisen, Phosphor, Leder. Sind beide, Trennung und Verschiebung der Theilchen, leicht zu bewerkstelligen, so hat man es mit einem weichen Körper zu thun. Ein Extrem davon ist die Butter in mittleren Temperaturen.

Keine dieser verschiedenen Abstufungen der Cohäsion findet sich ganz isolirt; im Gegentheil kann man wohl sagen, dass sie alle fast immer in jedem Körper vereint vorkommen, nur dem Grade nach verschieden. Dimensionen und Temperatur des Körpers, sowie die Zeit, während welcher man ihn den äußeren Kräften aussetzt, tragen sehr viel zur Entfaltung der Cohäsionsstufen bei. So scheint Glas in kleinen Stücken ein durchaus spröder Körper zu seyn; nehmen wir aber einen mehre Fuß langen Streifen, selbst von dickem Spiegelglase, so können wir ihn beträchtlich biegen, ohne dass er bricht. Steigern wir die Temperatur, so wird das Glas ein zäher und zuletzt weicher, in Fäden ausziehbarer Körper. Eben so einflussreich ist die Zeit. Fast alle Körper lassen sich krümmen, wenn sie nur hinreichend lange und in allmählig verstärktem Grade der geeigneten Kraft ausgesetzt werden. Will man einen Siegelackfaden rasch beugen, so bricht er unfehlbar; langsam gebeugt aber, giebt er nach und krümmt sich. So ist es auch mit der Tragkraft. Ein Gewicht, welches auf kurze Zeit von einem Drahte getragen wird, ohne dass er sich verlängert oder reißt, bewirkt beides vielleicht nach Monaten oder Jahren.

Noch verwickelter werden die Cohäsionserscheinungen bei den starren Körpern durch deren Elasticität, d. h. durch die Eigenschaft, vermöge welcher die Theilchen, wenn sie durch äußere Kräfte aus ihrer natürlichen Lage, in sey es größere oder geringere Abstände, versetzt worden sind, nach Entfernung der Kräfte in diese Lage zurückzukehren suchen. Diese Eigenschaft ist ebenfalls sehr allgemein und fehlt in schwachem Grade wohl bei keinem starren Körper. Andererseits sind alle eigentlich elastischen Körper es nur innerhalb gewisser Gränzen. Verstärkt man die äußere Kraft über eine gewisse Gränze hinaus, so kehren die Theilchen, sich selbst überlassen, nicht ganz wieder in ihre frühere Lage zurück. Es findet, wenn die Kraft eine ziehende war, eine bleibende Verlängerung statt und zuletzt erfolgt ein Reißen. Innerhalb jener Gränze, welche man die Elasticitätsgränze nennt, ist ein Körper vollkommen elastisch, außerhalb derselben dehnbar.

Cohäsion und Elasticität hängen demnach aufs innigste mit einander zusammen und beide entspringen aus dem Bestreben der Körpertheilchen, ihre relative Lagen und Abstände gegen äußere Kräfte zu behaupten. Was man Cohäsion nennt, ist die Reaction gegen Prozesse, die, wie Ziehen, Beugen, Quetschen, Drehen, mit oder ohne Aenderung der Lage eine Vergrößerung des Abstands der Theilchen zu bewirken suchen. Diese Reaction ist bei starren Körpern im Allgemeinen groß, bei flüssigen gering, und bei gasigen negativ. Die umgekehrte Reaction, der Widerstand gegen größere Annäherung der Theilchen, nennen wir Compressibilität oder Zusammendrückbarkeit. Diese Reaction ist bei starren wie bei flüssigen Körpern sehr groß (d. h. die Zusammendrückbarkeit sehr klein), obwohl bei letzteren im Allgemeinen etwas geringer, und selbst bei Gasen, bei denen sie unter gewöhnlichen Umständen gering ist, wächst sie, gemäß dem Mariotte'schen Gesetz, wie der Druck bis zur Liquefaction dieser Körper.

Endlich tritt noch bei starren Körpern der Umstand hinzu, dass sie

in ihrem normalen Zustande, d. h. regelmässig krystallisirt, nach verschiedenen Richtungen einen ungleichen Grad von Cohäsion entfalten, sobald wenigstens ihre Krystalle nicht zum regulären oder tesseralen Systeme gehören. Es giebt über die Cohäsion und Elasticität der starren Körper eine überaus große Zahl von Messungen und theoretischen Untersuchungen, aber so gut wie alle betrachten dabei diese Körper als homogen, während wir wissen, dass diese Homogenität selten oder fast nie in Wirklichkeit stattfindet, vielmehr nur scheinbar ist, und in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen durch ein Aggregat von überaus kleinen Krystallen nur dem bloßen Auge so vorgeführt wird. Die bisherigen Angaben über die Cohäsion starrer Körper, wie schätzbar sie auch in technischer Beziehung sind, dürfen vom streng wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus nur als erste Annäherung zur Kenntniss dieser verwickelten Erscheinungen angesehen werden.

Wir glauben demnach hier das Detail dieser Untersuchungen um so mehr übergehen zu dürfen, als eine nur einigermaßen genügende Darstellung einen Umfang und eine Entwicklung mathematischer Formeln nöthig machte, die für den Zweck und die Gränzen dieses Werks ganz ungeeignet seyn würde.

Wir wollen hier nur noch bemerken, dass die Cohäsionskräfte, die in ihrer regelmässigen Wirksamkeit vermuthlich identisch sind mit denen, welchen wir die Bildung der Krystalle zuschreiben, in einer großen Zahl von chemischen Processen eine wichtige Rolle spielen. Wie der Act der Auflösung (s. d. Art.) oder Schmelzung als eine Ueberwindung der Cohäsionskräfte des sich lösenden oder in Fluss gerathenden Körpers betrachtet werden kann, so treten andererseits bei Fällungen und Erstarrungen diese Kräfte wieder zum Vorschein. Immer äußern diese einen bedeutenden Einfluss auf die Verwandtschaftskräfte und mitunter gehen sie so in einander über, dass es schwer hält, zu sagen, ob beide in letzter Instanz verschieden seyen oder nicht. P.

Cohobation (*Cohobatio*), die mehrmalige Destillation einer Flüssigkeit über eine Substanz, um erstere desto vollständiger mit den in letzterer enthaltenen flüchtigen Stoffen zu beladen. Namentlich Wasser, die mehrmals über frische Portionen einer vegetabilischen Substanz abgezogen worden, nennt man *cohobirte*. Die älteren Chemiker bedienten sich zum Cohobiren der Gefäße, die im Artikel *Circulation* beschrieben worden. P.

Colchicin, *Colchicine*. — Von Pelletier und Caventou zuerst beobachtete, aber für Veratrin gehaltene organische Salzbase, deren Eigenthümlichkeit später von Geiger und Hesse nachgewiesen wurde. Sie ist in allen Theilen der Zeitlose (*Colchicum autumnale*) und wahrscheinlich auch in anderen *Colchicum*-Arten enthalten.

Zusammensetzung und Formel: unbekannt.

Man erhält das Colchicin am besten nach der von Geiger gegebenen Vorschrift aus den zerstoßenen Samen. Sie werden mit schwefelsäurehaltigem Alkohol in der Wärme ausgezogen, die saure Flüssigkeit mit Kalkhydrat übersättigt, der überschüssige Kalk aus dem Filtrat mit sehr wenig Schwefelsäure entfernt und der Alkohol abdestillirt. Die concentrirte wässrige Flüssigkeit versetzt man mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali, presst den Niederschlag zwischen vielfach gelegten Filtrirpapier und behandelt ihn, nach dem Trocknen, mit absolutem Al

kohol, entfärbt den Auszug mittelst thierischer Kohle und verdampft das Filtrat in sehr gelinder Wärme. Ist das Colchicin noch nicht farblos, so wird es wiederholt in absolutem Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle entfärbt, oder man bindet es an verdünnte Schwefelsäure, fällt es aus dieser Verbindung mit überschüssigem Kalkhydrat und zieht es aus dem Niederschlag mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers löst man den Rückstand in Weingeist, entfärbt nochmals mit Blutkohle und verdampft das mit etwas Wasser versetzte Filtrat in gelinder Wärme. — Auf ganz ähnliche Art gewinnt man das Colchicin aus den Blumen und der im Juli gesammelten frischen Wurzel.

Das Colchicin krystallisirt aus der mit Wasser versetzten weingeistigen Auflösung in farblosen Prismen und Nadeln. Beim Verdampfen der alkoholischen oder ätherischen Auflösung bleibt es als durchsichtige, firnissartige Masse zurück. Es schmeckt anhaltend bitter und scharf, nicht brennend wie Veratrin, ist geruchlos, nicht Niesen erregend wie letztere Base. Es reagirt nur sehr schwach alkalisch, röthet jedoch Rhabarbarin und bläut geröthetes Lackmuspapier; es ist luftbeständig, schmilzt leicht in gelinder Wärme und verbrennt in stärkerer Hitze mit heller Flamme. In Wasser ist das Colchicin ziemlich leicht löslich, wodurch es sich leicht von Veratrin unterscheidet; die verdünnte Auflösung wird durch Jodtinctur kermesbraun gefärbt; Platinchlorid giebt damit einen gelben, Gallustinctur einen weissen, flockigen Niederschlag. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt das Colchicin dunkel violett oder blau; die Farbe geht schnell in Olivengrün und Gelb über; concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun, nicht violett, wodurch es sich ebenfalls vom Veratrin unterscheidet.

Das Colchicin wird von Säuren vollständig neutralisirt und bildet damit äußerst bitter, dann kratzend schmeckende Salze, wovon einige, wie das schwefelsaure Colchicin, krystallisirbar und luftbeständig sind. Sie sind sehr leicht auflöslich in Wasser und Weingeist; die wässrige Auflösung verhält sich gegen Jod und Gallustinctur wie das reine Colchicin; aus concentrirten Auflösungen wird das Colchicin durch ätzende Alkalien gefällt, aus verdünnten nicht.

Das Colchicin wirkt, wie auch seine Salze, giftig und bringt schon in geringen Dosen heftiges Erbrechen und Purgiren hervor;  $\frac{1}{15}$  Gran tödtete eine junge Katze binnen 12 Stunden. Das Colchicin verdient, seiner Wirksamkeit gegen gewisse Gichtkrankheiten wegen, die Aufmerksamkeit der Aerzte in hohem Grade. (*Ann. d. Pharm. Bd. 7, S. 274* und *Geiger's Pharm. V. Aufl. I. S. 1217.*)

Wl.

Colcothar s. Caput Mortuum T. II. S. 78.

Coliren — Durchseihen, eine Operation, welche die Entfernung gröberer Theile aus Flüssigkeiten bezweckt und die besonders häufig bei pharmaceutischen Arbeiten, bei Decocten u. s. w. Anwendung findet. Zu diesem Ende wird das Colirtuch, ein Stück Zeug (Leinwand, Flanell) über die Oeffnung eines Gefäßes oder über ein Sieb gebreitet oder auf einen viereckigen Rahmen (Tenakel) gespannt und die Flüssigkeit aufgegossen, deren gröbere Theile zurückbleiben. Das Durchgelaufene ist anfangs trüb, später häufig vollkommen klar, indem die Poren des Zeuges sich theilweis verstopfen. Der Rückstand wird mit etwas Wasser abgespült oder ausgepresst, was gewöhnlich mit den Händen, bei größeren Mengen mittelst der Presse geschieht. Man hat für die medicinischen De-

cocte sogenannte Decoctpressen erfunden, die jedoch die einfache Operation des Colirens zu umständlich machen. In Beziehung auf die Wahl der Zeuge zum Coliren bemerke man: dass schleimige Flüssigkeiten leichter durch Flanell laufen, dass ätzende Flüssigkeiten (Lösungen von Kali und Schwefelkalium) die Wolle schnell auflösen und daher durch starke Leinwand colirt werden müssen. Geschmolzene Fette und Harze colirt man durch Werg, welches man locker auf einen erhitzten eisernen Seihlöfel gebreitet hat. (Vergl. Filtriren.) S.

Colla piscium s. Hausenblase.

Collector der Elektrizität ist der Namen einer Modification des Condensators, welche von Cavallo angegeben worden ist, die sich übrigens vor dem gewöhnlichen Condensator (s. d. Art.) weder durch höhere Empfindlichkeit, noch durch grössere Bequemlichkeit beim Gebrauche auszeichnet. Wir glauben daher die nähere Beschreibung des Collectors, welche höchstens ein historisches Interesse haben könnte, hier übergehen zu dürfen. B.

Colletiin. — In der *Colletia spinosa* enthaltener Bitterstoff. Krystallinisch, in kaltem Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol leichtlöslich (Reufs, in *Buchn. Repert. Bd. LII. p. 72*). Wl.

Collyrit s. Kollyrit.

Colocynthin, Coloquinthenbitter. — In dem Mark der Coloquinthen (*Cucumis Colocynthis*) enthaltener Bitterstoff. — Zur Darstellung des Colocynthins wird das von den Kernen befreite Mark mit kaltem Wasser ausgezogen; aus dem verdampften Auszug scheidet sich das Colocynthin in ölartigen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen ab (Vauquelin) — oder man zieht das wässrige Extract mit Alkohol aus, verdampft das Filtrat und behandelt den Rückstand mit wenig Wasser, wo Colocynthin zurückbleibt (Braconnot). — Herberger erschöpft das wässrige Extract mit Alkohol, verdampft den Auszug, löst den Rückstand in viel warmem, aber nicht siedendem Wasser auf und fällt das Filtrat mit Bleizucker, wo das Colocynthin in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Beim Verdampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit bis zum Syrup und Vermischen mit Ammoniak fällt das Colocynthin in gelben Flocken nieder, die durch Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Verdampfen zur Trockne reiner erhalten werden. — Das Colocynthin ist eine braun- oder blassgelbe, durchscheinende, spröde Masse, von muschligem Bruch; es schmeckt äußerst bitter, wirkt drastisch purgirend, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Chlor fällt die wässrige Lösung, Säuren und zerfließliche Salze bringen einen schmierigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung des Colocynthins wird ferner durch schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd gefällt, nicht aber durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd; ätzende Alkalien geben ebenfalls keinen Niederschlag damit. (*Journ. d. Phys. 34. 337. Geiger's Magaz. 9. 62.*) Wl.

Colophen, Colophilen s. Camphen.

Colopholsäure. (Gammaharz des Colophons. Berz.) Wenn man Pininsäure der trockenen Destillation unterwirft, bis ein Drittel übergegangen ist, so hat sich das Uebergegangene in eine neue Säure verwandelt, in Colopholsäure. Sie unterscheidet sich von der Pininsäure durch

ihre braune Farbe, größere Affinität zu den Salzbasen und durch ihre schwere Löslichkeit in Alkohol von 67 Proc. Ihre Salze gleichen denen der Pininsäure. Das gewöhnliche Colophon enthält verschiedene Mengen dieser Säure, verschieden nach der Temperatur bei der es umgeschmolzen und wodurch die Colopholsäure darin erzeugt wurde. S.

Colophon. (Colophonium; Geigenharz; Colophane; Camphenoxyd).

Zusammensetzung:  $C_{16}H_{16}O$ .

Analysen von Planchet und Sell.

			Berechnet.
Kohlenstoff	.. 80,04 ..	79,27 ..	79,28
Wasserstoff	.. 10,01 ..	10,15 ..	10,34
Sauerstoff	.. 9,95 ..	10,58 ..	10,37
	100,00 ..	100,00 ..	100,00

Wenn die verschiedenen Sorten des Terpentins zur Gewinnung des Terpentinsöls mit Wasser destillirt werden, so hinterlassen sie als harzigen Rückstand das Colophon. War der Rückstand noch nicht völlig von Terpentinsöl befreit, so ist er nicht klar, erweicht leichter, und wird gekochter Terpentin genannt. In offenen Kesseln, bis zur Entfernung alles Oeles nochmals geschmolzen, erhält er die Eigenschaften des Colophons. Wird der gekochte Terpentin noch heiß mit 15 Proc. Wasser zusammengerührt, so bildet er eine undurchsichtige, schmutziggelbe Masse, die unter dem Namen gelbes Fichtenharz vorkommt. Ein ähnliches Product wird durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Colophon mit 1 Thl. weißem Fichtenharz unter Einmischung von Wasser bereitet, von welchem letztem es 4 bis 6 Proc. enthält.

Das Colophon ist entweder hellbräunlich, im reinsten Zustande blassgelblich, durchsichtig (*Colophonium album*) oder dunkelbraun (*Colophonium commune*) darscheinend, in der Kälte spröde, von muschligem Bruch und leicht in ein gelbliches Pulver zu verwandeln. Es ist fast geruch- und geschmacklos. Sein spec. Gew. ist 1,07 bis 1,08.

Das Colophon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, in Fetten und flüchtigen Oelen. Von Steinöl wird es in zwei Harze zerlegt, von welchen das eine in Steinöl unlöslich ist (s. unten). Von Salpetersäure wird das Colophon unter Entwicklung von salpetriger Säure aufgelöst. Mit ätzenden Alkalien bildet es Harzseifen, die jedoch aus ihren wässrigen Lösungen durch Kochsalz nicht abgeschieden werden und keinen Seifenleim geben. Zur Darstellung einer solchen Verbindung wird Colophon in einem eisernen Gefäße geschmolzen und nach und nach starke Kalilauge in kleinen Antheilen hinzugefügt, wo sich beide unter heftiger Entwicklung von Wasserdampf zu einer harten, brüchigen, aufgeblähten Masse vereinigen, die beim gehörigen Verhältniss von Kali in Wasser und in erhitztem Leinöl vollständig löslich ist. Die wässrige Lösung ist ohne alkalische Reaction und schmeckt bitter.

In der Wärme erweicht das Colophon bei 69°, backt zusammen und schmilzt bei 135°. Bei stärkerm Erhitzen färbt es sich dunkler, indem ein Theil desselben in eine braungefärbte Säure (s. Colopholsäure) übergeht. Rasch destillirt, giebt das Colophon, neben etwas saurem Wasser und kohligem Rückstand, flüchtiges Oel, welches nach Deville aus Colophen, wahrscheinlich mit beigemengtem Tereben, besteht und durch einen Gehalt von unverändertem Colophon gelb gefärbt ist.

(Vergl. Camphen.) Wird Colophon über eine Legirung von Kalium mit Antimon destillirt, so liefert es, unter Entwicklung von Wasserstoff, Colophen und einen kohlereichern Körper. Der bei der Destillation des Colophons bleibende Rückstand von Kohle beträgt nur  $\frac{3}{4}$  Proc. In der Glühhitze zersetzt, liefert es eine große Menge ziemlich reinen Leuchtgases.

Die Anwendung des Colophons ist sehr mannigfaltig. Es dient zum Bestreichen des Violinbogens, um dessen Weggleiten über die Saiten zu verhindern, ferner zu Kitten, Firniss, zum Löthen, Kalfatern, in der Böttcherei, Feuerwerkerei und in der Pharmacie zu Pflastern und Salben. Die oben erwähnte Auflösung des Colophons in Kali gebraucht man in der Papierfabrikation anstatt Leim. Eine gewisse Portion der Colophonseife dem Buchdruckerfirniss zugesetzt, giebt ihm die Eigenschaft, weniger durchzuschlagen und mit schwacher Lauge sich leicht von den gebrauchten Lettern abwaschen zu lassen. Außerdem findet das Colophon eine bedeutende Anwendung zur Leuchtgasfabrikation.

Nach der Untersuchung von Unverdorben besteht das Colophon zum größten Theil aus einem Gemenge von zwei Harzen, welche die Eigenschaft von Säuren besitzen und von ihm Sylvinsäure und Pininsäure genannt wurden. Berzelius nennt die erstere Betaharz und die letztere Alphaharz des Colophons. Beide Säuren sind isomer und ihre Zusammensetzung entspricht nach den Analysen von H. Rose, Blanchet und Sell, Trommsdorff jr. und J. L. der Formel  $C_{10}H_{15}O$ . Hieraus folgt, dass das Colophon selbst das Verhalten einer Säure zeigt und eine gleiche oder doch höchst ähnliche Zusammensetzung hat. Außerdem enthält das Colophon, je nach der Temperatur bei der es geschmolzen wurde, eine veränderliche Menge von braunem Gammaharz (Colopholsäure), das beim Erhitzen aus der Pininsäure entsteht. Der beim Behandeln des Colophons mit Steinöl ungelöst bleibende Theil ist wahrscheinlich identisch mit dem in Steinöl unlöslichen Harz, das aus der Pininsäure entsteht, wenn die alkoholische Lösung derselben längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt bleibt.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Colophons mit der des Terpentins (= $2 C_{10}H_{16}$ ), so erscheint es am einfachsten, dasselbe als ein Oxyd des letztern zu betrachten, entstanden durch Hinzutreten von Sauerstoff zu den Bestandtheilen des Terpentins. In der That verharzt sich das Terpentinöl an der Luft unter Sauerstoffaufnahme. Die Formel des Colophons wäre alsdann  $C_{10}H_{16}O$  und da das Terpentinöl ein Kohlenwasserstoff aus der Gruppe des Camphens ist, so könnte das Colophon Camphenoxyd genannt werden.

Die oben angeführten Zahlen zeigen jedoch, dass die Analyse des Colophons, gegen die Regel, weniger Wasserstoff gab, als die Formel  $C_{10}H_{16}O$  verlangt. Seine Zusammensetzung ist daher wahrscheinlich eine andere und der Uebergang des Terpentins in Colophon kann auf die Weise geschehen, dass 2 At. Wasserstoff des letztern mit Sauerstoff verbunden ausgeschieden werden und zum Rest noch 1 At. Sauerstoff hinzutritt,  $C_{10}H_{16} + O_2 = H_2O, C_{10}H_{14}O$ , in welchem Fall das letztere der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung des Colophons wäre, oder wenn man das von Rose gefundene Atomgewicht des Colophons der Berechnung seiner Formel zu Grund legt,  $C_{40}H_{56}O_4$ . Mit der Analyse stimmt sehr genau die Formel  $C_{40}H_{60}O_4$ . Nach der letztern würden aus 2 At. Terpentinöl,  $2 C_{20}H_{32} = C_{40}H_{64}$  hinwegge-

nommen 4 At. Wasserstoff, diese wären ersetzt durch 2 At. Sauerstoff,  $C_{40}H_{60}O_2$  und dieses neu entstandene Oxyd hätte sich mit zwei weiteren Atomen Sauerstoff zu Pinin- und Silvinsäure vereinigt. Wirklich scheint in dem Terpentinöl ein Theil des Wasserstoffs weniger innig verbunden zu seyn, da das mit so schwacher Verwandtschaft begabte Jod mit Leichtigkeit dem Terpentinöl einen Theil Wasserstoff entzieht. Diese Voraussetzung würde durch die Formel  $C_{20}H_{30} + H_2$  für die Constitution des Terpentinöls versinnlicht. (Vergl. Harze, Bildung derselben und Geig. Pharm. V. Aufl. S. 1069.)

Colophonit nennt man gewisse braune Abänderungen des Grannats.

Colophonsäure s. Colophon, Pinin und Silvinsäure.

Coloquinthenbitter s. Colocynthin.

Colostrum heißt diejenige Milch der Säugethiere und Frauen, welche in den ersten Tagen nach erfolgter Niederkunft, vor Eintritt des sogenannten Milchfiebers, abgesondert wird. Das Colostrum unterscheidet sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften einigermaßen von der später abgesonderten eigentlichen Milch. Es ist weißgelb von Farbe, dicklich, schmeckt sehr süß und zeigt unter dem Mikroskope, außer den Fetttropfen der gewöhnlichen Milch, größere granulöse Körper, welche in Aether löslich sind, von Alkalien nicht aufgelöst werden und wahrscheinlich aus einer Anhäufung von Fettkügelchen (in eigene Zellen eingeschlossen?) bestehen. Man hat sie *Corps granuleux* genannt.

Die wesentlichen chemischen Bestandtheile des Colostrums sind ganz die der eigentlichen Milch, nämlich Casein, Butterfett, Milchzucker und Wasser, aber die Menge der ersteren im Verhältniß zum Wasser ist bedeutend größer als in dieser, wie aus einer vergleichenden Analyse von Fr. Simon hervorgeht. Während die Milch einer Frau im Mittel enthielt: Wasser 887,6 — feste Bestandtheile 112,4 — bestand das Colostrum aus Wasser 828,0 — festen Bestandtheilen 172,0. Dieser feste Rückstand enthielt:

Von gewöhnlicher Milch	Von Colostrum
Fett . . . 25,3	50,0
Käse . . . 34,3	40,0
Milchzucker 48,2	70,0

Das Colostrum hat auf den Säugling eine abführende Wirkung. *VL*

Columbin, Columbobitter, ein eigenthümlicher von Wittstock in der Columbowurzel entdeckter, krystallisirbarer Körper.

Zusammensetzung: Kohlenstoff 66,36, Wasserstoff 6,17, Sauerstoff 27,47 (J. L.) Formel?

Die Wurzel wird mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. ausgezogen, vom Auszug  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit einige Tage lang ruhig hingestellt, worauf unreines Columbin in gelbbraunlichen Krystallen sich aussondert. Sie werden mit etwas Wasser abgewaschen, dann in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit etwas thierischer Kohle gekocht und filtrirt; nach dem Verdunsten krystallisirt daraus das reine Columbin. Die von den rohen Krystallen abgegossene Flüssigkeit behält noch einen Antheil Columbin aufgelöst; sie wird mit

Zusatz von thierischer Kohle oder von Glaspulver zur Trockne verdunstet, der Rückstand zerrieben und mit Aether ausgezogen. Den Aetherauszug lässt man verdunsten und behandelt den aus Columbin mit Wachs und Fett bestehenden Rückstand mit siedender Essigsäure, diese zieht reines Columbin aus, welches beim Verdunsten der Lösung krystallisirt. Man erhält gegen 0,8 Proc. vom Gewichte der Wurzel reines Columbin.

Farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle von muschligem Bruch, die nach G. Rose geschoben 4seitige verticale Prismen sind, an den Enden begrenzt durch ein horizontales Prisma, welches mit den längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des verticalen Prismas parallel geht. Sie sind ohne Geruch, von intensiv bitterm Geschmack, nicht flüchtig, in der Wärme schmelzbar wie Wachs, bei stärkerm Erhitzen sich verkohlend. Bei mittlerer Temperatur sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, aber denselben dennoch einen stark bitterm Geschmack mittheilend. Siedender Alkohol von 0,835 spec. Gewicht löst  $\frac{1}{40}$  bis  $\frac{1}{30}$  davon auf; in ähnlichem Verhältniss werden sie von Essigsäure von 1,04 aufgelöst. Von Salpetersäure von 1,25 werden sie in der Wärme unter Entwicklung geringer rother Dämpfe aufgelöst und durch Wasser daraus theilweise wieder niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure übt nur schwache Wirkung aus; concentrirte Schwefelsäure löst sie zu einer im Anfange gelben, dann dunkelrothen Flüssigkeit, die durch Zusatz von Wasser rothfarben niedergeschlagen wird. Auch in kaustischen Alkalien löst sich das Columbin, und wird von Säuren wieder niedergeschlagen. Es hat weder saure noch basische Eigenschaften und seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt. (*Poggend. Ann.* XIX. S. 298.) Es scheint auf den thierischen Organismus heftig zu wirken; ein Gran eines mit Aether bereiteten, und durch Wasser von Fett und Wachs befreiten trocknen Extracts der Columbowurzel, einem Kaninchen in eine Wunde gebracht, bewirkte den Tod desselben (Buchner). Schn.

Columbit syn. mit Tantalit.

Columbium So hatte Hatchet das neue Metall genannt, welches er im Jahre 1801 in dem Columbit, dem nordamerikanischen Tantalit, im oxydirten Zustande gefunden hatte, und von dem Wollaston später bewies, dass es mit dem von Ekeberg kurz zuvor entdeckten Tantal identisch sey (s. Tantal). H.

Columbobitter s. Columbin.

Compressibilität s. Elasticität.

Comptonit syn. mit Thomsonit.

Concentriren heißt das Entfernen des Lösungsmittels aus einer Auflösung. Diese wird dadurch concentrirt oder stärker gemacht. Die gewöhnlichsten Lösungsmittel sind Wasser, Alkohol, Aether, worin Säuren, Basen, Salze, organische Stoffe aufgelöst seyn können. Man concentrirt entweder durch Abdampfen (s. d.) oder durch Destillation (s. d.). Letztere wird angewendet, wenn das Lösungsmittel werthvoll ist, so dass sich eine Wiedergewinnung desselben lohnt, oder wenn der gelöste Körper der flüchtigere ist, was bei mit Wasser verdünnten geistigen Flüssigkeiten und bei den destillirten Wassern der Fall ist, die ätherisches Oel enthalten. Manche Auflösungen können concentrirt werden,

indem man einen Theil des Lösungsmittels durch chemische Verwandtschaft entzieht, z. B. Wasser mittelst Kochsalz oder Chlorcalcium, oder indem man eine Salzlösung mit einer Schicht von Alkohol übergießt, in welchem das Salz unlöslich ist. Der letztere Weg wird öfter mit Vortheil eingeschlagen, wenn eine zu krystallisirende Salzlösung ohne Zersetzung nicht weiter verdampft werden kann. Ein anderes Concentrationsmittel wässriger Lösungen ist die Kälte, welche das Wasser in der Form von Eis entfernt und deren Anwendung besonders vortheilhaft bei Wein und Essig ist.

S.

**Concretionen, thierische.** Unter dieser Bezeichnung begreift man alle einer bestimmten organischen Structur entbehrende Ablagerungen, welche sich im thierischen und menschlichen Körper bilden. Fast immer sind sie krankhafter Natur, nur wenige, wie der Hirnsand, die Krystalle im Gehörorgan der meisten Thiere, die Krystalle an der Wirbelsäule der Frösche, scheinen auch gesunden Thieren wesentlich zu seyn.

Alle thierischen Concretionen lassen sich am zweckmäßigsten in solche eintheilen, welche

- 1) sich in den thierischen Absonderungsflüssigkeiten bilden, und
- 2) in solche, die in Folge krankhafter Vorgänge im Innern von Organen entstehen.

Die ersteren sind die häufigsten und in chemischer Hinsicht am interessantesten; hierher gehören die Harn-, Gallen-, Speichel-, Darmsteine u. a. Diese bilden sich immer auf rein chemischem Wege durch Anhäufung der aus den verschiedenen Flüssigkeiten, in denen sie vorkommen, niederfallenden Sedimente. Die Bildung solcher Concretionen kann durch verschiedene Bedingungen veranlasst seyn; wir kennen bis jetzt folgende:

1) Die meisten Flüssigkeiten des Körpers, namentlich die zur Ausleerung bestimmten, enthalten Stoffe in Auflösung, die nur sehr locker gebunden sind und außer dem Körper sehr bald, aber auch in demselben nach einiger Zeit von selbst als Niederschläge aus der Flüssigkeit herausfallen. Ist nun eine Flüssigkeit in Folge krankhafter Einflüsse reicher als gewöhnlich an solchen Stoffen, oder wird sie bei ganz normaler Zusammensetzung länger als gewöhnlich im Körper zurückgehalten, so scheiden sich diese Stoffe ganz oder zum Theil in festem Zustande aus und bilden bei mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges Concretionen. So entstehen z. B. die aus Harnsäure bestehenden Blasensteine, die der Hauptmasse nach aus Cholesterin bestehenden Gallensteine.

2) Die Menge gewisser Bestandtheile einer thierischen Flüssigkeit ist nicht größer als gewöhnlich, aber die letztere erleidet eine solche chemische Veränderung, dass die Bedingungen, wodurch gewisse Stoffe in ihr aufgelöst erhalten werden, wegfallen und diese sich nach chemischen Gesetzen ausscheiden, niederschlagen müssen. Dies geschieht z. B. bei der Bildung der Harnsteine aus phosphorsaurem Kalk, der im normalen Urin durch freie Säure aufgelöst ist. Wird der Urin aus irgend einem Grunde, wie durch den Genuss pflanzensaurer Alkalien, durch beigemischten Eiter u. s. f. alkalisch, so kann sich der phosphorsaure Kalk nicht länger aufgelöst erhalten und wird niedergeschlagen. Ebenso findet sich in allen thierischen Flüssigkeiten phosphorsaure Magnesia. Diese ist für sich

in der wässrigen Flüssigkeit auflöslich, sobald aber durch irgend eine Veranlassung freies Ammoniak hinzukommt, ist sie nicht mehr löslich und es entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

3) Es treten in den mehrerwähnten Flüssigkeiten ungewöhnliche Bestandtheile auf, die sich sogleich nach ihrer Absonderung aus ihnen niederschlagen, da sie für sich in ihnen vollkommen unlöslich sind, und sich zusammenhäufend, Concretionen bilden. So entstehen Harnsteine aus oxalsaurem Kalk, aus Blasenoxyd, aus harniger Säure.

Zu diesen rein chemischen Ursachen müssen gewöhnlich noch mechanische hinzukommen, wenn Concretionen entstehen sollen. Denn sehr häufig enthalten die Excretionsflüssigkeiten sogleich nach der Entleerung Niederschläge, z. B. der frischgelassene Urin kleine Quantitäten von harnsaurem Ammoniak, Harnsäure, oxalsaurem oder phosphorsaurem Kalk, welche durch einen der eben angeführten Gründe veranlasst sind, ohne dass sich gerade Concretionen bilden. Der ausfließende Urin reißt diese in ihm suspendirten oder auch schon zu Boden gefallenen Theilchen mit sich fort und sie werden so mit ausgeleert. Sind aber die natürlichen Behälter dieser Flüssigkeiten, z. B. die Urinblase, sehr mit Schleim erfüllt, so bleiben diese Niederschläge in demselben hängen, werden nun nicht mehr ausgeleert und bilden, sich anhäufend und durch Schleim verbunden, Concretionen. Daher veranlassen fremde, in solche Höhlen eingedrungene Körper doppelt leicht die Erzeugung von Concretionen; sie bewirken durch ihren Reiz eine vermehrte Schleimabsonderung und machen das Secret (durch Absonderung von Eiter oder Blutserum) alkalisch. Aus diesen Gründen bilden sich um fremde Körper in der Blase oder im Darmkanal fast immer Concretionen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Die thierischen Concretionen der ersten Art sind folgende:

I. Harnsteine. Man versteht darunter alle Concretionen, welche sich aus dem Urin niederschlagen, sie mögen sich nun in den Nieren, den Harnleitern oder der Harnblase vorfinden. Sind diese Harnsteine in größerer Menge vorhanden und so klein, dass sie mit dem Urin ausgeleert werden, so nennt man sie Harngries. Von der Entstehung der Harnsteine im Allgemeinen gilt alles oben Gesagte.

Die menschlichen Harnsteine haben eine sehr verschiedene chemische Zusammensetzung je nach der Ursache, welche ihre Entstehung veranlasst. Bald enthalten sie nur einen Bestandtheil, bald sind sie ein Gemenge von mehren Stoffen. Man hat sie darnach in mehre Arten gebracht; diese sind bei den menschlichen Harnsteinen folgende:

1) Steine aus Harnsäure, von allen Arten die häufigsten, sind gewöhnlich rothbräunlich oder gelblich von Farbe, seltner weißlich; ihre Oberfläche ist bald glatt, bald mit kleinen abgerundeten Höckern besetzt, ihre Größe sehr verschieden. Auf ihrem Bruche sind sie bald krystallinisch blättrig, bald erdig; gewöhnlich sind sie deutlich geschichtet, aus concentrischen Lagen zusammengesetzt. Sie sind ziemlich hart, so dass sie sich eben noch mit dem Messer schaben lassen. Sehr selten, ja fast nie, bestehen sie aus reiner Harnsäure, fast immer ist dieser Farbstoff des Urins beigemischt, daher die gelbe oder braunrothe Farbe; außerdem enthalten sie immer vertrockneten Schleim, der das Bindemittel der Harnsäure bildet und gewöhnlich noch geringe Mengen von harnsauren Alkalien und harnsaurem Kalk, bisweilen auch oxalsauren

Kalk, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Diese Steine haben alle chemischen Eigenschaften der Harnsäure: sie sind unlöslich in Wasser (nur die beigemengten harnsauren Alkalien werden durch anhaltendes Kochen mit Wasser aus ihnen ausgezogen), in Kalilauge sind sie löslich und durch Sättigung mit Salzsäure wird die Harnsäure aus dieser Auflösung gefällt. In kohlensaurem Kali lösen sie sich ohne Entwicklung von Ammoniak (wenn sie frei sind von harnsaurem Ammoniak und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia). Am leichtesten erkennt man sie an ihrem Verhalten zur Salpetersäure. In dieser lösen sie sich leicht unter Aufbrausen; lässt man die Auflösung bei gelinder Wärme eintrocknen und setzt dann Ammoniak hinzu, so erhält man die bekannte für Harnsäure charakteristische Purpurfarbe. Vor dem Löthrohr verbrennen diese Steine unter Entwicklung eines empyreumatischen Geruches, gewöhnlich mit Hinterlassung eines Rückstandes von fixen Alkalien und Kalk. Die Steine aus Harnsäure entstehen immer auf die oben unter 1) angegebene Weise durch ein Uebermaß von Harnsäure im Urin, welche sich schon in den Nieren oder der Blase abscheidet und durch Schleim zu einer Concretion verbunden wird.

2) Steine aus harnsaurem Ammoniak, in reinem Zustande sehr selten, fast nur bei Kindern vorkommend, sind weißgrau, gelb, orange oder bräunlich gefärbt, haben gewöhnlich eine glatte, seltener eine warzige Oberfläche, bestehen aus concentrischen, leicht trennbaren Schichten und zeigen einen erdigen Bruch. Sie bestehen selten aus reinem harnsaurem Ammoniak, gewöhnlich enthalten sie noch reine Harnsäure und zwischen ihren einzelnen Schichten auch phosphorsaure Salze. Bei der Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zeigen diese Steine die charakteristische Reaction der Harnsäure; man unterscheidet sie aber von dieser durch folgende Kennzeichen; a) das harnsaure Ammoniak ist in kochendem Wasser löslich, die Harnsäure nicht oder nur in sehr geringer Menge. b) Das harnsaure Ammoniak entwickelt mit kohlensaurem Kali Ammoniak. Diese Reaction ist aber insofern trügerisch, als die Ammoniakentwicklung auch von eingemengter phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia herrühren kann. Vor dem Löthrohr verbrennen diese Steine unter starkem Knistern, mit Hinterlassung der feuerbeständigen Beimengungen. Die Entstehung der Steine aus harnsaurem Ammoniak erfolgt ganz aus denselben Gründen und nach denselben Gesetzen, wie die Bildung der Steine aus Harnsäure.

3) Steine aus oxalsaurem Kalk kommen ziemlich häufig vor. Sie sind entweder ziemlich groß, höckerig, warzig, von rauher Oberfläche und dann gewöhnlich dunkel, bräunlich gefärbt, — man nennt sie von ihrer Form Maulbeersteine, — oder sie sind kleiner, glatt und blass gefärbt — Hasensamensteine. Immer sind sie hart, von unvollkommen blättrigem Gefüge. Selten bestehen diese Steine aus reinem oxalsaurem Kalk, häufig enthalten sie außerdem noch geringe Mengen Harnsäure, phosphorsauren Kalk und fast immer thierische Materie. Man erkennt sie neben ihren physikalischen Eigenschaften am besten an ihrem Verhalten vor dem Löthrohr; sie werden durch anhaltendes Glühen weiß und zum Theil in kaustischen Kalk verwandelt, löschen sich als solcher mit Wasser und zeigen eine alkalische Reaction; dies Zeichen ist aber deshalb nicht ganz sicher, weil auch kohlensaurer Kalk als Bestandtheil mancher Harnsteine vorkommt, die dann auf die erwähnte Weise behandelt, dasselbe Verhalten zeigen. In Wasser und

kaustischem Kali sind die Steine aus oxalsaurem Kalk unlöslich, in Salzsäure lösen sie sich beim Kochen auf, beim Erkalten fällt aber der oxalsaure Kalk als krystallinisches Pulver nieder. Von kohlensaurem Kali werden sie zersetzt in unlöslichen kohlensauren Kalk und auflösliches oxalsaures Kali. Von der Entstehung dieser Steine weiß man nur soviel, dass sie sich bisweilen nach dem Genuss von oxalsäurehaltigen Speisen bilden. Nach dem Genuss von Sauerampfer z. B. enthält der Urin immer mikroskopische Krystalle von oxalsaurem Kalk. Wahrscheinlich kann sich aber Oxalsäure in Folge von Krankheit auch im Körper bilden.

4) Steine aus phosphorsaurem Kalk. Steine aus neutralem phosphorsaurem Kalk sind sehr selten, nur Wollaston hat welche beschrieben. Sie haben eine hellbraune, glatte Oberfläche, erscheinen im Innern elfenbein- oder kreideähnlich und bestehen aus regelmäßigen, leicht von einander zu trennenden concentrischen Schichten. Jede Schichte hat einen streifigen, faserigen Querbruch. Diese Steine enthalten immer thierische Materie (Schleim), schwärzen sich daher vor dem Löthrohr, brennen sich aber zuletzt weiß und schmelzen. In Salpetersäure und Salzsäure sind sie sehr leicht löslich.

Steine aus reiner basisch phosphorsaurer Kalkerde finden sich sehr selten, dagegen kommt dieses Salz sehr häufig mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia verbunden als Bestandtheil von Harnsteinen vor; von diesen wird später die Rede seyn.

5) Steine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia sind nicht selten; sie haben eine weißse Farbe, sind nicht geschichtet, sondern erdig, kreideartig, ihre Oberfläche gewöhnlich rauh, bisweilen mit kleinen Krystallen besetzt. Auch im Innern zeigen sie bisweilen eine krystallinische Structur und sind dann härter, halbdurchscheinend. Diese Steine bestehen sehr selten aus reiner phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, fast immer ist diese mit phosphorsaurem Kalk und anderen Salzen vermischt. Diese Art der Steine löst sich sehr leicht in Säuren; selbst in Essigsäure, durch Ammoniak wird aus dieser Auflösung die phosphorsäure Ammoniak-Magnesia wieder gefällt. Mit kaustischem Kali behandelt entwickeln sie Ammoniak. Vor dem Löthrohr schwärzen sie sich von der beigemengten thierischen Materie unter Ammoniakentwicklung und schmelzen allmählig, doch schwierig. Wird der geglühte Rückstand mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und mit dem Löthrohr behandelt, so nimmt er eine blassrothe Farbe an, die bekannte Reaction der Magnesia. Die Entstehung dieser Steine ist sehr leicht zu erklären. Sobald sich im Harn aus irgend einem Grunde freies Ammoniak entwickelt, wird durch dasselbe die aufgelöste phosphorsäure Magnesia als phosphorsäure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen und bildet unter günstigen Bedingungen allmählig Concretionen.

6) Steine aus einem Gemenge von (basisch) phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehend sind sehr häufig, namentlich bestehen alle Steine, welche sich um einen fremdartigen Kern bilden, daraus. Sie erreichen eine bedeutende Größe, sind weiß, bald nicht geschichtet, dann sehr weich, erdig, kreideähnlich oder ganz porös, bald geschichtet, dann nicht pulverig, sondern ziemlich fest und schalig. Bisweilen finden sich in ihrem Innern Höhlungen, in denen man Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia antrifft. Das Verhältniss der beiden Gemengtheile ist ein sehr verschiedenes, bald herrscht die Ammoniak-Magnesia vor, dann

sind diese Steine vor dem Löthrohr leicht schmelzbar, bald sind die Kalksalze überwiegend, sie sind dann sehr schwer oder gar nicht schmelzbar. Von dieser Eigenschaft, in der Regel vor dem Löthrohre leicht zu schmelzen, hat man diese Steine auch schmelzbare Harnsteine genannt. Die Steine dieser Art entwickeln beim Glühen sowohl als bei der Behandlung mit Kalilauge Ammoniak. Sie lösen sich in Säuren vollständig; sehr verdünnte Essigsäure zieht nur die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus und lässt den größten Theil des Kalksalzes ungelöst zurück. Wird die Auflösung dieser Steine in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nahe neutralisirt und dann mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, so wird der größte Theil des Kalksalzes niedergeschlagen; wird nun kaustisches Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt, so fällt auch die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder. Außer den erwähnten phosphorsäuren Salzen enthalten diese Steine sehr häufig noch andere Materien: Harnsäure und harnsaure Salze, kohlen-sauren und oxalsauren Kalk u. dgl. Die Entstehung dieser Steine beruht ganz auf denselben Gründen, wie die der vorhergehenden Art, auf einem Freiwerden von Ammoniak, wodurch die phosphorsäuren Salze niedergeschlagen werden und unter günstigen Umständen Concretionen bilden.

7) Steine aus Cystin (Blasenoxyd, Wollaston's *Cystic Oxide*) sind sehr selten, bilden ziemlich feste krystallinische Massen von gelblicher oder grünlicher Farbe und glatter Oberfläche. Sie lassen sich ziemlich leicht zerreiben, ihre dünnen Bruchstücke sind an den Kanten durchscheinend, die Bruchfläche erscheint krystallinisch und zeigt Fettglanz. Diese Steine bestehen gewöhnlich aus reinem Cystin, nur bisweilen sind sie an ihrer Oberfläche mit phosphorsäuren Salzen überzogen. Man erkennt sie an folgenden Eigenschaften: Vor dem Löthrohr verbrennen sie ohne zu schmelzen mit lebhafter blaugrüner Flamme unter Entwicklung eines scharfen, sehr charakteristischen Geruches. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt liefern sie Schwefelsäure (das Cystin enthält über 25 Proc. Schwefel). In Wasser sind sie sehr wenig, in Alkohol gar nicht löslich. Sie lösen sich in allen starken Säuren, in Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Oxalsäure; von Essigsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure werden sie nicht gelöst. Sie sind auflöslich in kaustischem und kohlen-saurem Kali und Natron, in kaustischem Ammoniak. Aus der Auflösung in Alkalien wird das Cystin durch Säuren, aus der in letzteren durch Alkalien unverändert gefällt. Lässt man die Auflösungen in Ammoniak oder Salpetersäure langsam verdunsten, so erhält man Gruppen nadelförmiger Krystalle von Cystin (s. ferner Cystin). Die Bildung dieser eigenthümlichen Substanz im menschlichen und thierischen Körper, so wie die Entstehung der daraus zusammengesetzten Steine ist bis jetzt noch nicht erklärt.

8) Steine aus Xanthin (harnige Säure, Xanthic Oxyd) sind gleichfalls sehr selten. Ihre Oberfläche ist bald glatt und glänzend, bald erdig und von weißlicher Farbe. Sie sind ziemlich hart, zeigen auf dem Bruche eine bräunliche Fleischfarbe und bestehen aus concentrisch schaligen Lagen ohne krystallinisches Gefüge. Beim Reiben oder Schaben bekommen sie Wachsglanz. Diese Steine bestehen gewöhnlich aus reiner harniger Säure ohne fremdartige Beimengungen; sie verbrennen vor dem Löthrohr und sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Salpetersäure lösen sie sich beim Erwärmen ohne Gasentwicklung;

diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine citronengelbe Masse, die sich nicht in Wasser, wohl aber in kaustischem Kali mit tiefrothgelber Farbe auflöst und mit Ammoniak behandelt keine purpurrothe Farbe annimmt, wodurch sie sich von der Harnsäure unterscheidet. In Schwefelsäure sind diese Steine gleichfalls auflöslich, aber unlöslich in Salzsäure und Oxalsäure, ein Verhalten, das sie vom Cystin unterscheidet. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf (s. ferner Xanthin). Die Bildung dieser Substanz, die sich nur durch einen geringeren Sauerstoffgehalt von der Harnsäure unterscheidet, ist eben so wie die Entstehung der daraus gebildeten Steine noch räthselhaft.

9) Steine aus einer faserstoffähnlichen Materie (Proteinverbindung?) sind sehr selten, erst wenige Male beobachtet worden. Sie haben eine unebene, doch glatte, wenigstens nicht rauhe Oberfläche, eine weißliche oder gelbliche Farbe, sind von amorph faserigem Gefüge, etwas elastisch. Vor dem Löthrohr verbrennen sie schwer unter Entwicklung eines empyreomatischen Geruches. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich, in Essigsäure quellen sie auf, werden durchscheinend und lösen sich allmählig, wenigstens größtentheils auf. Diese Lösung wird durch Kaliumeisencyanid gefällt. In Kali sind sie gleichfalls löslich; Säuren bewirken in dieser Lösung einen Niederschlag. Marcet fand einen Stein dieser Art, der sich in Salpetersäure löste, ein Verhalten, wodurch er sich vom gewöhnlichen Faserstoff unterscheidet. Steine dieser Art bilden sich wahrscheinlich in Folge von entzündlicher Ausschwitzung oder Bluterguss in die Harnwege.

Die bis jetzt genannten Arten von Harnsteinen sind die einfachsten; außer ihnen giebt es noch andere, viel zusammengesetztere. Diese bestehen bald aus den bereits beschriebenen chemischen Bestandtheilen, theils innig mit einander gemengt, theils in getrennten concentrischen Schichten, welche aus verschiedenen Stoffen bestehen, übereinanderliegend; — bald treten noch eigenthümliche, von den oben angegebenen verschiedene Stoffe in ihre Zusammensetzung ein. So findet man nicht selten Steine aus abwechselnden Schichten von Harnsäure, den mehrerwähnten phosphorsauren Salzen, fern von oxalsaurem und phosphorsaurem Kalk, auch aus abwechselnden Schichten von Harnsäure, oxalsaurem Kalke, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehend.

Die Stoffe, welche außer den genannten noch in menschlichen Harnsteinen vorkommen, ohne jedoch, wenigstens in der Regel, für gewisse Arten derselben charakteristisch zu seyn, sind folgende:

Kohlensaurer Kalk ist selten, wurde jedoch in einigen Fällen auch als Hauptbestandtheil von Harnsteinen gefunden. Diese Steine sind dann daran kenntlich, dass sie von Salzsäure unter Aufbrausen aufgelöst werden und vor dem Löthrohr geglüht eine alkalische Reaction zeigen. In anderen Fällen ist der kohlensaure Kalk mit einer großen Quantität anderer Bestandtheile verbunden, mit Harnsäure, oxalsaurem Kalk, phosphorsauren Salzen, harnsaurem Ammoniak u. dgl.

Kohlensaure Magnesia, nur selten und immer nur in geringer Menge neben anderen Substanzen vorkommend, namentlich in den aus kohlensaurem Kalk bestehenden Harnsteinen.

Kieselerde findet sich selten und immer nur in sehr geringer Menge den anderen Bestandtheilen beigemischt in menschlichen Harnsteinen.

An die menschlichen Harnsteine reihen sich die Concretionen, welche man in der männlichen Vorsteherdrüse (*Prostata*) bisweilen findet und die in seltenen Fällen auch durch die Harnröhre ausgeleert werden können. Sie sind immer nur klein, von der Größe eines Hirsekorns bis zu der einer Erbse, die kleineren gewöhnlich polyedrisch, facettirt und weinroth von Farbe, die größeren krystallinisch, blätterig, aus farblosen und braungelben Partien zusammengesetzt; häufig bestehen sie aus concentrischen Schichten. Ihre chemischen Bestandtheile sind phosphorsaurer Kalk mit etwas kohlensaurem Kalk und thierischer Materie. Eine quantitative Untersuchung von *Lassaigue* ergab in einem derselben: thierische Materie 15,0 — kohlensauren Kalk 0,5 — phosphorsaurer Kalk 84,5. — *Jul. Vogel* fand in einem von ihm untersuchten eine verhältnißmäßig größere Menge von kohlensaurem Kalk. Wahrscheinlich entstehen diese Concretionen durch Niederschläge aus der Absonderungsflüssigkeit der *Prostata*. — Aehnliche Steine, von ähnlicher chemischer Zusammensetzung finden sich bisweilen in den menschlichen Sameubläschen.

Die Harnsteine der Thiere zeigen eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung, wie die menschlichen, doch herrschen bei ihnen der kohlensaure Kalk und die phosphorsaurer Salze bei weitem vor.

So fand man die Harnsteine von Hunden zusammengesetzt aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit etwas phosphorsurem Kalk und Blasenschleim; — aus kohlensaurem Kalk mit etwas phosphorsurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia — aus harnsaurem Ammoniak mit phosphorsurem Kalk und oxalsaurem Kalk — aus Blasenoxyd mit phosphorsurem Kalk (*Lassaigue*) — aus kleesurem Kalk (Maulbeersteine, die wie die menschlichen eine rauhe Oberfläche haben und krystallinisch sind).

Die chemisch untersuchten Harnsteine von Katzen bestanden aus phosphorsurem Kalk, die von Kaninchen aus kohlensaurem Kalk, die der Ratten aus oxalsaurem und aus phosphorsurem Kalk.

Harnsteine der Pferde fand man zusammengesetzt aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, phosphorsurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, Fett — andere aus einer harzigen Materie mit etwas Schleim, Kieselerde, Manganoxyd, Eisenoxyd und Kalksalzen (*Buchholz*) — aus verschiedenen, theils in Wasser, theils in Salpetersäure löslichen thierischen Materien, kohlensaurem Kalk mit etwas phosphorsurem Kalk und Eisenoxyd — aus kohlensaurem Kalk mit Schleim und phosphorsurem Kalk.

In denen der Ochsen fand man kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia, Schleim, phosphorsaurer Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd in verschiedenen Verhältnissen gemengt. Gewöhnlich herrscht bei ihnen der kohlensaure Kalk vor.

Die Harnsteine der Schweine bestehen hauptsächlich aus phosphorsurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, durch Schleim verbunden.

Auch bei den Fischen finden sich Harnsteine, namentlich sind sie beim Hausen und Stör nicht selten. Ein diesem Thiere angehöriger von *Klaproth* analysirter Harnstein bestand aus phosphorsurem Kalk mit etwas schwefelsurem Kalk, Albumin und Wasser.

An die Harnsteine schliessen sich die im Bereiche des Darmkanals vorkommenden Concretionen naturgemäss an. Sie sind:

II. Speichelsteine, Concretionen, die sich in den Speicheldrüsen, hauptsächlich aber in den Ausführungsgängen derselben bilden. Die menschlichen Speichelsteine bestehen immer aus Materien, welche durch die im normalen Zustande alkalische Beschaffenheit des Speichels aus demselben gefällt werden und, wenn sie in grösserer Menge vorkommen, zu Concretionen Veranlassung geben. Ihre Hauptbestandtheile sind kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk durch thierische Materien verbunden, in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander gemengt, wie folgende Analysen zeigen; Wurzer fand in einem menschlichen Speichelstein: in Wasser löslichen thierischen Stoff mit Chlornatrium und Chlorkalium 9 — schleimähnlichen Stoff 18 — kohlensauren Kalk 13 — phosphorsaurer Kalk 60. — Ein von Le Canu analysirter Speichelstein bestand aus kohlensaurem Kalk 20 — phosphorsaurer Kalk 75 — thierischer Materie 5. — Andere Analysen lieferten ähnliche Resultate; sie ergaben auch geringe Antheile Magnesia. Die menschlichen Speichelsteine haben eine weisliche Farbe, sind bald deutlich geschichtet, aus concentrischen Lagen zusammengesetzt, bald ohne deutliche Schichtung, immer kreideähnlich, abfärbend, leicht zerreiblich. Bisweilen enthalten sie im Innern einen harten, dichten Kern von mehr graulicher Farbe. Sie sind ziemlich selten.

Häufiger sind die Speichelsteine der Thiere, welche im Allgemeinen ganz dieselbe Zusammensetzung zeigen wie die menschlichen. Ein Speichelstein eines Pferdes, taubeneigroß, ziemlich hart, so dass er sich kaum schaben lässt, von weisser Farbe, aus concentrisch schaligen Schichten bestehend, enthielt: kohlensauren Kalk mit etwas phosphorsaurer und sehr wenig schwefelsaurer Kalk nebst einer Spur von thierischer Materie (Jul. Vogel). Analysen anderer Speichelsteine desselben Thieres (Henry, Lassaigne) hatten dasselbe Resultat gegeben; gewöhnlich ist der kohlensaure Kalk vorherrschend, nur selten der phosphorsaurer. — Speichelsteine des Esels zeigen ähnliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften. Auch bei ihnen ist der Hauptbestandtheil kohlensaurer Kalk. Dasselbe gilt von den Speichelsteinen des Ochsen, der Kuh, der Elephanten.

Bei chemischen Untersuchungen erkennt man die Speichelsteine daran, dass sie sich in Salzsäure unter lebhaftem Aufbrausen lösen. In dieser Auflösung entsteht durch Uebersättigung mit Ammoniak ein geringer Niederschlag, ein sehr bedeutender aber durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak. Durch Glühen vor dem Löthrohr werden sie wenig verändert.

Mit den Speichelsteinen hat der sogenannte Weinstein der Zähne in Bezug auf physikalische und chemische Eigenschaften, so wie auf seine Entstehungsweise viele Aehnlichkeit. Dieser legt sich allmählig als eine feste Kruste an die Zähne an, namentlich in den Zwischenräumen derselben und den Vertiefungen des Zahnfleisches. Losgebrochen bildet er kleine, ziemlich harte Stückchen von weislich graugelber Farbe, die sich vor dem Löthrohre unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches schwärzen, bei fortgesetztem Glühen wieder weis werden ohne zu schmelzen und nach dem Glühen schwach alkalisch reagieren. Die frischen Stückchen lösen sich in Salpetersäure unter Aufbrausen.

Die chemischen Bestandtheile des Weinstein von menschlichen Zähnen sind: phosphorsaure Erdsalze und kohlenaurer Kalk nebst thierischer Materie (bisweilen auch eine geringe Menge schwefelsaurer Kalk Jul. Vogel). Die thierische Materie ist theils in Salzsäure unlöslich (Schleim), theils durch diese ausziehbar (Speichelstoff). Der phosphorsaure Kalk ist immer der Quantität nach vorherrschend, wie folgende Analysen zeigen; Berzelius fand: Schleim 12 — Speichelstoff 1 — in Salzsäure lösliche thierische Materie 8 — phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia 79. — Eine Analyse von Laugier und Vauquelin ergab: in Salzsäure unlösliche thierische Materie 13 — in Salzsäure lösliche thierische Materie 2 — phosphorsaurer Kalk 66 — kohlenaurer Kalk 9 — Wasser 7. —

Der Weinstein von den Zähnen des Pferdes enthält dieselben Bestandtheile; nur ist bei ihm der kohlenaurer Kalk vorherrschend.

Die Bildung der Speichelsteine und die des Weinstein der Zähne erfolgt ohne Zweifel nach denselben Gesetzen dadurch, dass die im Speichel aufgelösten phosphorsaurer Erdsalze durch die Alkalien desselben niedergeschlagen und das in demselben enthaltene Chlorcalcium durch kohlenaurer Alkalien zersetzt wird. Der präcipitirte kohlenaurer Kalk und die niedergefallenen phosphorsaurer Erdsalze werden dann durch Schleim zu größeren Concretionen verbunden.

III. Gallensteine sind sehr häufig vorkommende Concretionen, welche in Folge von Niederschlägen aus der Galle entstehen und gewöhnlich in der Gallenblase, seltener in der Leber oder den Gallengängen gefunden werden. Bisweilen gehen sie in den Darmkanal über und werden mit dem Stuhle entleert. Die Gallensteine kommen beim Menschen sowohl als bei Thieren vor.

Menschliche Gallensteine findet man in der Gallenblase außerordentlich häufig und ihre Entstehungsweise ist ziemlich klar. Die Galle enthält mehrere Materien, welche nur sehr locker in ihr gebunden sind und wenn sie in größerer Menge vorkommen oder wenn die Galle lange steht, leicht sich aus ihr ausscheiden und niederfallen. Diese Stoffe sind hauptsächlich Cholesterin und Gallenfarbstoff. Untersucht man die in der Gallenblase enthaltene Galle mikroskopisch, so findet man fast immer, namentlich bei alten Leuten, in derselben mikroskopische Krystalle von Cholesterin und lebhaft orange gefärbte Körnchen von Gallenfarbstoff neben Epithelialtheilen und Schleim der Gallenblase. Sind diese Materien in großer Menge vorhanden, so bilden sie Concretionen. Die menschlichen Gallensteine haben bei derselben oder einer sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung doch sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Man kann sie nach diesen in verschiedene Classen bringen:

1) Weiche Gallenconcretionen; sie bilden eine weiche, wachsähnliche, vollkommen plastische Masse von unbestimmter Form, lassen sich im frischen Zustande kneten wie ein steifer Teig, werden aber an der Luft bald hart. Sie haben im Allgemeinen eine rothbraune Farbe und zeigen stellenweise hellere, weißliche Punkte (krystallinische Massen von Cholesterin).

2) Feste Gallenconcretionen, eigentliche Gallensteine. Sie sind mehr oder weniger fest, lassen sich aber alle leicht mit dem Messer schaben und bekommen dann meist Wachsglanz, haben eine verschiedene Form; bald sind sie rund oder eiförmig, bald, wenn mehre zugleich in der

Blase vorkommen, durch gegenseitiges Abreiben polyedrisch, vieleckig. Man unterscheidet:

a) *krystallinische*, fast ganz aus reinem Gallenfett bestehend. Sie haben einen krystallinischen, faserigen Bruch, sind nur schwach gefärbt oder farblos, durchscheinend, auf der Schnittfläche glänzend, an der Oberfläche gewöhnlich mit ausgebildeten Krystallen von Gallenfett bedeckt.

b) *dunkelgefärbte* Gallensteine, von intensiv rothbrauner Farbe und erdigem Bruch, bekommen durch Schaben keinen Wachsglanz, bestehen vorzugsweise aus Gallenfarbestoff. Sind ziemlich selten.

c) *nicht krystallinische gelblichweiße* Gallensteine von seifenartigem Ansehen und concentrisch schaligem Gefüge, bekommen durch Schaben Wachsglanz. Sind sehr häufig, ja die häufigsten.

d) Gallensteine, welche aus abwechselnden weißen Schichten mit vorherrschendem Gallenfett und dunkelgelben mit vorherrschendem Gallenfarbestoff bestehen, sind sehr häufig.

Bisweilen, ja gewöhnlich haben auch die weißen und farblosen Gallensteine einen braunen Kern von Blasenschleim und Gallenfarbestoff.

Die wesentlichen chemischen Bestandtheile der Gallensteine sind Gallenfett, Gallenfarbestoff und Margarin oder margarinsäure Salze. Zu diesen kommt gewöhnlich noch etwas Schleim, bisweilen auch noch einige andere Stoffe der Galle und einige Salze, namentlich kohlen-saurer und phosphorsaurer Kalk hinzu. Die quantitativen Verhältnisse dieser Stoffe sind sehr wechselnd, bald herrscht das Gallenfett vor, wie in den weißen und krystallinischen Gallensteinen, bald der Gallenfarbestoff, in den sehr dunkeln und braunen. Folgende quantitative Analysen geben hiervon den Beweis: ein von Chevallier analysirter Gallenstein bestand aus Gallenfett 96 — Farbestoff 3; — ein von John untersuchter aus Gallenfett 93 — in Wasser und Weingeist löslicher thierischer Materie 1 — braunem Farbestoff mit Schleim 6, — während die folgende Analyse von Joyeux das andere Extrem bezeichnet. Dieser fand Gallenfett 4 — Grünes Harz 5 — Gallensüßs 6 — verdickte Galle 8 — gelbe Materie 70 — phosphorsäuren Kalk und Magnesia 3. — Eisenoxyd und Verlust 4. — In den menschlichen Gallensteinen betragen die Kalksalze sehr wenig, in der Regel kaum ein Procent; eine Ausnahme hiervon macht ein von Marcet untersuchter Gallenstein, der fast ganz aus kohlen-saurem Kalk bestand.

Das chemische Verhalten der menschlichen Gallensteine ist folgendes: Vor dem Löthrohre schmelzen sie und verbrennen mit rufsender Flamme mit Hinterlassung eines mehr oder weniger beträchtlichen weißen Rückstandes. In kochendem Alkohol sind sie ganz oder zum Theil löslich (je nachdem sie mehr oder weniger Gallenfett, Margarin und Margarinsäure enthalten). Die Lösung setzt beim Verdunsten farblose krystallinische Massen ab, welche mikroskopisch untersucht aus rhombischen Tafeln von Gallenfett und nadelförmigen Krystallen von Margarin und Margarinsäure bestehen. Durch Kalilauge wird der Gallenfarbestoff nebst Schleim ausgezogen, die Auflösung wird braungrün, der Rückstand erscheint weiß.

Die Gallensteine der Thiere, welche gleichfalls sehr häufig vorkommen, zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung eine viel größere Verschiedenheit als die menschlichen. Die der Ochsen bestehen in der Regel größtentheils aus Gallenfarbestoff, doch herrscht in einzelnen

das Fett vor. Ein Ochsegallenstein von weißgelber Farbe war größtentheils in heißem Alkohol löslich; er bestand hauptsächlich aus Margarin und Margarinsäure, durch etwas Gallenfarbestoff gefärbt (Jul. Vogel). Der chemisch untersuchte Gallenstein eines Hundes bestand aus kohlensaurem Kalk, wenig phosphorsaurem Kalk, Gallenfarbestoff und einer Spur von Fett. Lassaigne analysirte Gallensteine vom Schwein: sie waren pomeranzengelb, runzlich, sehr leicht zerdrückbar, verloren durch Trocknen über die Hälfte ihres Gewichts und bestanden aus Gallenfett 6 — farblosem Harze 45 — Galle 4 — thierischer Materie mit Gallenfarbestoff, phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd 45.

Hieran schließt sich eine in neuester Zeit sowohl von Göbel als von Wöhler beobachtete Art von Gallen- oder Darm-Steinen von unbekannter Herkunft (jedenfalls von einem Thiere, wahrscheinlich eine Art von Bezoar), die fast ganz aus einer neuen, harzartigen Säure, der Lithofellinsäure bestand. Diese Concretionen, die fast die Größe eines Hühneries hatten, enthielten einen Kern aus geronnenem, locker angehäuften, durch die Gallenfarbestoffe gefärbtem Eiweiß. Um diesen Kern herum lagerten sich bis zur äußersten Peripherie eine Menge sehr dünner schaliger Massen, die eigentliche Concrementmasse, welche bald mehr bald weniger durch die Gallenfarbestoffe grünlich, bräunlich und gelb gefärbt erschien. Diese Steine besaßen Wachsglanz, hatten (bei 20° C.) ein specif. Gew. von 1043, waren unlöslich in Wasser, Salzsäure und Essigsäure, löslich in kochendem Alkohol mit Hinterlassung einer geringen Menge von durch Gallenfarbestoff grünlich braun gefärbtem Eiweiß. Aus dieser Lösung krystallisirte die Lithofellinsäure in harten, zerreiblichen Krystallen. Vor dem Löthrohr schmolzen diese Steine zu einer dünnen, gelblichen Flüssigkeit, die bei stärkerm Erhitzen unter Verbreitung eines schwachen aromatischen Geruchs und mit leuchtender Flamme vollständig verbrannte. In heißer Salpetersäure löste sich die Masse des Steins unter Aufschäumen und Zersetzung; beim Verdampfen blieb als Rückstand eine in Wasser unlösliche citronengelbe Masse. Mit heißer Kali- und Natronlauge verseifen sie sich; die Seife löst sich in Aether, Alkohol und Wasser und wird durch Säuren zersetzt. (S. Lithofellinsäure.)

IV. Magen- und Darmsteine. Beim Menschen sind Magensteine sehr selten und auch Darmsteine wenigstens nicht häufig. Ihre chemische Zusammensetzung ist sehr verschieden und eben deshalb lassen sich für ihre Entstehungsweise nicht gut allgemeine Gesetze aufstellen. Bald sind es Producte krankhafter Ausscheidungen, wie die Darmconcretionen aus Faserstoff, bald unverdauliche Reste genossener Speisen (Fett, Pflanzenreste), bald Incrustationen fremder, zufällig in den Darmkanal gekommener Körper mit Speiseresten oder aus den Darmflüssigkeiten niedergeschlagenen Salzen (phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), bald auch Gallensteine, welche aus der Gallenblase in den Darmkanal gelangt sind. Man kann darnach folgende Arten unterscheiden.

1) Darmconcretionen, welche aus Faserstoff bestehen, bilden sich in Folge entzündlicher Ausschwitzungen in den Darmkanal. Sie sind nicht selten. Dublanc hat eine solche Concretion untersucht, welche von einem Kinde nach Darmentzündung ausgeleert wurde: es waren 0,5 Grammes schwere, unregelmäßig geformte Stücke, glatt, von gelber Farbe, durchscheinend, hart, spröde, geruch- und geschmacklos.

Sie bestanden aus Faserstoff mit einer Spur von Fett und von phosphorsaurem Kalk. Andere Concretionen der Art hat Davy analysirt; er fand in einer: Faserstoff 78 — färbende gelbliche Materie (Gallenfarbstoff?) 5 — Salze 21. — In einer andern fand derselbe: Faserstoff 75 — Harz 17 — braune Faekalmaterie 1 — Salze 7. — Bisweilen findet man auch fremde Körper, z. B. Kirschkerne, in Folge einer entzündlichen Ausschwitzung mit derartigen Faserstoffablagerungen umgeben. Diese Concretionen sind in Wasser und Weingeist unlöslich, lösen sich aber in kochender Salzsäure und zum Theil auch in Kalilauge. Vor dem Löthrohr verbrennen sie unter Entwicklung eines empyreumatischen Geruches mit Hinterlassung einer geringen Menge Asche.

2) Fettige Darmconcretionen, bestehen größtentheils aus Fett, mit etwas Faserstoff und Salzen. Man weiß nicht, ob sie sich aus Speiseresten bilden oder aus Absonderungsproducten des Darmkanals entstehen. Lassaigue untersuchte Concremente, welche ein phthisisches Mädchen mit dem Stuhlgange entleerte. Sie waren in großer Anzahl vorhanden, hatten die Größe einer Erbse bis zu der einer Flintenkugel, waren etwas plattgedrückt und glatt, außen wachsgelb, innen weiß und körnig, leicht zerreiblich. Ihre chemischen Bestandtheile waren: saure fettige Stoffe (Stearin (?) Elain mit einer Säure) 74 — eine dem Faserstoff ähnliche Materie 21 — phosphorsaurer Kalk 4 — salzsaures Natron 1. — Robiquet fand in einer ähnlichen Concretion: fette, wallrathähnliche Masse 60 — phosphorsaurer Kalk 30 — thierische Substanz 8. — Auch Caventou hat fettige Darmconcretionen untersucht, die mit häutigen Zellen umgeben waren. Die gallenfetthaltigen Darmconcretionen, welche bisweilen beobachtet wurden, waren wahrscheinlich Gallensteine. Concretionen dieser Art sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber zum Theil in kochendem Alkohol. Sie schmelzen beim Erhitzen und brennen mit heller, rufsender Flamme.

3) Darmconcretionen aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, bisweilen mit Speiseresten, namentlich Pflanzenzellen gemischt, enthalten häufig einen fremden Körper als Kern. Sie entstehen immer durch Niederschläge aus den Darmflüssigkeiten. Hierher gehören auch die Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und phosphorsaurem Kalk, die sich fast immer in den menschlichen Excrementen, wenn sie flüssig sind, vorfinden, und auf die Schönlein zuerst aufmerksam gemacht hat. Eine von Thomson untersuchte hierhergehörige Darmconcretion bestand aus: phosphorsaurem Kalk 46 — phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia 5 — thierischem Stoff 25 — Pflanzenfaser 20 — Harz 4. — Davy fand in einem solchen Darmsteine: phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, phosphorsaurer Kalk, Spuren von Kieselerde, von kohlen-saurem und schwefelsaurem Kalk und von Eisen 56 — klebrige, schmelzbare Materie 2 — Faserstoff (?) 42. — Children untersuchte Steine aus dem Dickdarm eines Mannes, welcher Pflaumen mit den Kernen genossen hatte; sie waren 500 — 1000 Gran schwer. Die Pflaumenkerne waren mit einer hellbraunen, glatten, dichten und festen Masse umgeben, die aus abwechselnden concentrischen Schichten von phosphorsaurer Salzen und holzfaserartigen Materie bestand. Die Hülle der Kerne enthielt: in Wasser, nicht in Weingeist lösliche thierische Materie, ferner durch Natron ausgezogene thierische Materie mit Spuren von schwefelsaurem und salzsaurem Kalk 25 — Harz 4 — phosphorsaurer Kalk 46 — phosphor-

saure Ammoniak-Magnesia 5 — Holzfaser 20. — Die Concretionen dieser Art sind nur zum Theil in Säuren auflöslich; sie schwärzen sich beim Glühen mit Hinterlassung eines Rückstandes von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. In Kalilauge löst sich von ihnen nur wenig, in Weingeist nichts.

4) Concretionen, aus unverdauten Speiseresten, Pflanzenzellen u. dergl. gebildet, oft holziger Natur. Laugier untersuchte eine Concretion dieser Art aus dem Mastdarm eines Menschen; sie enthielt als Kern ein Knochenstück; dieses war mit zusammengefilzten vegetabilischen Fasern umgeben, aus welchen Wasser 14 Proc. nach Koth riechende thierische Materie mit etwas Salmiak und Chlorcalcium auszog; — Ein Mädchen brach zu wiederholten Malen haselnussgroße Concremente aus, welche die Gestalt und warzige Oberfläche der überzuckerten Mandeln hatten und aus kleinen, krystallinisch körnigen Theilen bald sehr dicht, bald etwas locker zusammengefügt waren. Sie erschienen bräunlich weiß, ließen sich wie Holz schneiden, hatten eine trichterförmige Vertiefung an einem Ende, welche mit einer in der Länge hindurchgehenden Röhre zusammenhing und waren schwerer als Wasser. Sie bestanden neben Spuren freier Säure, einiger Salze, einer in Wasser löslichen, durch Gerbestoff fällbaren thierischen Materie und einer durch Kali ausziehbaren braunen Materie völlig aus einem Stoffe, der sich chemisch ganz wie Holzfaser verhielt. Die Concretion hinterließ 3,5 Asche, worin 2,0 Kochsalz mit etwas Chlorcalcium, kohlen-saures und schwefelsaures Alkali, 1,0 phosphorsaurer Kalk mit etwas kohlen-saurem Kalk und 0,5 Kieselerde enthalten waren (Braconnot). Eine hierhergehörige Darmconcretion, welche sich bei einem 34jährigen Manne um einen Kirschkern gebildet hatte, bestand nach Ikin aus Rhabarberfarbe (1), fast eine Unze wiegend, nebst phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Die Concretionen dieser Art haben natürlich nicht alle gleiche chemische Eigenschaften: im Allgemeinen sind sie aber in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich und lassen sich vor dem Löthrohr einäschern.

Endlich fand Brugnatelli die in großer Menge abgehenden Concretionen aus dem Darmkanal einer Frau zusammengesetzt aus harn-saurem Ammoniak mit wenig phosphorsaurem Kalk und einer leicht sublimirbaren, nicht übelriechenden thierischen Materie. Dieser Fall steht indess so einzig da, dass man billig sich fragen muss: sollte dieses Concrement nicht aus den Harnwegen ausgeleert oder allenfalls durch eine Communication des Mastdarms mit der Blase oder Scheide in erstern gekommen seyn?

b) Thierische Darmconcretionen. Bei Thieren sind Concremente im Magen und Darmkanal noch viel häufiger als beim Menschen. Sie haben wie bei diesen einen sehr verschiedenen Ursprung und daher eine sehr verschiedene chemische Zusammensetzung. Die häufigsten Arten sind:

1) sogenannte Haarballen (*Aegagropilae*), runde Kugeln aus zusammengefilzten Haaren von verschiedener Größe, häufig mit einer schwarzbraunen thierischen Materie überzogen, wodurch sie eine glänzende Oberfläche erhalten. Man erkennt sie sogleich an ihren physikalischen Eigenschaften.

2) eigentliche Bezoare, Intestinalconcretionen eines unbekanntes Thieres, welche aus dem Morgenlande zu uns kommen und früher sehr

geschätzt wurden. Sie sind rund oder eiförmig, haben eine glänzende Oberfläche, eine schwarzbraune oder dunkelgrüne Farbe und bestehen aus unregelmäßigen concentrischen Schichten. Sie verbrennen beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Ausstossung von Rauch und unter Entwicklung eines starken, nicht unangenehmen Geruches. In Alkohol löst sich bald wenig, bald mehr von ihnen; von kaustischen Alkalien werden sie vollständig aufgelöst. Durch Säuren entsteht in dieser Auflösung ein Niederschlag. Die Bezoare bilden sich wahrscheinlich im Darmkanal aus den Bestandtheilen der Galle.

3) Darmconcretionen aus Kalk- und Magnesia-Salzen. Sie enthalten kohlen sauren Kalk, phosphorsauren Kalk, kohlen saure Magnesia, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, bald alle diese Bestandtheile zusammen in verschiedenen Verhältnissen, bald nur einen oder einige. Sehr häufig enthalten diese Concretionen als Kern einen zufällig in den Darmkanal gekommenen fremden Körper. Sie bilden sich immer aus Niederschlägen der Darmflüssigkeiten. Eine von John untersuchte Concretion der Art aus einem Pferde bestand aus hohlensaurem Kalk. In einer andern Concretion eines Pferdes fand derselbe kohlen saure Magnesia. Steine aus phosphorsaurer Magnesia sind selten und finden sich nur bei fleischfressenden Thieren; sie sind fest, bisweilen krystallinisch. Sehr häufig kommen dagegen Concremente aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia vor, vorzüglich bei Pflanzenfressern. Diese Concretionen finden sich hauptsächlich im Blinddarm, sind grau oder braun, zeigen ein strahliges Gefüge und sind bisweilen mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia überzogen.

4) Concretionen aus unverdauten Speiseresten oder anderen in den Darmkanal gekommenen unverdaulichen Substanzen. So fand man im Darmkanal von Thieren bisweilen Stücke Feuerschwamm, durch Schleim zusammengeklebt, mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia überzogen. Eine Darmconcretion vom Pferde, die eine nierenförmige bräunlich weisse Masse von der Gröfse eines Gänseeies bildete, liefs sich theils zwischen den Fingern zerreiben, theils wenigstens im Achatmörser sehr leicht pulvern. Ihre Oberfläche war glatt, wiewohl nicht glänzend, mit knolligen Auswüchsen bedeckt. Die chemische Untersuchung ergab als Bestandtheile phosphorsauren, kohlen sauren und schwefelsauren Kalk mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, bei weitem die Hauptmasse derselben bildeten aber Haare und Pflanzenzellen (Jul. Vogel). Concremente aus dem Mastdarm eines Hundes bildeten bröckliche Massen von erdiger Beschaffenheit und grauer Farbe. Sie bestanden aus Bruchstücken von Knochen, Haaren und Pflanzenzellen (Jul. Vogel). Concretionen der Art werden besser durch eine genaue physikalische und mikroskopische, als durch eine rein chemische Untersuchung erkannt.

V. Thränensteine, Concretionen, die sich in den Thränen drüsen oder Thränenkanälen bilden. Sie bestehen hauptsächlich aus phosphorsauerm Kalk (Fourcroy und Vauquelin) und bilden sich in Folge einer Vermehrung der in der normalen Thränenflüssigkeit vorkommenden Kalksalze. Im Auge finden sich bisweilen auch andere Concretionen, die nicht von der Thränenfeuchtigkeit allein herrühren. Wurzer fand in einem solchen von ihm untersuchten Concrement, welches sich im Auge eines blinden Mannes gebildet hatte: klares, schmieriges Fett 11,9 — Kochsalz mit löslichem Thierstoff 5,9 — Schleim 20,3 —

phosphorsaure Kalkerde 47,3 — kohlensauren Kalk 8,4 — kohlensaure Magnesia 1,1 — Eisenoxyd 0,9 — Wasser 3.

Hieran reihen sich noch einige andere Concretionen, welche gleichfalls in Höhlen oder auf freien Oberflächen des Körpers entstehen und sich aus abgesonderten Flüssigkeiten absetzen:

Concretionen, welche man bei der Operation der Phimosis unter der menschlichen Vorhaut fand, von der Größe einer halben Linse und größer, etwas biegsam, in Wasser aufquellend, bestanden aus wachsartigem Fett, Schleim, Kochsalz und einer in Wasser löslichen thierischen Materie (Wurzer).

Concretionen in der Nasenhöhle findet man bisweilen. Sie setzen sich wahrscheinlich aus dem Nasenschleim ab, stehen mit den Wänden der Nasenhöhle in keiner organischen Verbindung und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Polypen. Ein solches Concrement aus der Nase einer 75jährigen Frau, das Brandes analysirte, bestand aus: phosphorsaurem Kalk 79,56 — kohlensaurem Kalk 6,41 — Kochsalz 0,58 — thierischer Materie 4,52 — Wasser 8,93. — Ein anderes Concrement der Art war gelblich grauweiß, locker, erdig; es enthielt: Schleim, Faserstoff, Osmazom und Fett 23,3 — kohlensauren Kalk 27,7 — phosphorsauren Kalk 46,7 — kohlensaure Magnesia 8,3 — dann eine Spur von kohlensaurem und salzsaurem Natron.

Eine von einem Asthmatischen aus der Luftröhre ausgeworfene Concretion war 0,11 Grammes schwer, rothbraun, höckerig, ziemlich glatt, bestand aus einem Kerne und zwei concentrischen Schichten. Sie enthielt: thierische Materie mit einer Spur Fett 27,5 — phosphorsauren Kalk 60,4 — Bittererde 12,1. (Préval.)

In den Mandeln (Tonsillen) bilden sich nicht selten Concretionen, welche aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk mit Schleim bestehen. Ein solches von Laugier analysirtes Concrement war grauweiß, ziemlich hart, warzenförmig, bestand aus einer warzenförmigen Kruste und einem weißen Kerne. Es enthielt: Schleim (von üblem Geruche) 12,5 — kohlensauren Kalk 12,5 — phosphorsauren Kalk 50 — Wasser 25. — Diese Concretionen sind ohne Zweifel Niederschläge aus der Absonderungsflüssigkeit der Tonsillen.

Auch in den weiblichen Geschlechtstheilen kommen bisweilen Concretionen vor. Es sind Niederschläge aus den von diesen Theilen abgesonderten Flüssigkeiten und legen sich bisweilen als Incrustationen um fremde Körper, vorzüglich um Pesarien. Brugnatelli untersuchte einen großen Stein, dessen Kern ein Stück von dem Schienbein eines Huhnes bildete; er bestand aus reinem phosphorsauren Kalk. Ein anderer von demselben untersuchter großer Stein aus diesen Theilen enthielt phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit phosphorsaurem Kalk umgeben. Eine Concretion aus der Scheide einer alten Frau war gelbweiß und bestand aus phosphorsaurem Kalk mit thierischer Materie, die beim Auflösen in Salzsäure in Flocken zurückblieb (Thomson).

In den Talgdrüsen der Haut an verschiedenen Stellen des Körpers bilden sich bisweilen Concretionen. Sie bestehen bald aus dem normalen verdickten Absonderungsproduct dieser Drüsen, bald sind sie krankhafter Art und bestehen fast bloß aus Kalksalzen. Ein solches Concrement der erstern Art hat Fr. von Esenbeck analysirt; die Masse war weich, trocknete aber an der Luft zu einem gelblich weißen Pulver und gab beim Zusammenreiben mit Wasser eine Milch, die auch nach mehr-

tägigem Stehen nicht in Fäulniß überging, beim Kochen nicht gerann, aber durch Säuren, Sublimat und Galläpfel gefällt wurde. Es war zusammengesetzt aus: Talg 24,2 — Alkoholextract (Osmazom) mit einer Spur Oel 12,6 — Wasserextract 11,6 — Eiweiß (?) 24,2 — kohlen-saurem Kalk 2,1 — phosphorsaurem Kalk 20,0 — kohlensaurer Magnesia 1,6 — einer Spur von essigsäurem und salzsaurem Natron. Die krankhaften Concremente der Hautdrüsen bilden gleichfalls eine weiche, weiße Masse, welche an der Luft sehr bald hart wird und fast ganz aus phosphorsaurem Kalk mit etwas kohlen-saurem Kalk besteht (Jul. Vogel).

Zu diesen Concretionen gehören auch noch die sogenannten Gichtknoten, welche sich bei Gichtkranken in der Nähe der Gelenke absetzen. Es sind dies erdige Massen von unbestimmter Form und Größe, sehr leicht, porös, fast wie Meerschaum, von gelblich weißer Farbe, die sich sanft, wie fettig anfühlen und mit dem Messer leicht schaben lassen. Ihr Hauptbestandtheil ist harnsaures Natron mit einigen andern Salzen und thierischen Materien. Eine Analyse eines solchen Concrementes ergab: Wasser 8,3 — thierische Materie 16,7 — Harnsäure 16,7 — Natron 16,7 — Kalk 8,3 — Kochsalz 16,7 (Laugier); eine andere: Wasser 10,3 — thierische Materie 19,5 — Harnsäure 20,0 — Natron 20,0 — Kalk 10,0 — Kochsalz 18,0 — Chlorkalium 2,2.

Die zweite große Abtheilung der thierischen Concretionen bilden diejenigen, welche sich in Folge krankhafter Vorgänge im Innern der Organe bilden. Sie entstehen durch allmähliche Umwandlung aus andern Krankheitsproducten, indem die thierische Materie derselben verflüssigt und aufgesaugt wird, während die unorganischen Salze zurückbleiben, deren Menge durch neue Ausschwitzungen oft noch vermehrt wird. Alle thierischen Concretionen der Art haben mit Ausnahme einiger später zu betrachtenden eine sehr ähnliche, ja fast dieselbe chemische Zusammensetzung. Sie zeigen in einer bald vorherrschenden, bald ganz zurücktretenden Grundlage von geronnenem Faserstoff Ablagerungen von phosphorsaurem Kalk, kohlen-saurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, kohlensaurer Magnesia in verschiedenen Verhältnissen, mit Vorwalten des einen oder andern Bestandtheils.

Solche Concretionen hat man in allen Theilen des Körpers beobachtet. Im Gehirn sind sie nicht selten im *Plexus choroideus*: sie bestehen dort aus sehr kleinen, fast mikroskopischen runden Kugeln von phosphorsaurem und kohlen-saurem Kalk, welche in eine thierische Materie eingelagert sind. Man findet sie in der Schilddrüse in manchen Kröpfen, wo ihre quantitative Zusammensetzung sehr wechseln kann (thierische Materie und Wasser 35 — phosphorsaurer Kalk 61 — kohlensaurer Kalk mit Spuren von kohlen-saurer und phosphorsaurer Magnesia 4 (Prot) — kohlen-saurer Kalk 54 — phosphorsaurer Kalk 30 — Proteinverbindungen 10 — Salze 4 (Iphofen)).

Concretionen im Herzbeutel, den Klappen des Herzens und den Gefäßen findet man sehr häufig, namentlich bei alten Leuten. Sie haben, die atheromatösen Ablagerungen (wovon später) ausgenommen, alle dieselbe Zusammensetzung. Eine Concretion aus dem Herzbeutel, von Petroz und Robiquet untersucht, bildete verschiedene dicke Lagen, welche mit erdigen, zerreiblichen, warzenförmigen Concretionen bedeckt waren. Sie enthielt: organische Materien, theils beim Kochen Leim gebend (seröse Haut), theils in Kali löslich (Faserstoff) 24,3 — basisch phosphorsauren Kalk 65,3 — kohlen-saure Magnesia 6,5 — schwe-

felsaures Natron mit einer Spur von Gyps 4,0. — Eine die *Valvula mitralis* des Herzens ringförmig umgebende Verkücherung bestand aus: Zellgewebe 25,78 — kohlensaurem Kalk 23,16 — phosphorsaurem Kalk 50,53 — mit einer Spur von Eisen (Walchner).

Hieran reihen sich die Concretionen, welche man im Innern der Venen findet (Venensteine). Eine Concretion aus der Lungenvene eines Menschen bestand aus phosphorsaurem Kalk mit einer durchsichtigen Haut umgeben (Brugnatelli). Ein Steinchen aus der *Vena spermatica interna* des Menschen, rundlich, plattgedrückt, weiß, enthielt: thierische Materie 27,5 — kohlensauren Kalk 15,5 — phosphorsaurer Kalk 35,5 (Gmelin). Eine Verkücherung aus den Venen des menschlichen Uterus war zusammengesetzt aus: membranöser Materie und phosphorsaurem Kalk, ungefähr zu gleichen Theilen, nebst wenig kohlensaurem Kalk und Spuren salzsaurer Salze (John).

Die Concretionen der Lunge, sogenannte Lungensteine, haben eine ähnliche Zusammensetzung. Man fand in ihnen wenig kohlensauren Kalk mit 80 Thln. phosphorsaurem Kalk und 20 Thln. phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (Henry), phosphorsaurer Kalk mit etwas kohlensaurem Kalk und häutiger Materie (Prout, Fourcroy).

Ganz so sind die Concretionen der Bronchialdrüsen zusammengesetzt. Sie bestehen aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk mit thierischem Bindemittel (John).

Concretionen in der Milz, klein, gelblichweiß, fand man aus reinem phosphorsaurer Kalk bestehend (W. Henry).

Auch die Concretionen, welche man bisweilen in den weiblichen Geschlechtstheilen findet, haben dieselbe Zusammensetzung: eine Concretion im Eierstock bestand aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (Brugnatelli). In einer Concretion von der *pars uterina* der *Placenta* einer Frau fand Wiggers: Faserstoff mit etwas Fett, Zellgewebe und Eiweiß 46,16 — phosphorsaurer Kalk mit Spuren von Talkerde 43,67 — kohlensaure Kalkerde 3,17 — Wasser 7,00. —

Concretionen, die man bisweilen im Zellgewebe und den Muskeln findet, weichen nicht von diesem Typus ab. Eine von Lassaigne untersuchte Concretion in den Schenkelmuskeln eines Menschen enthielt: thierische Materie, die sich durch Kochen zu Leim auflöste (Zellgewebe) 68 — kohlensauren Kalk 8 — phosphorsaurer Kalk 24.

Auch in Eiterhöhlen bilden sich bisweilen solche Concretionen. Zwölf derselben, die sich im Eiter eines Empyems bei einem 68jährigen Manne fanden, bestanden aus: phosphorsaurem Kalk 49,1 — kohlensaurem Kalk 21,1 — unauflöselichen Schleim (Faserstoff?) 27,8 — Fett 1,8 — auflöselichen Salzen 0,2 (Prus).

Bei Thieren kommen ganz ähnliche Concretionen vor. Jul. Vogel hat mehre derselben untersucht. Incrustirte Gallengänge einer Kuh bildeten weißlich gelbe oder bräunliche, platte Massen, meist von röhrieger Form, etwa  $\frac{1}{4}$  Linie dick. Die sie incrustirende Masse bestand aus geronnenem Faserstoff mit sehr vielem phosphorsaurer Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, ziemlich viel kohlensaurem und etwas schwefelsaurem Kalk. — Bei den Kühen mit der sogenannten Franzosenkrankheit sind die Lymphdrüsen oft sehr vergrößert, mit einer speckigen Masse erfüllt, die bisweilen erweicht erscheint. In der so entarteten Drüsensubstanz finden sich steinähnliche Körnchen, wie Sand anzufühlen. Bei längerer Dauer der Krankheit wird die ganze Drüse

mit Steinkörnchen durchdrungen und fest. Diese steinigen Körner erscheinen unter dem Mikroskope zusammengesetzt aus durchsichtigen Krystallhaufen von unregelmäßiger Form, die sich in Salpetersäure unter Aufbrausen lösen. Sie bestehen aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk.

Als Ausnahmen reihen sich den genannten Concretionen im Innern der Organe noch folgende an:

1) die sogenannten atheromatösen Ablagerungen in den Häuten der Arterien, namentlich der Aorta. Sie kommen bald mit Kalkablagerungen gleichzeitig, bald ohne dieselben vor und bilden Schichten von gelblichweißer Farbe und sehr geringer Consistenz (bisweilen sind sie ganz weich, schmierig) zwischen den Häuten des Gefäßes. Sie bestehen wesentlich aus krystallinischen Ablagerungen von Gallenfett.

2) reine mechanische Ablagerungen von Steinkohlenstaub in die Lungen, von Christison chemisch untersucht. Sie bilden schwarze, kohlige Massen, sind in Salpetersäure und kaustischem Kali unlöslich, werden durch Chlor nicht entfärbt; bei der trocknen Destillation geben sie Kohlenwasserstoff und Kohlentheer.

Die Ablagerungen von anderer chemischer Zusammensetzung als die betrachteten, gehören nicht hierher; sie sind charakterisirt durch einen Gehalt von sehr verschiedenen thierischen Materien und sind alle mehr oder weniger organisirt, können also nicht zu den Concretionen gerechnet werden.

Eine technische Anwendung haben die thierischen Concretionen nicht gefunden, doch werden einige Arten der Gallensteine, namentlich die hauptsächlich aus Gallenfarbstoff bestehenden Ochsgallensteine als Malerfarbe gebraucht.

VI.

#### Condensation s. Dampf.

Condensator der Elektricität ist der Name eines der nützlichsten und wichtigsten elektrischen Instrumente, dessen Erfindung wir Volta verdanken. Es wird gebraucht, um Elektricitäten, die zwar in reichlicher Menge vorhanden aber von so geringer Dichtigkeit sind, dass sie unmittelbar auf das Elektroskop gar keinen oder doch nur einen zweifelhaften Eindruck hervorbringen, zu verdichten und dadurch ihre Spannungswirkungen zu verstärken.

Der Condensator besteht im Wesentlichen aus zwei kreisrunden Metallplatten, z. B. zwei Messingplatten, mit abgerundetem Rande, die auf der einen Seite vollkommen eben gedreht und geschliffen und mit einem dünnen, recht gleichförmig aufgetragenen Ueberzug von Schellackfirnis bekleidet sind. Wenigstens die eine Platte muss mit einer isolirenden Handhabe, wozu man am besten eine dünne Schellackstange wählt, versehen seyn. Legt man beide Platten mit den gefirnissten Flächen auf einander und berührt die eine derselben einige Augenblicke mit der zu prüfenden Elektricitätsquelle, während die andere durch den Finger oder durch einen andern Leiter in leitender Verbindung mit dem Boden steht, isolirt man sodann beide Platten, während sie noch aufeinander liegen, so befinden sie sich nach erfolgter Trennung in entgegengesetzt elektrischem Zustande, und zwar mit Elektricitäten behaftet, deren Dichtigkeit, verglichen mit derjenigen der ursprünglichen Quelle um so größer ist, je dünner und gleichmäßiger der Firnisüberzug und je größere Sorgfalt auf das Abschleifen der Platten verwendet worden

ist. Die mit der Elektricitätsquelle in Berührung stehende Platte wird gewöhnlich Collector-Platte, die andere vorzugsweise Condensator-Platte genannt. Uebrigens können beide Platten ohne Unterschied benutzt werden.

Die Theorie dieses Instrumentes ist sehr einfach, sie ist eine unmittelbare Anwendung des Gesetzes der Vertheilung und mit derjenigen der Franklin'schen Tafel nahe übereinstimmend. Wird nämlich irgend einer von beiden Platten El. mitgetheilt, so wirkt dieselbe durch die trennende Harzschicht vertheilend auf die andere Platte; steht nun diese in Verbindung mit der Erde, so wird das gleichartige Fluidum abgeleitet, das ungleichartige gebunden. Zugleich aber fixirt sich auch die der Collectorplatte mitgetheilte El. größtentheils, und ihr Repulsionsvermögen gegen freie gleichartige El. nimmt in demselben Verhältnisse ab. Bei fortdauernder Communication mit einer Elektricitätsquelle von beständiger Stärke müssen sich daher neue Mengen dieses Fluidums über die Collectorplatte verbreiten, die sich ähnlich wie die zuerst übergetretenen Antheile verhalten, d. h. die Menge der auf beiden Platten gebundenen El. nimmt mehr und mehr zu. Die hieraus hervorgehende elektrische Anhäufung würde ohne Grenze seyn, wenn nicht die trennende Harzschicht, sey ihre Dicke auch noch so gering, einen Ueberschuss von El. auf der Collectorplatte nöthig machte, um auf der benachbarten Condensatorplatte eine vollständige Bindung zu erzielen. Das Maximum der Verdichtung oder Ladung wird daher erreicht seyn, sobald die Spannkraft der auf der Collectorplatte vorhandenen freien El. derjenigen der Elektricitätsquelle gleich ist; oder sobald erstere genau so viel freie El. enthält, als sie ohne den Einfluss der Condensatorplatte von der Quelle hätte aufnehmen können. Trennt man beide Platten, so wird die gegenseitige Einwirkung der El. unterbrochen und jede derselben verbreitet sich über ihre Platte nach den gewöhnlichen für die freie El. geltenden Gesetzen.

Man sieht leicht ein, dass die ganze Menge von El., welche nach diesem Verfahren auf der Collectorplatte gesammelt werden kann, zur Dichtigkeit der Elektricitätsquelle in directem Verhältnisse stehen, oder dass sie ein Vielfaches von derjenigen Menge seyn muss, die derselben Platte ohne den verdichtenden Einfluss hätte mitgetheilt werden können.

Ein und derselbe Condensator wird sich demnach in demselben Verhältnisse stärker laden lassen, als die elektrische Dichtigkeit der zu prüfenden constanten Elektricitätsquelle einen höhern Grad besitzt.

Es ist durchaus nothwendig, dass beide Platten mit Firniss überzogen werden, um dadurch eine möglichst vollkommene Gleichförmigkeit an den Berührungsflächen herbeizuführen. Zwei Condensatorplatten, welche diese Art Gleichförmigkeit nicht besitzen, werden schon durch das bloße Auflegen und Wiederabnehmen elektrisch.

Die Condensatorplatten erhalten gewöhnlich gegen 3 Zoll Durchmesser, weil diese Dimension sich als die vortheilhafteste im Gebrauche herausgestellt hat. Kleinere Platten sammeln nämlich nicht genug Elektricität, größere sind schwer vollkommen eben zu erhalten, und noch schwerer ist es, sie horizontal von einander abzuheben.

Man pflegt die Collectorplatte unmittelbar auf einem Elektroskope von genügender Empfindlichkeit zu befestigen, und letzteres behufs der Horizontalstellung mit drei Schraubenfüßen zu versehen. Hat nun der Condensator eine Ladung erhalten, so hebt man den Deckel, ohne seine horizontale Lage zu ändern, ab, worauf die El. der untern Platte sogleich

zu den Pendeln des Elektroskops strömt, und bei genügender Dichtigkeit dieselben zur Divergenz bringt. B.

**Conductor** (Leiter); ein Ausdruck, womit man im Allgemeinen einen guten Leiter der Elektrizität bezeichnet. Insbesondere versteht man aber darunter kugelförmige, cylindrische oder auch anders gestaltete Körper aus Metallblech oder doch mit einem metallischen Ueberzuge versehen, welche auf gefirnisssten Glasfüßen ruhen oder sonst auf eine geeignete Weise isolirt werden können und einen wesentlichen Bestandtheil des elektrischen Apparates ausmachen. So z. B. führt der erste Leiter der Elektrisirmaschine, nämlich der Theil derselben, worauf sich die erregte Elektrizität unmittelbar ansammelt, in der Regel den Namen des Conductors. B.

**Coniin.** Vegetabilische Salzbase, Bestandtheil des Schierlings (*Conium maculatum*). Von Giesecke zuerst beobachtet, von Geiger 1831 zuerst im reinen Zustande dargestellt \*).

Formel:  $C_{10}H_{22}N_2$  — Zeichen:  $\overset{\dagger}{\text{Co}}$ .

Zusammensetzung (Ortigosa):

	in 100 Theilen.
• 16 At. Kohlenstoff . . . 1213,60	76,31
32 „ Wasserstoff . . . 199,67	12,55
2 „ Stickstoff . . . 177,04	11,14
1 At. Coniin . . . 1590,31	100,00

Das Coniin findet sich in allen Theilen des Schierlings, in größter Menge jedoch in den noch nicht ganz reifen Früchten; beim Reifen derselben scheint es sich zum Theil zu verlieren. In den Blättern ist es in weit geringerer Menge enthalten, und es verschwindet fast ganz beim Trocknen derselben, während es sich in den Früchten beim Trocknen ziemlich unverändert erhält. Es ist besonders ausgezeichnet dadurch, dass es mit Wasserdämpfen leicht wie ein ätherisches Oel überdestillirt, eine Eigenschaft, auf der seine Darstellungsweise beruht. Durch Destillation des Schierlings mit Wasser wird kein Coniin erhalten, weil es in demselben an eine Säure gebunden, und in dieser Verbindung nicht flüchtig ist. Setzt man dagegen bei der Destillation eine stärkere Base zu, so wird das Coniin aus seiner Verbindung ausgeschieden, und destillirt nun vollständig über. Um das Coniin darzustellen, werden die zerquetschten Früchte mit 4 bis 6 Thln. Wasser und etwa  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts starker Kalilauge destillirt, so lange bis die übergehende Flüssigkeit keinen merklichen Geruch mehr besitzt. Das Destillat reagirt stark alkalisch; es enthält neben Coniin noch ein flüchtiges Oel und viel Ammoniak. Man neutralisirt es mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt das sich dabei auf der Oberfläche abscheidende ätherische Oel, und verdunstet die Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Consistenz eines Syrups, wobei sie durch Zersetzung eines Antheils Coniin sich braun färbt. Die syrupdicke Masse wird wiederholt mit einem Gemisch von 1 Thl. Aether und 2 Thln. Alkohol von 90° behandelt, so lange dadurch noch etwas ausgezogen wird; das schwefelsaure Coniin löst sich in der Flüssigkeit auf, während das Ammoniaksalz ungelöst zurückbleibt. Die von letzte-

\*) Geiger's Magazin für Pharmacie, Bd. 35 und 36. Ann. d. Chem. u. Pharm. 42. p. 313.

rem getrennte klare Lösung destillirt man im Wasserbade, um den Alkohol und Aether zu entfernen; der Rückstand hält jedoch einen Antheil Alkohol hartnäckig zurück, zu dessen Entfernung er mit etwas Wasser vermischt und wieder im Wasserbade verdunstet werden muss. Die so erhaltene syrupdicke Masse vermischt man nun mit etwa der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Kalilauge, so dass sie stark alkalisch reagirt, und unterwirft sie in einem Bade von Chlorcalcium einer etwas raschen Destillation. Gewöhnlich geht dabei im Anfange ein dünnflüssiges Liquidum in geringer Menge über, welches eine Lösung von Coniin in noch etwas zurückgehaltenem Alkohol ist; dieses trübt sich durch das spätere Destillat, und sobald dieses eintritt, vertauscht man die Vorlage mit einer andern, die stark abgekühlt werden muss. Durch fortgesetzte Destillation erhält man nun in der Vorlage zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere öartige aus wasserhaltigem Coniin besteht, und die untere dünnflüssige eine Lösung von Coniin in Wasser ist. Man destillirt bis fast zur Trockne, gießt dann die untere wässrige Flüssigkeit in die Retorte zurück und destillirt, am besten mit Zusatz von etwas Kalihydrat, um das Wasser besser zurückzuhalten, von neuem, so lange noch öartiges Coniin übergeht. Letzteres wird nun zur Entfernung des aufgelösten Wassers einige Zeit mit Chlorcalcium unter öfterm Umschütteln in Berührung gesetzt, dann davon abgegossen, und in einem ganz trocknen und luftfreien Apparat mit abgekühlter Vorlage rasch überdestillirt. Wendet man keinen luftleeren Apparat an, so wird ein Theil des Coniins bei der Destillation zersetzt. Das Destillat wird nun endlich zur Entfernung von noch etwas darin aufgelöstem Ammoniak in den luftleeren Raum neben concentrirte Schwefelsäure gestellt, so lange noch Bläschen von Ammoniakgas daraus entweichen; sobald dieses nicht mehr stattfindet, nimmt man es heraus, weil sonst auch das Coniin sich verflüchtigt und mit der Säure verbindet. Das reine Coniin muss nun in hermetisch verschlossenen und am besten ganz damit angefüllten Gefäßen aufbewahrt werden.

Auf ähnliche Weise kann man das Coniin aus dem Schierlingskraute darstellen. Man muss dasselbe im frischen Zustande, und am besten kurz vor der Blüthe gesammelt, anwenden. Die Ausbeute ist hier jedoch weit geringer, wie bei Anwendung der Früchte; Geiger erhielt aus 6 Pfd. frischen oder 9 Pfd. trocknen Früchten fast 1 Unze, aus 100 Pfd. frischen Krauts kaum 1 Drachme Coniin.

Das Coniin stellt ein farbloses, durchsichtiges, öartiges Liquidum dar, von eigenthümlichem, höchst starken und widrigem Geruch, der in einiger Entfernung dem des Schierlings ähnlich ist, in der Nähe aber davon abweicht, die Augen zu Thränen reizt, und Kopfweh und Schwindel verursacht. Sein Geschmack ist scharf brennend und widerlich ta-backartig. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der bei gelindem Erwärmen verschwindet, und an der Luft braun wird. Ins Auge gebracht, bewirkt es keine Erweiterung der Pupille. Im wasserfreien Zustande zeigt es keine alkalische Reaction; enthält es aber nur eine geringe Menge Wasser, so reagirt es stark und bleibend alkalisch. Bei Abschluss der Luft erhält es sich unverändert, aber bei Luftzutritt zersetzt es sich langsam, wird unter Freiwerden von Ammoniak erst gelb, dann braun, dickflüssig, und verwandelt sich endlich in eine harzartige, bitter schmeckende Materie. Sein specif. Gew. ist 0,89. Es siedet bei  $+212^{\circ}$  (Ortig.) und destillirt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung vollständig über; bei

Luftzutritt destillirt, wird ein Theil zerstört, indem dieselbe Zersetzung stattfindet, die das Coniün, wiewohl langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft erleidet. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich mit Leichtigkeit. Es ist brennbar mit heller stark rufsender Flamme. Es löst Wasser auf und wird selbst, wiewohl in geringerm Grade, vom Wasser aufgenommen. Beides geht um so leichter von Statten, je niedriger die Temperatur ist, woher es kommt, dass sowohl das bei einer niedrigeren Temperatur mit Wasser gesättigte Coniün, wie die gesättigte Lösung desselben in Wasser schon beim Erwärmen in der Hand sich trüben und beim Erkalten wieder klar werden. Bei gewöhnlicher Temperatur löst das Coniün etwa  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasser, ohne seine ölige Consistenz zu verlieren; bei  $-6^{\circ}$  löst es mehr wie ein dem seinigen gleiches Gewicht Wasser auf und wird dadurch dünnflüssiger. Die wässrige Lösung wird durch Galläpfelinctur getrübt und setzt nach und nach braune Flocken ab. Auf Zusatz von Jodlösung geräth sie ohne deutliche Erwärmung in ein scheinbares Kochen; es entsteht ein safran-gelber, schnell wieder verschwindender Niederschlag, und es bedarf einer großen Menge Jod, um die Flüssigkeit dauernd braun zu färben. Mit wasserfreiem Alkohol ist das Coniün in jedem Verhältnisse mischbar; auch von wasserhaltigem Weingeist wird es leicht gelöst, und eine Lösung von 1 Thl. Coniün in 4 Thln. Alkohol wird durch Wasser nicht mehr getrübt. Von Aether erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 6 Thle. zur Lösung; von fetten und ätherischen Oelen wird es leicht aufgelöst. Von Alkalien wird es nicht verändert, dieselben vermindern aber seine Löslichkeit in Wasser. Die Salzbilder und die concentrirten Säuren zerstören das Coniün mit Heftigkeit, und es zeigt dabei zum Theil prachtvolle Farbenercheinungen. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirte Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; bei größerm Zusatz kommt die Mischung ins Kochen, und färbt sich unter Entwicklung von salpetriger Säure orange. Durch trocknes Chlorwasserstoffgas wird es im Anfange purpurroth, dann indig-blau gefärbt. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weiße Nebel, wird dunkelgrün, später braun und extractartig. Mit Jod bildet es unter Erwärmung dicke weiße Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Jod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Licht schwarzroth, endlich dick und extractähnlich.

Das Coniün gehört zu den giftigsten Stoffen, und führt, schon in sehr geringer Menge auf irgend ein Gewebe des Körpers gebracht, das die schnelle Verbreitung des Giftes vermitteln kann, rasch den Tod herbei. Seine Wirkung ist der des Schierlings gleich und besteht in einer Erschöpfung der Nerventhätigkeit, zunächst des Rückenmarks, indem es eine schnell zunehmende Lähmung der Muskeln verursacht, welcher Asphyxie aus Erschlaffung folgt. 1 Tropfen Coniün in das Auge eines Kaninchens gebracht, tödtete dasselbe in 9 Minuten; 3 Tropfen auf dieselbe Weise einer starken Katze applicirt, bewirkten in  $1\frac{1}{2}$  Minuten den Tod derselben, und 5 Tropfen in den Schlund eines kleinen Hundes gebracht, tödteten denselben innerhalb einer Minute. *Schn.*

**Coniinsalze.** Im reinen Zustande, durch Verdunsten ihrer Lösungen im luftleeren Raume erhalten, sind sie farblos, neutral, zum Theil, wiewohl schwierig, krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Wein-

geist, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether, unlöslich in reinem Aether. Manche zerfließen an der Luft. Sie besitzen einen widerlich bittern und scharfen tabackähnlichen Geschmack. Im trocknen Zustande sind sie geruchlos, aber ihre wässrige Lösung riecht stets etwas nach Coniin. Sie wirken nach Geiger's Beobachtungen minder giftig, wie reines Coniin, nach den Versuchen von Christison dagegen wird die Wirksamkeit des Coniins durch Neutralisation mit Säuren bedeutend erhöht. 2 Gran Coniin mit Salzsäure neutralisirt, und einem kleinen Hunde in eine Ader gebracht, tödteten denselben in wenigen Secunden. Die wässrige Lösung der Coniinsalze giebt mit Jodauflösung einen safran-gelben Niederschlag, der bald wieder verschwindet, und wird durch Gall-äpfelinctur und Platinchlorid flockig gefällt; mit Alkalien entwickelt sie den eigenthümlichen Geruch des Coniins. An der Luft verändert sich die Lösung nach und nach durch Zersetzung des Coniins; sie nimmt dabei eine schön rothe oder violette Farbe an, die später zum Theil in eine grüne und dunkelblaue übergeht und auf Zusatz von Alkalien wieder verschwindet. Ist die Lösung ganz neutral, so färbt sie sich oft nur gelb oder bräunlich. Beim Verdunsten ihrer Lösungen in der Wärme und bei Luftzutritt werden die Coniinsalze weit rascher zerstört, und es scheint dabei das Coniin eine ähnliche Zersetzung wie im isolirten Zustande an der Luft, zu erleiden. Die Lösungen färben sich dabei braun, und lassen braune Flocken fallen; setzt man dann ein Alkali zu, so wird Ammoniak neben Coniin frei, und eine dunkelbraune, bitter schmeckende harzähnl-iche Materie ausgeschieden, die keine giftigen Wirkungen mehr zeigt.

Chlorwasserstoffsäures Coniin. Stellt man unter die Glocke der Luftpumpe ein Gefäß mit rauchender Salzsäure und ein anderes mit Coniin, so findet man nach kurzer Zeit in beiden Gefäßen chlorwasserstoffsäures Coniin in ansehnlichen, farblosen durchsichtigen Blättern krystallisirt. Es löst sich leicht in Wasser und wird an der Luft feucht. Verdunstet man die Auflösung bei Luftzutritt, so erhält man es wieder in Blättern krystallisirt, wobei es jedoch theilweise die oben angegebene Veränderung erleidet (J. L.).

Platin-Doppelsalz,  $\text{Cn}, \text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ , wird in orangegelben Krystallen erhalten beim Vermischen einer weingeistigen Coniinlösung mit Platinchlorid. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (Ortigosa).

Salpetersäures Coniin. Wird Coniin mit Salpetersäure neutralisirt, und die Lösung an der Luft verdunstet, so bleibt eine braune zerfließliche, extractähnliche Masse zurück, die mit kleinen Nadeln und krystallinischen Körnern vermischt ist.

Weinsaures Coniin. Seine Lösung, an der Luft verdunstet, trübt sich, bekommt eine grüne, dann braune Farbe, und hinterläßt eine extractförmige Masse, in der sich kleine körnige Krystalle befinden. Beim Wiederauflösen in Wasser bleiben braune Flocken ungelöst zurück.

Essigsäures Coniin trocknet beim Verdunsten an der Luft zu einer braunen firnissähnlichen Masse ein, die mit Wasser eine trübe Lösung bildet.

Schn.

Coniinsäure. — Von Peschier im Schierling (*Conium maculatum*) aufgefunden, in ihrer Existenz jedoch noch zweifelhafte organische Säure.

Wl.

Contact-Elektricität s. Contact-Theorie und Elektricität durch Berührung.

Contact-Theorie, Volta'sche Theorie, ist der Name für diejenige galvanisch-elektrische Ansicht, nach welcher man die bloße Berührung zweier Körper und zwar zunächst zweier Leiter, als eine unerschöpfliche Quelle elektrischer Erregung betrachten muss.

Diese Theorie, von Alexander Volta begründet, fand zuerst in Galvani, dem Entdecker der nach ihm benannten Klasse elektrischer Phänomene, welcher den Schlüssel zur Erklärung derselben in einer eigenthümlichen thierischen Elektricität zu finden hoffte, einen sehr heftigen Gegner. Aus diesem Kampfe jedoch siegreich hervorgegangen, ist sie nach der Hand und fortwährend bis auf die neueste Zeit hin, von den Anhängern der chemisch-elektrischen Theorie aufs eifrigste angegriffen und bestritten worden. Sie ist dessenungeachtet, in ihrer Hauptgrundlage ungeändert, die Ansicht des größern Theils, wenigstens der deutschen Naturforscher geblieben. Ihre kräftigsten Vertheidiger waren: nächst Volta, Berzelius und Davy und in neuerer Zeit hauptsächlich Pfaff in Kiel und Fechner.

Den eigentlichen Kern der Contact-Theorie, so wie sie jetzt verstanden wird, bilden die folgenden Fundamentalsätze:

Wenn zwei Körper, beide Leiter der Elektricität, im Uebrigen gleichgültig, ob fest oder flüssig, in Berührung treten, so äußert sich an den Berührungsstellen eine eigenthümliche elektrisch erregende oder elektromotorische Kraft. Durch den Einfluss derselben wird das elektrische Gleichgewicht auf beiden Körpern gestört, auf dem einen  $+E$ , auf dem andern  $-E$  angehäuft, und beide Principe können ungeachtet der gut leitenden Beschaffenheit der einander berührenden Stoffe, und ohne von ihrem Bestreben einander anzuziehen, ja selbst einander zu binden, irgend etwas eingebüßt zu haben, doch nicht zu einander übertreten.

Dieses Verhalten ist jedoch nur innerhalb einer gewissen Gränze wahr. Ueber dieselbe hinaus wird die gegenseitige Anziehung stärker als die den natürlichen Zustand vertheilende Kraft. Die elektrische Anhäufung auf beiden Erregern oder Elektromotoren kann daher diese Gränze, welche, wie die elektromotorische Kraft selbst, zwischen je zwei verschiedenen Körpern eine verschiedene ist, nicht überschreiten.

Der elektrischen Erregung beim Contacte geht keine chemische Aenderung an den erregenden Flächen als nothwendige Bedingung vorher, noch ist eine solche Aenderung nothwendige Folge des Zustandes der Vertheilung. Die Erregung lässt sich daher nach gänzlicher oder auch nur theilweiser Entfernung der angehäuften Elektricitäten, so oft man will, erneuern. Z. B. mit demselben Kupfer-Zinkpaare kann der Condensator unzählig oft geladen werden, oder zwei an einander abgeschliffene Platten, Kupfer und Zink, können, nach der Berührung getrennt und entladen, durch erneuerte Berührung stets wieder erregt werden. Die Erfahrung hat keine Gränzen dieses Verhaltens kennen gelehrt.

Die chemisch einfachen Körper bilden unter einander eine Reihe, die sogenannte Spannungsreihe, welche das Charakteristische hat, dass irgend ein Körper derselben, mit dem in der Reihe ihm vorangehenden in Berührung gebracht  $-E$ , von dem nachfolgenden dagegen

+ E., annimmt. Man betrachtet das Kalium als das obere oder positive Ende, den Sauerstoff als das negative Ende dieser Reihe.

Auch unter den zusammengesetzten Körpern finden sich mehre, welchen in der Spannungsreihe eine bestimmte Stellung angewiesen werden kann. Dahin gehören: Braunstein, Eisenoxyd, Schwefeleisen, Schwefelblei. Dagegen die meisten zusammengesetzten Stoffe, zumal wenn sie sich im aufgelösten Zustande befinden, zeigen bei der Berührung mit Metallen ein sehr abweichendes und häufig gerade entgegengesetztes Verhalten. Z. B. Zink wird vom Platin positiv, von verdünnter Schwefelsäure negativ erregt, dagegen Platin von verdünnter Schwefelsäure positiv. Wird daher ein verbundenes Zink-Platinpaar, sowohl auf der Zinkseite wie auf der Platinseite mit Schwefelsäure in Berührung gesetzt, so begünstigen sich die an den verschiedenen Berührungsflächen eintretenden Erregungen wechselseitig, und auf diese Weise wird den vertheilten Elektricitäten, z. B. der + E. des Zinks und der — E. des Platins ein Weg eröffnet, um durch das leitende System selbst zu einander überzugehen. Weil nun die von den Berührungsstellen abfließenden Elektricitäten durch die elektromotorische Kraft stets wieder erneuert werden, so entsteht hierdurch der fortdauernde elektrische Strom oder der Kreislauf der Elektricitäten in der geschlossenen Kette.

Durch Gründe ähnlicher Natur wird der elektrische Strom einer jeden andern galvanischen Kette hervorgerufen. Die chemische Zersetzung der Flüssigkeit ist zwar eine sehr häufige, ja die gewöhnliche, aber keineswegs eine nothwendige Begleiterin des Stroms, und verhält sich zu demselben wie die Wirkung zur Ursache. (Man vergleiche den Artikel chemisch-elektrische Theorie.)

B.

**Convolvulin.** — Von Clamor Marquart in der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* aufgefunden. Die frischen, zerschnittenen Wurzeln wurden mit Weingeist erschöpft, der Weingeist von den Tincturen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Gallustinctur gefällt, der Niederschlag mit Kalkhydrat gemischt, mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdampft. Der in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure neutralisirte Rückstand lieferte strahlig vereinte Nadeln, die ohne Rückstand verbrannten und deren Lösung durch Gallustinctur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniak gefällt wurde.

Wl.

**Copaivabalsam** (Copaiba- oder Copahubalsam, *Résine (Baume) de Copahu*, *Balm of Copaiva*).

Er wird aus den verschiedenen Arten der Gattung *Copaifera*, *Copaifera officinalis*, *C. multijuga*, *C. Langsdorffii*, *C. bijuga* u. a. in mehreren Gegenden Amerika's (Columbien, Brasilien, Para, Cayenne, Antillen) auf die Weise gewonnen, dass man in der Regenzeit oder kurz darnach tiefe Einschnitte oder Böhrlöcher in die Bäume macht, wo dann der harzige Saft in so reichlicher Menge herausfließt, dass in einigen Stunden zwei bis drei Mals davon gesammelt werden können. Man unterscheidet im Handel den weissen brasilianischen Balsam von dem weniger geschätzten Balsam, der von den Antillen kommt, wo er aus *C. Jacquinii* gewonnen wird. Der brasilianische Balsam ist im frischen Zustande hellgelb und vollkommen durchsichtig, wenig zähe, von der Consistenz des Baumöls oder eines dünnen Syrups; er besitzt einen eigenthümlich aromatischen, nicht unangenehmen Geruch und einen anhaltend bitteren, reizenden Geschmack. Das specif. Gew. des frischen ist 0,95, gewöhnlich

schwankt es zwischen 0,975 und 0,997. Längere Zeit der Luft ausgesetzt wird er trübe bräunlichgelb, zähe, terpeninartig klebend und zuletzt fest, wobei er seinen Geruch verliert. Der Balsam von den Antillen ist von goldgelber oder bräunlicher Farbe, er ist consistenter, undurchsichtig (durchscheinend) und besitzt einen unangenehmen terpeninartigen Geruch.

Der Copaivabalsam ist in Wasser unlöslich, theilt ihm jedoch seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack mit. In wasserfreiem Alkohol, in Aether, in fetten und ätherischen Oelen ist er in allen Verhältnissen löslich; Alkohol von 80 Proc. löst nur  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{5}$  seines Gewichtes auf. In der Wärme löst er Schwefel und Phosphor bis zu  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes, wasserfreier Alkohol scheidet sie wieder aus. Er absorbiert Chlorgas, wobei er sich unter Bildung von Salzsäure trübt; mit Schwefelsäure vermischt, entwickelt sich schweflige Säure, der Balsam färbt sich roth oder braun und nimmt eine klebrige Consistenz an. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig, verdünnte weniger darauf ein; es bildet sich dabei ein gelbes hartes Harz, das sich theilweise in der Säure löst zugleich mit einer gelben bitteren, in Alkohol und Wasser löslichen Substanz. Salzsäure färbt ihn roth, ohne viel davon aufzulösen.

Mit Basen vereinigt sich der Copaivabalsam leicht. Vermischt man 3 Thle. Balsam und 1 Thl. einer klaren, reinen Kalilauge, die  $\frac{1}{2}$  Kalihydrat enthält, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Kali sich trennt in eine klare Flüssigkeit und eine oben schwimmende Copavaseife, welche dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche klare Lösung hat, und die mit vielem Wasser eine opalisirende Flüssigkeit bildet. Wasserfreier Alkohol löst diese Seife zu einer trüben Flüssigkeit, die nach einigen Stunden weiße Flocken absetzt, wasserhaltiger Alkohol giebt damit eine klare Auflösung. Natron und Ammoniak verhalten sich analog. Eine Lösung von 9 Thln. Balsam in 2 Thln. Ammoniak von 0,95, setzt an einem warmen Orte von  $10^{\circ}$  Krystalle eines indifferenten Harzes ab, die mit Aether gewaschen und in Alkohol gelöst nach dem Verdunsten desselben farblos, durchsichtig und weich sind; an der Luft und unter Wasser erhärten dieselben und werden brüchig. Kalk- und Barytwasser wirken wenig auf den Balsam ein, durch doppelte Zersetzung können aber Verbindungen damit dargestellt werden. Bemerkenswerth ist seine Affinität zu Bittererde; 1 Thl. Magnesia wird von 30 Thln. Copaivabalsam zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst.

Der Copaivabalsam ist von mehreren Chemikern analysirt worden, die Resultate der Analysen weichen jedoch von einander ab, was sich aus der Verschiedenheit der Balsame und der Species, von denen sie gewonnen worden, erklärt. *Stoltze* fand darin 45,59 Thle. eines flüchtigen, durch Destillation mit Wasser erhaltenen Oels, 52,75 Thle. eines gelben brüchigen Harzes (das Alphabarz von *Berzelius*); 1,66 Thle. braunes schmieriges Harz (das Betabarz von *Berzelius*). *Gerber* fand 41 Thle. ätherisches Oel, 51,38 Thle. gelbes sprödes Harz, 2,18 Thle. braunes schmieriges Harz, das sich in Petroleum nicht löst, 5,44 Wasser und Verlust (*Brandes' Archiv. XXX. S. 147*). Nach *Durand (Geiger's Magazin. 1830. Sept. S. 237)* enthält der Copaivabalsam außerdem noch eine geringe Menge einer Säure, eine fettige Substanz, die bei der Auflösung des Balsams in Alkohol von 0,842 zurückbleibt, Spuren von Chlorcalcium und eine süßliche Substanz.

Der Copaivabalsam dient zum Verfertigen von Durchzeichnenpapier,

zu Lackfirnissen und besonders findet er in der Medicin eine häufige Anwendung. Er kommt nicht selten verfälscht vor, jedoch sind die kleinen Abweichungen in Farbe, Consistenz, Geschmack, Geruch nicht immer Verfälschungen zuzuschreiben. Die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel sind fette Oele, vorzüglich Ricinusöl und Terpentin. Der letztere wird beim Erhitzen des Balsams durch den Geruch nach Terpentinöl erkannt; fette Oele bleiben beim Auflösen des Balsams in Alkohol von 90° ungelöst und sind auf diese Weise leicht zu erkennen. Das in Alkohol lösliche Ricinusöl lässt sich nachweisen, wenn man den Balsam an der Luft mit Wasser kocht. War er rein, so hinterlässt er ein Harz, das beim Erkalten brüchig wird, der mit fettem Oel verfälschte bleibt hingegen weich. Eine einfache Prüfung besteht darin, dass man ein bis zwei Tropfen Balsam auf ein Blatt Papier fallen lässt, welches man über glühende Kohle hält. Der reine Balsam hinterlässt einen durchsichtigen, harten Fleck; war er mit Ricinusöl verfälscht, so ist der Fleck weich und mit einem fetten Ring umgeben.

Sl.

Copaivabalsamöl, *essence de copahou*. Es wird aus Copaivabalsam durch Destillation mit Wasser erhalten; das Oel trennt sich nur schwierig vom Balsam und es muss das Wasser 6 — 8mal über den Balsam abgezogen werden. Destillirt man den Balsam für sich, so geht nach Durand das Oel erst bei 260° — 275° über. Nach Ader kann man das Oel vom Balsam trennen, wenn man 100 Thle. davon mit gleichen Theilen Alkohol von 0,836 specif. Gew. stark schüttelt, dann 37½ Thle. Kalilauge hinzufügt, schüttelt und mit 150 Thln. Wasser verdünnt, wo sich das Oel allmählig absondert. Es ist wasserklar, besitzt den Geruch des Balsams und einen scharfen Geschmack. Das specif. Gew. des frisch destillirten ist = 0,91, unter dem Einfluss der Luft steigt es auf 0,96. Bis zu — 30° abgekühlt, trübt es sich und lässt einige Krystalle fallen, die schwerer als Wasser sind. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von 90procentigem Alkohol bedarf es 4 Thle. zu seiner Lösung. Kalium wird nicht darin oxydirt. Es verbindet sich mit Chlor und Jod, vom erstern wird es verdickt, vom letztern schwarzroth gefärbt. Von Salpetersäure wird es in ein eigenthümlich riechendes Harz verwandelt. Essigsäure, Oxalsäure, Bernstein säure und Benzoësäure bilden damit Verbindungen. Blanchet, der dieses Oel gleichfalls untersuchte, erhielt es durch Destillation des Balsams mit Wasser, wobei 1 Thl. Oel und 32 Thle. Wasser übergingen, es wurde rectificirt und sodann durch Chlorealcium entwässert. Es ist farblos, dünnflüssig, von aromatisch süßem Geruch, ohne Wirkung auf Lackmus, hat ein specif. Gew. von 0,878, kocht bei 245° — 260° und wird dabei verändert, indem es dick wird und sich färbt; es bedarf 25 — 30 Thle. Alkohol von 0,85 specif. Gew. und 2½ Thle. wasserfreien Alkohol zur Lösung. Mischt sich in allen Verhältnissen mit alkoholfreiem Aether, kaum mit der Hälfte seines Gewichts gewöhnlichem Aether. Auf Kalium ist es ohne Wirkung; mit Jod verbindet es sich ohne Verpuffung. Salpetersäure von 1,32 zersetzt es mit Hülfe der Wärme unter Bildung eines harzähnlichen Körpers; Schwefelsäure färbt es rothbraun. Unter Einwirkung des Sonnenlichts verbindet es sich mit Chlorgas unter heftiger Wärmeentwicklung, wobei es sich gelb, dann blau und zuletzt grün färbt. Die Analyse gab 88,46 Kohlenstoff und 11,54 Wasserstoff, woraus Blanchet die Formel  $C_{10}H_{16}$  berechnete. Das Oel findet in neuerer

Zeit Anwendung in der Medicin. Ueber seine Verbindung mit Salzsäure s. Copaiivyl. Das Copaivabalsamöl gehört zu denjenigen Körpern, welche man als Camphene zu bezeichnen pflegt (s. d. Art.). Sl.

Copaivaharz, Copaiivasäure. Zusammensetzung nach H. Rose:  $C_{40}H_{64}O_4$ .

Dieses Harz kommt in dem Copaivabalsam mit einem flüchtigen Oel verbunden vor. Man erhält es, wenn man das Harz, das nach dem Abdestilliren des flüchtigen Oels vom Balsam zurückbleibt, mit kaltem Petroleum behandelt, wodurch das gelbe Harz unter Zurücklassung eines nicht weiter untersuchten braunen, schmierigen, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslichen Harzes (das Betaharz von Berzelius) aufgelöst wird. Beim Verdunsten des Petroleums bleibt es als eine gelbe, harte brüchige Masse, die noch schwach den Geruch des Balsams besitzt, zurück. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhält man es in Krystallen. Man kann es ohne Anwendung von Steinöl erhalten, wenn man das vom Oel befreite Harz in Alkohol löst und krystallisiren lässt. Nach Schweitzer erhält man es durch Auflösen des Balsams in kautischem Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten schiefsen Krystalle dieses Harzes an, die man durch Waschen mit Aether und Krystallisiren aus Alkohol rein erhält. Es krystallisirt in ansehnlichen prismatischen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die weich sind und an der Luft undurchsichtig werden. Sie sind in Aether, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, sowie in Schwefelkohlenstoff löslich. In Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure ist es ein wenig löslich, wird aber durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Salpetersäure wirkt darauf ein wie auf den Balsam selbst. Mit Basen bildet es salzartige Verbindungen. Seine Zusammensetzung ist der des Colophons und Camphors gleich; es besteht in 100 Thln. aus 79,26 Kohlenstoff, 10,15 Wasserstoff und 10,59 Sauerstoff. Man kann dieses Harz, das Berzelius Alphaharz nennt, als das Oxyd des Copaivabalsamöls, das nach der Formel  $C_{40}H_{10}$  zusammengesetzt ist, betrachten (H. Rose). In den Verbindungen mit Salzbasen enthält das Harz die 4fache Menge des Sauerstoffs der Basen. Wegen seiner Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, hat man dieses Harz auch Copaiivasäure genannt.

Fehling hat ein Harz untersucht, welches sich aus einem etwas trüben Balsam abgesetzt hatte und welches er durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten in prismatischen, in Aether und Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Krystallen erhielt, die nach der Formel  $C_{40}H_{23}O_6$  zusammengesetzt waren. Sl.

Copaiivasäure s. Copaiivaharz.

Copaiivén s. Copaiivyl und Camphen.

Copaiivilen s. Camphen Thl. II. S. 49.

Copaiivyl, salzsaures. Zur Darstellung dieses Körpers bediente sich Blanchet des durch Destillation des Copaivabalsams ohne Wasser erhaltenen Oels. Es war gelbgrün, und von empyreumatischem Geruch. Sein Siedpunkt war bei  $250^{\circ}$ , im übrigen hatte es die Eigenschaften des durch Destillation mit Wasser erhaltenen Oeles. Leitet man trocknes salzsaures Gas durch dieses Oel, das man vorher durch Chlorcalcium entwässert, so färbt es sich unter Wärmeentwicklung braun, und man erhält ein krystallinisches Product, welches durch Pressen zwischen Löschpapier vom unveränderten Oele befreit, in Aether gelöst, durch

Alkohol von 0,85 wieder gefällt und mit demselben Alkohol gewaschen wird. Das so erhaltene salzsaure Copaiyl hat das Ansehen des chlorsauren Kalis; es ist geruchlos, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in warmem Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Es schmilzt leicht, bei 185° kocht es und erstarrt bei 54°. Es ist nicht sublimirbar; in Weingeist gelöst wird es durch salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul zerlegt. Salpetersäure hat keine Wirkung darauf in der Kälte, beim Erwärmen entwickelt sich daraus Stickgas. Rauchende Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, löst es aber in der Wärme auf; bei weiterem Erhitzen wird Salzsäure ausgetrieben und beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch ab. Es besteht in 100 Thln. aus 57,97 Kohlenstoff, 8,51 Wasserstoff und 33,52 Chlor, was der Formel  $C_{10}H_{18}Cl_2$  entspricht und wonach es dieselbe Zusammensetzung wie der Citronölcamphor hat (*Blanchet, Annal. d. Pharm. u. Chem. VII. 158*). Soubeiran und Capitaine, welche diesen Körper ebenfalls untersuchten und welche die Analyse von Blanchet bestätigten, nannten ihn salzsaures Copaiven. Das Radical dieser Verbindung konnten sie nicht isoliren, da es bei der zur Zersetzung derselben nöthigen Temperatur selbst zersetzt wird. Die flüssige Chlorwasserstoffverbindung, die sich gebildet hatte, hielt von der festen Verbindung aufgelöst und konnte nicht isolirt werden. Wird die letztere mit Schwefelblei destillirt, so erhält man nach Blanchet ein übelriechendes knoblauchähnlich riechendes Product.

Sl.

Copal. — (*Gummi Copal, Resina Copal, Résine Copal*). Dieses Harz leitete man gewöhnlich von *Rhus copallinum* ab. Nach neueren Nachrichten von v. Martius und Heine soll es von mehreren Arten *Hymenaea*, vorzüglich *H. Courbaril*, die in Amerika wächst, *Trachylobium* und *Fouapa* kommen, nach Perrotet von *Hymenaea verrucosa*, einem in Madagascar und Indien einheimischen Baume. Es ist wahrscheinlich, dass es von den Bäumen kommt, die auch Anime- und Dammar-Harz liefern, und nur durch die Einwirkung von Luft und Wasser etwas verändert ist. Er hat viel Analoges mit dem Bernstein. Man unterscheidet im Handel gewöhnlich zwei Arten, ostindischen und westindischen. Eine andere Art, die von *Sierra Leone* kommt, wird in Guinea, besonders in der Nähe der Flüsse aus dem Sand ausgegraben und kommt in Stücken von der Größe einer kleinen Kartoffel (*Kugelcopal*) mit rauher thoniger Oberfläche ebenfalls als ostindischer Copal in den Handel. Die ersteren Arten kommen in meistens flachen, außen rauhen Stücken von verschiedener Größe und Form vor.

Der Copal ist ein blassgelbes, durchsichtiges, bis bräunlich gelbes, durchscheinendes, hartes, klingendes Harz (jedoch weniger hart und zähe als der Bernstein) von muschligem Bruch. Er hat ein spec. Gew. von 1,045 bis 1,139, ist geruch- und geschmacklos, lässt sich ohne Zersetzung nicht schmelzen und liefert durch trockne Destillation keine Bernsteinsäure. Er giebt beim Schmelzen und Kochen ein flüchtiges Oel und Wasser ab. Im natürlichen Zustande wird er von absolutem Alkohol sehr wenig aufgelöst, seine Löslichkeit wird jedoch vermehrt, wenn er gepulvert mehre Wochen der Luft ausgesetzt wird, wobei er eine Oxydation erfährt, die durch die Wärme beschleunigt wird und welche der Güte des Copals in Betreff seiner Anwendung zu Firnissen nicht zu schaden scheint. Nach Filhol oxydirt sich der mit Wasser zerriebene

Copal schneller. Ein Zusatz von Camphor vermehrt gleichfalls die Löslichkeit des Copals. In Aether schwillt der Copal stark auf und ist dann vollständig darin löslich. Die erhitze aufgequollene Masse löst sich leicht in heissem Alkohol, den man in kleinen Mengen zusetzen muss, da bei Zusatz von kaltem Alkohol oder von großer Menge heissem auf einmal der aufgequollene Copal gerinnt und unlöslich wird (s. Copalfirniss). Rosmarinöl löst ihn ziemlich leicht auf, weniger Terpentinöl, Steinöl und Schwefelkohlenstoff. Die Copalsorten verhalten sich überhaupt oft sehr verschieden in ihrer Löslichkeit. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Copal auf. In ätzenden Alkalien löst er sich in der Wärme unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs leicht auf; in wässrigem Aetzkali scheidet er sich in der Wärme in zwei Harze, von denen das eine in der Kälte gelöst bleibt, das andere trüb und gallertartig wird. Befeuchtet man nach Berzelius Copalpulver mit Aetzammoniak in verschlossenen Gefässen, so schwillt es zu einer gelatinösen Masse auf, die sich in Alkohol, den man unter Erwärmen nach und nach in kleinen Portionen zusetzt, auflöst. Der indische Copal bleibt nach Filhol bei dieser Behandlung pulverig und wird erst bei Zusatz von Alkohol, der ein Harz daraus löst, gelatinös, dasselbe findet bei Anwendung von Kali statt; die Gallerte wird von mehr Alkohol nicht aufgelöst. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali erweicht der Copal, ohne sich aufzulösen; der durch Schmelzen veränderte löst sich in Alkohol und Terpentinöl. Nach Filhol löst sich der indische Copal weder in Schwefelsäure noch in Alkohol oder den ätherischen Oelen, wenn er nicht vorher durch Oxydation durch Liegen an der Luft, oder durch die Einwirkung der Wärme eine Veränderung erfahren hat. Salpetersäure löst ihn unter Zersetzung.

Der Copal ist von Gay-Lussac und Thénard analysirt worden, er enthält nach ihnen 76,82 Kohlenstoff, 12,55 Wasserstoff, 10,63 Sauerstoff. Filhol hat in neuerer Zeit mehr Copalsorten analysirt und dafür folgende Resultate erhalten.

	Harter Copal von Calcutta.	von daher in weißen flachen Stücken.		von Bombay.	von Madagascar.
Kohlenstoff	80,66	80,34	80,29	79,70	79,80
Wasserstoff	10,57	10,32	10,52	9,90	10,78
Sauerstoff	8,77	9,14	9,19	10,40	9,42

Die verschiedenen Arten von Calcutta und der Copal von Bombay haben hiernach sehr nahe dieselbe Zusammensetzung. Die Analysen des durch Liegen in einer Trockenstube oxydirten pulverisirten Copals von Calcutta gab 77,05 — 77,34 Kohlenstoff, 10,06 — 10,11 Wasserstoff und 12,89 — 12,55 Sauerstoff und eine andere indische Sorte 71,42 — 71,34 Kohlenstoff, 9,24 — 9,22 Wasserstoff und 19,54 — 19,41 Sauerstoff (*Journ. d. Ph. et. Chim. 3me Série. T. I. 303*).

Unverdorben hat den afrikanischen Copal durch Erschöpfen des Copals mit 67 procentigem Alkohol, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Behandeln des Rückstandes mit einer Lösung von Kali in 77 procentigem Weingeist, und Ausziehen der zurückgebliebenen Verbindung von Harz und Kali mit 25 procentigem Alkohol in 5 verschiedene Harze zerlegt (*Schw. Jahrb. d. Ch. u. Ph. XXIX. 1830. S. 460*). Nach einem Verfahren, das im Wesentlichen mit dem von Un-

verdorben übereinstimmt, schied Filhol ebenfalls 5 verschiedene Harze aus dem indischen Copal.

Er fand, dass mehre von diesen Harzen bei der Oxydation in einander übergehen, so dass sie als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals zu betrachten sind.

Die Analyse gab für das

Alphaharz	76,76 — 76,94 Kohlenstoff, 10,12 — 10,24 Wasserstoff, 12,82 — 12,13 Sauerstoff;
Betaharz	76,04 — 76,85 Kohlenstoff, 10,03 — 10,08 Wasserstoff, 13,07 — 12,93 Sauerstoff;
Gammaharz	80,53 — 80,70 Kohlenstoff, 10,43 — 10,66 Wasserstoff, 8,87 — 8,77 Sauerstoff;
Epsilonharz	81,16 — 81,68 Kohlenstoff, 10,54 — 10,43 Wasserstoff, 8,30 — 7,89 Sauerstoff.

Das Deltaharz hat er nicht analysirt. Für das Alphaharz berechnete er aus der Bleiverbindung die Formel  $C_{80}H_{62}O_5$ ; der Zusammensetzung des Epsilonharzes entspricht die Formel  $C_{80}H_{62}O_5$ . (*Journ. d. Pharm. et de Chim. 3me Série. T. I. 540.*)

Sl.

**Copalfirniss.** Zur Darstellung von Firniss wird der Copal gepulvert und bei gelinder Wärme auf dem Ofen getrocknet, wodurch er einen Antheil Wasser verliert. Er ist dann löslich in 96 procentigem, noch leichter in absolutem Alkohol und Terpentinöl. Wird letzteren Camphor oder Ammoniak zugesetzt, so lösen sie den Copal leichter, aber der Firniss trocknet schlecht an der Luft. Dagegen wird die Auflösung des zerriebenen Copals sehr befördert, wenn er mit Glaspulver oder geschlämmter, stark getrockneter Kreide oder Kohlenpulver gemengt wird. Auch soll die Auflösung des Copals besser von Statten gehen, wenn derselbe in Gaze eingebunden in dem Dampf von 96% Alkohol, der nicht bis zum Sieden erhitzt wird, oder im Dampf von siedendem Terpentinöl aufgehängt wird. Copal, den man in Aether zu einer syrupdicken Masse aufschwellen lässt und dann bis zum anfangenden Kochen erhitzt, löst sich bei Zusatz von kleinen Mengen erhitzten Alkohols allmählig auf. Wird der Alkohol in größerer Menge oder kalt zugesetzt, so gerinnt der Copal und wird unlöslich. Zur Auflösung des Copals in Terpentinöl wird er, in erbsengroße Stücke zerschlagen, in einer Glasflasche über Kohlenfeuer vorsichtig erhitzt, so dass er schmilzt ohne braun zu seyn. Man setzt dann Terpentinöl, vorher so weit erhitzt, dass man es kaum in der Hand halten kann, in kleinen Antheilen hinzu, wo bei richtig getroffener Hitze der Copal sich schnell zu einem fast farblosen Firniss auflöst. Im Gegentheil coagulirt er und bleibt ungelöst. Fetten Copalfirniss für Holz erhält man, indem Copal mit Bernstein zusammengeschmolzen, in Terpentinöl aufgeweicht und dann mit ungekochtem, geklärten Oel vermischt wird. Endlich giebt Berzelius noch eine Darstellungsweise des alkoholischen Firnisses für Gegenstände, welchen das Trocknen in der Wärme und die Gegenwart von Ammoniak nicht nachtheilig ist. Copal wird mit starkem Ammoniak digerirt, darin es zu einer klaren Gallerte aufschwillt, die sich beim allmählichen Zusatz von Alkohol zu einem wasserklaren Firniss auflöst. Beim Aufstreichen bildet derselbe einen undurchsichtigen weissen Ueberzug, der beim Erwärmen klar und glänzend wird.

S.

Coprolithen sind die Excremente urweltlicher Thiere, welche vor allen im Lias in unermesslicher Menge vorkommen und deren Natur, welche früher mehrfach unrichtig gedeutet worden, zuerst Buckland genauer erkannt hat. Wollaston fand in den Coprolithen aus der Höhle von Kirkdale phosphorsauren und kohlelsauren Kalk nebst etwas phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Neuerlich untersuchten W. Gregory und R. Walker einen Coprolith aus dem Thoneisenstein von Burdichouse, welcher Schwefelkies eingesprengt enthielt (a), so wie einen andern aus Fifeshire (b), während A. Connell 2 Coprolithen aus dem Kalkstein von Burdichouse (c und d) analysirte.

	a.	b.	c.	d.
Phosphors. Kalk . . .	9,576	63,596	85,08	83,31
Kohlens. Kalk . . .	61,000	24,255	10,78	15,11
Kohlens. Talkerde . . .	13,568	2,888	—	—
Eisenoxyd . . .	6,400	} Spuren	—	—
Kieselsäure . . .			0,34	0,29
Organ. Materie . . .	4,134	3,380 Bitum.	3,95	1,47
Wasser . . .	5,332	3,328 Stoff		
	100,010		100,15	100,18

Auch Fluorcalcium, Manganoxyd und phosphorsaure Talkerde fanden sich in geringer Menge vor.

Augenscheinlich nähert sich die Zusammensetzung dieser Substanzen sehr derjenigen der Knochen, was deren unorganische Bestandtheile anbetrifft, so dass in ihnen sich nur diese Bestandtheile der ursprünglichen Excremente erhalten haben, wengleich sie schon bei ihrer Entstehung zum größten Theil daraus bestanden haben dürften. R.

Cordierit, auch Dichroit, Jolith, Peliom, Fahlunit genannt, ein in Formen des 2- und 2gliedrigen Systems krystallisirendes Mineral, dessen Härte zwischen Quarz und Topas fällt, und dessen specif. Gew. = 2,5 bis 2,6 ist. Es ist durchsichtig bis durchscheinend und im Allgemeinen von blauer Farbe, jedoch mit einem ausgezeichneten Dichroismus begabt, insofern es, senkrecht auf die Hauptaxe gesehen, gelb erscheint. Es kommt in Granit eingewachsen (Finnland, Baiern) oder in Geschieben vor (Ceylon).

Die Zusammensetzung des Cordierits wechselt in den verschiedenen Abänderungen etwas, besonders in Betreff der Talkerde und des Eisenoxyduls, doch lässt sie sich nach den vorhandenen Analysen durch  $3(3 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_3) + 8 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$  bezeichnen. R.

Corianderöl. — Die Samen von *Coriandrum sativum* enthalten nach Trommsdorff 0,47 Proc. eines farblosen, dünnflüssigen, gewürzhaft riechenden und schmeckenden ätherischen Oels, von 0,759 specif. Gew. Es ist löslich in Alkohol und Aether, wird durch Salpetersäure in eine grüne, harzige Masse verwandelt, von Schwefelsäure mit gelber, bald braunroth werdender Farbe gelöst. Mit Jod fulminirt es. Wl.

Coriarin. — Die Blätter von *Coriaria myrtifolia* sollen nach Peschier (*Trommsd. Journ. Bd. 16. S. 57*) eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz enthalten, deren Existenz durch Nees v. Esenbeck zweifelhaft gemacht wurde. Wl.

**Cornin.** Bitterer krystallinischer Stoff aus der Wurzelrinde von *Cornus florida*.

Geiger stellte diesen Stoff dar, indem er die gepulverte Rinde durch Verdrängung mit Wasser erschöpfte und die stark braunroth gefärbte, sehr bitter und adstringirend schmeckende Flüssigkeit mit feuchtem Bleioxydhydrat versetzte; die jetzt nur noch blassgelb gefärbte, rein bitter schmeckende Flüssigkeit wurde zu Extract verdampft und dieses mit absolutem Alkohol behandelt, welcher, mit Hinterlassung von braun gefärbtem Gummi, eine trübe Lösung gab, woraus durch Zusatz von Aether ein Theil des Trübenden abgeschieden werden konnte. Die davon getrennte, noch gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit etwas kohlen-saurem Bleioxyd digerirt, worauf sie nach dem Filtriren völlig farblos erschien und bis auf einen geringen Rückstand destillirt wurde. Der Rückstand war eine trübe, dickliche, wenig gefärbte Flüssigkeit mit einigen dunkelfarbigen, auf der Oberfläche schwimmenden, balsamartigen Tröpfchen vermengt und von höchst bitterm Geschmack. Beim freiwilligen Verdunsten entstanden darin nach 12 Stunden sternförmige Gruppen von zarten, atlasglänzenden Kryställchen, und nach einigen Tagen hatte sich die ganze Masse in Krystallhäutchen verwandelt, die jedoch etwas bräunlich gefärbt waren.

Das Cornin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Seine Auflösung wird von Alkalien, Gallustinctur, Eisen-, Baryt- und neutralen Blei-Salzen nicht gefällt. Basisch essigsäures Blei und Silberlösung erzeugen damit Niederschläge. Die Auflösung, aus welcher das Cornin krystallisirt, reagirt sauer, was jedoch vielleicht von einer Spur der durch die Oxydation des Alkohols oder Aethers gebildeten Essigsäure herrührte. Jedenfalls besitzt das Cornin nicht die Eigenschaften einer organischen Base. Durch Pflanzen- und Thierkohle wird es den Auflösungen theilweise entzogen, so dass diese nicht zur Entfärbung seiner Lösungen angewendet werden können.

Die Zusammensetzung des Cornins ist nicht untersucht. Beim Erhitzen desselben in einer Glasröhre zeigten sich an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten, Glasstabe Spuren von weissen Nebeln, ohne dass übrigens durch den Geruch eine Ammoniakbildung wahrnehmbar war.

Cornin hatte Carpenter früher eine vermeintliche, in derselben Wurzelrinde enthaltene Salzbase genannt, deren Nichtexistenz Geiger nachgewiesen und deren Namen er dem oben beschriebenen bitteren Stoffe beigelegt hat.

**Cornus florida.** Die in Nordamerika als Fiebermittel häufig angewendete Wurzelrinde dieses Baumes enthält nach der Analyse von Geiger: einen krystallinischen Bitterstoff, von ihm Cornin genannt, eisenbläuenden Gerbstoff; eine indifferente, krystallinische, harzähliche Substanz; Gummi; ein wenig Stärkemehl; einen mangan- und eisenhaltigen Farbstoff; Salze von Kalk und Magnesia mit Kleesäure und vielleicht auch Apfelsäure und Phosphorsäure (?).

**Corticin** nennt Braconnot eine von ihm in der Espenrinde aufgefundenene, geschmack- und geruchlose, in kochendem Wasser erweichende, in Alkohol und Essigsäure auflösliche Substanz. Die letztere Auflösung wird durch Wasser und Schwefelsäure niedergeschlagen (*Arch. d. Pharm. Bd. 36. S. 231*).

Wl.

**Corund**, ein Mineral, welches von verschiedener Farbe und Klarheit vorkommt, farblos, grau, roth und blau. Die undurchsichtigen, meist grünlich grauen Abänderungen werden vorzugsweise Corund genannt, die klaren rothen bilden den Rubin, die klaren blauen den Saphir, welche beide letzteren bekanntlich zu den kostbarsten Edelsteinen gehören. Diese drei Varietäten sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen identisch, sie sind reine krystallisirte Thonerde. Ihre Formen gehören einem scharfwinkligen rhomboëdrischen Krystallsystem an, welches mit dem des analog zusammengesetzten Eisenglanzes fast überein kommt und durch dihexaëdrische Ausbildung seiner 3- und 3 Kantner in das sechsgliedrige System übergeht. — Der ächte Smirgel, welcher zum Schleifen und Poliren harter Steine dient, ist ein derber Corund von körniger Zusammensetzung. Der Corund ist nächst dem Diamant das härteste Mineral. Sein specif. Gew. ist 3,9 bis 4,0. Er ist nur im Sauerstoffgasgebläse schmelzbar; er wird von keiner Säure angegriffen; am besten und leichtesten löst man ihn, nach dem Pulvern im Stahlmörser, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali auf (H. Rose).

Der Corund findet sich im Granit, Glimmerschiefer, Dolomit, selbst in Basalten, und, von seiner ursprünglichen Lagerstätte entfernt, als Gesschiebe, was besonders vom Rubin und Saphir gilt. R.

**Corydalin**. — Von Wackenroder in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *fabacea* entdeckte organische Salzbase.

Zusammensetzung s. d. Art. Basen, organische Bd. I. S. 709.

Formel: ?

Man erhält das Corydalin, indem man die getrockneten und gröblich gepulverten Wurzeln mehre Tage mit Wasser macerirt und den dunkelrothen, schwach sauer reagirenden Auszug, nach dem Filtriren, mit einem Alkali versetzt, bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch es als grauer Niederschlag gefällt wird. Durch nochmaliges Ausziehen der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Uebersättigen des Auszugs mit einem Alkali, wird noch mehr Corydalin erhalten, welches aber schwerer zu reinigen ist. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch das Corydalin gelöst wird, während beigemengtes grünes Harz zurückbleibt. Beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit einem Alkali, wird anfangs noch etwas von einer gefärbten Materie gefällt, die man abfiltrirt; auf weiteren Zusatz fällt das Corydalin farblos nieder, nimmt aber beim Abwaschen eine graue Farbe an.

Nach Winkler erhält man das Corydalin am besten durch Zerstoßen der frischen Wurzel und Auspressen des Saftes. Dieser wird in der Wärme coagulirt, mit Bleizucker gefällt und filtrirt. Mit Schwefelsäure schlägt man das Blei aus der Flüssigkeit und nachher mittelst Ammoniak das Corydalin nieder. Nach dem Trocknen löst man es in 12 — 16 Thln. Alkohol von 80 Proc., digerirt mit Blutkohle, filtrirt heiß und verdunstet in gelinder Wärme zur Krystallisation. Durch Zusatz von viel Wasser kann es pulverförmig gefällt werden.

Im trockenen Zustande bildet das Corydalin leichte, nicht zusammenhängende, graulich weiße Massen, welche stark abfärben. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in starkem Alkohol. Aus der heiß gesät-

tigten Auflösung krystallisirt es in Prismen, beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich schuppig ab. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Im Sonnenlicht wird es dunkler und grünlich. Schon unter 100° schmilzt es zu einer krystallinisch erstarrenden Masse. Auch in Aether ist es löslich, in kaltem Wasser sehr wenig, mehr in heissem. In alkalischen Flüssigkeiten ist es etwas leichter löslich, als in Wasser, weshalb man bei der Fällung aus seinen Salzlösungen einen zu grossen Ueberschuss vermeiden muss.

Salpetersäure zersetzt das Corydalin und färbt sich damit intensiv roth; von Galläpfelinctur wird es gefällt. Seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt nicht, bildet aber mit Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz (Winkler). Mit Essigsäure bildet es ein krystallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Verdünnte Schwefelsäure giebt mit überschüssigem Corydalin eine krystallinische, bei Ueberschuss an Säure eine gummiartige, sehr leicht lösliche Masse. WZ.

Cotunnit ist ein seltenes, im Krater des Vesuvs gefundenes Mineral in nadel- und haarförmigen Massen von weisser Farbe und starkem Glanze, welches reines Chlorblei (PbCl<sub>2</sub>) zu seyn scheint. R.

Coumarin, Cumarin, Tonka-Camphor, Stearopten der Tonkabohnen; von Dipterix (Coumarouna Aubl.) odorata Wild. — Formel: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (Delalande).

Das Coumarin wurde zuerst von Vogel beobachtet, aber für Benzoesäure gehalten; Guibourt zeigte, dass es eine eigenthümliche Substanz sey, die von Fontana und Guillemette auch in dem Steinklee (*Melilotus officinalis*) aufgefunden wurde.

Aus den gepulverten Tonkabohnen erhält man das Coumarin, nach Boullay und Boutron-Charlard, indem man sie mit Aether auszieht, den Auszug verdampft und das neben Fett zurückbleibende Coumarin in Weingeist von 84 Proc. auflöst. Die beim Verdampfen der Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. — Das wässrige Destillat der Bohnen setzt nach 24 Stunden ebenfalls Krystalle von Coumarin ab.

Guillemette stellte das Coumarin aus den getrockneten, blühenden Spitzen des Steinklees dar, indem er sie in einem Verdrängungsapparate mit Alkohol von 88 Proc. extrahirte, den Alkohol von der Tinctur abdestillirte und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überliess, wo sich zuerst auf der Oberfläche eine fettige, halbfeste Materie abscheidet, nach deren sorgfältigem Hinwegnehmen und Verdunsten im Wasserbade sich nadelförmige Krystalle von Coumarin absetzen, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren farblos werden (*Ann. d. Pharm. Bd. XIV. S. 324*).

Das Coumarin bildet weisse, glänzende, vierseitige, zweiflächig zugespitzte Nadeln und Säulen, von gewürzhaftem, angenehmem Geruch und reizendem, erwärmendem Geschmack. Es ist hart, im Bruche glatt, schwerer als Wasser, schmilzt bei 50° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist unverändert sublimirbar; der Dampf entzündet sich leicht an flammenden Körpern und verbrennt mit weisser Flamme. In kaltem Wasser ist es wenig auflöslich, nach Buchner in 400 Thln. von 15° und in 45 Thln. von 100°; Alkohol und Aether lösen es leicht auf, ebenso fette und flüchtige Oele. (*Journ. d. Pharm.*

Bd. XI. S. 480.) Nach Delalande erzeugt sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf Coumarin salicylsaures Kali; Salpetersäure zersetzt es in Pikrinsalpetersäure (*Ann. d. Chim. et de Phys. T. LXXXII. S. 163*).

Wl.

Courbarillöl. — In dem Courbarillharz enthalten, woraus es durch Destillation gewonnen wird. Es ist farblos, riecht stark, nicht unangenehm, schmeckt brennend, löst sich in Weingeist und färbt sich mit Schwefelsäure dunkelgelb. (Paoli in *Bruyn. Giorn. 16. 326. u. Gmel. theor. Chem. Bd. II. S. 388*.)

Wl.

Couzeranit hat man ein Mineral von Vicdessos in den Pyrenäen genannt, dessen Farbe graulich schwarz, das specif. Gew. = 2,69 ist, und welches eine dem Labrador verwandte Mischung hat, die sich vielleicht durch  $(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{KO}, \text{NaO}) \cdot \text{SiO}_3 + 2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_3)$  ausdrücken lässt.

R.

Cremor tartari s. Weinsteinrahm.

Cremor tartari solubilis s. Boraxweinstein.

Cremser Weifs s. Bleiweifs.

Crichtonit ist ein seltenes, zu Oisans im Dauphiné vorkommendes Mineral in rhomboëdrischen Formen, und von schwarzer Farbe, über dessen chemische Natur noch Zweifel herrschen, insofern Wollaston darin Zirkonerde angiebt, und Drappiez es als ein Silicat von Zirkonerde und Thonerde erkannte, während Berzelius darin die Bestandtheile des Titaneisens fand. Gewiss wurden verschiedene Substanzen untersucht.

R.

Croconsäure s. Krokonsäure.

Crocus Antimonii s. Antimonsafran Thl. I. S. 434.

Crocus Martis s. Eisensafran.

Crocus Metallorum s. Metallsafran.

Cronstedtit ist ein zu Przibram in Böhmen und auch in Cornwall vorkommendes, seltener krystallisirtes schwarzes Eisensilicat, gewöhnlich von stänglicher oder faseriger Textur, dessen specif. Gew. = 3,348 ist. Seine Zusammensetzung wird durch  $(3 \text{FeO}, \text{MnO}, \text{MgO}) \cdot \text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{aq.}$  bezeichnet.

R.

Crotonin. — Von Brandes in den Samen von *Croton tiglium* aufgefunden, jedoch noch zweifelhafte organische Salzbase. — Zu seiner Darstellung zieht man die Samen mit Alkohol aus, destillirt den größten Theil desselben von dem Auszug ab, setzt mehr Wasser zu und digerirt die Flüssigkeit mit Magnesia. Den Niederschlag behandelt man mit Alkohol in der Wärme und filtrirt, wo sich beim Erkalten der alkalisch reagirenden Lösung das Crotonin absetzt. Man soll es auch durch Kochen von Crotonöl mit Magnesia und Wasser und Ausziehen des gebildeten Bodensatzes mit heissem Alkohol erhalten. — Das Crotonin bildet eine zusammenhängende, aus kleinen Krystallen bestehende Masse. Es schmilzt in der Wärme, ist nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser. In kochendem Alkohol ist es löslich; diese Auflösung reagirt alkalisch, beim Erkalten scheidet sich das meiste Crotonin daraus ab. Mit Schwefel- und Phosphorsäure bildet es krystallisirbare Salze. (*Arch. d. Pharm. Bd. IV. S. 186*.)

Wl.

**Crotonsäure, Jatrophasäure, acide jatrophiqne.**

Entdeckt von Pelletier und Caventou in den Samen von *Croton Tiglium*.

Zur Gewinnung der Crotonsäure wird das in den Samen von *Croton tiglium* enthaltene fette Oel mit Kalilauge verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt und die wässrige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterworfen. Man erhält so eine Auflösung der festen, äußerst flüchtigen Säure. Sie besitzt einen durchdringenden, Augen und Nase heftig reizenden Geruch, röthet Lackmus, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äußert giftige Wirkungen. — Das Crotonöl enthält freie Crotonsäure.

Man kann auch zur Darstellung dieser Säure, nach Buchner und v. Valta, die zerstoßenen Samen geradezu mit Kali verseifen, und aus dieser Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure in schwachem Ueberschuss und Destillation, wässrige Crotonsäure erhalten. Die Zusammensetzung der Crotonsäure ist unbekannt.

J. L.

**Crotonsäure Salze, jatrophates.** — Sie sind geruchlos; das Barytsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Crotonsäures Kali krystallisirt in rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Prismen; es ist in Alkohol schwer löslich. — Crotonsäure Magnesia ist im Wasser sehr schwer löslich, körnig, krystallinisch.

Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden von den löslichen crotonsäuren Alkalien gefällt.

J. L.

**Cryolith s. Kryolith.**

**Cubeben (*Cubebae; Piper caudatum*).** Die nicht völlig reifen Früchte von *Piper Cubeba* sind getrocknet rundliche, schwarzgraue, kurzgestielte Beeren, von der Größe des Pfeffers, deren dünne Haut einen harten, weißen, öligen Samen einschließt. Geschmack und Geruch bitter, scharf pfefferartig, gewürzhaft. Nach der Analyse von Monheim enthalten sie: grünes flüchtiges Oel 2,5, gelbes flüchtiges Oel 1,0, Cubebin 6,0, balsamisches Harz 1,5, wachsartigen Stoff 3,0, Extractivstoff 6,0, Chlornatrium 1,5, Holzfaser 64,0. Sie werden in der Heilkunde angewendet.

S.

**Cubebēn,** isomere Modification des Cubebenöls s. Camphen.

**Cubebenecamphor s. Cubebenöl.**

**Cubebenöl, essence de cubèbes.** Zur Camphengruppe gehörendes ätherisches Oel. Ueber Zusammensetzung und chemischen Charakter desselben s. Camphen.

Die Cubeben liefern mit Wasser destillirt 6 bis 7 Proc. eines gewürzhaft riechenden, schwach aromatisch schmeckenden Oeles, welches ziemlich dickflüssig ist. Es hat ein specif. Gew. von 0,929 und sein Siedpunkt liegt bei 250° bis 260°. Es kann für sich ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Das Cubebenöl scheidet gewöhnlich bald nach der Bereitung ein Stearopten ab, welches in rhomboëdrischen Krystallen anschießt. Dasselbe riecht schwach nach Cubeben, schmeckt camphorartig, kühlend, hat ein spec. Gew. von 0,926, schmilzt bei 68°, sublimirt später und siedet bei 150° bis 155° unter theilweiser Zersetzung; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Nach der Analyse von Blanchet und Sell enthält das

selbe 81,78 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 6,68 Sauerstoff, woraus sie die Formel  $C_{16}H_{28}O$  ableiten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung dieses Stearoptens richtiger durch die Formel  $C_{15}H_{26}O = 3(C_5H_8) + H_2O$  ausgedrückt wird, wonach dasselbe ein Camphenhydrat wäre. Die aus der letztern Formel berechnete procentische Zusammensetzung ist: C 81,38, H 11,54, O 7,08. Das Cubebenölstearopten ist auch Cubebencamphor und mitunter wohl auch Cubebin genannt worden.

**Cubebin.** — Von Capitaine und Soubeiran in dem Cubebenpfeffer (*Piper Cubeba*) entdeckt. Formel:  $C_{34}H_{34}O_{10}$ .

Zusammensetzung (Capitaine und Soubeiran):

	Berechnet.	Gefunden.	
34 At. Kohlenstoff . .	68,19	67,95	67,68
34 " Wasserstoff . .	5,56	5,80	5,48
10 " Sauerstoff . .	26,25	26,25	26,84
	100,00	100,00	100,00

Man zieht das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöls zurückbleibende Mark mit Alkohol aus, löst das alkoholische Extract in wässrigem Aetzkali auf, wäscht das niedergefallene Cubebin mit Wasser und reinigt es durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol.

Das Cubebin ist weiß, geschmack- und geruchlos, in kleinen, gruppenförmig vereinigten Nadeln krystallisirt; es zersetzt sich, bevor es schmilzt, verliert bei 200° nichts an Gewicht; in Wasser und kaltem Alkohol ist es kaum löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 12° — 1,31, Alkohol von 82° löst 0,70 Cubebin auf; in der Siedhitze nimmt der Alkohol so viel auf, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. Aether löst bei 12°, 3,75 Proc. auf, beim Erwärmen noch mehr. Das Cubebin ist auch löslich in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es roth gefärbt. Es scheint keine Verbindungen mit Metalloxyden einzugehen, weshalb sein Atomgewicht noch zweifelhaft ist.

Die von Monheim unter diesem Namen beschriebene, durch Ausziehen der bereits mit Aether behandelten Cubeben mittelst siedenden Alkohols erhaltene gelbgrüne, weiche, harzartige Materie, verdient diesen Namen nicht, da sie offenbar ein Gemenge verschiedener Stoffe ist.

WL

**Cuboit und Cuboicit** syn. mit Analcim.

**Cudbear** nennt man in England eine mit dem deutschen *Persio* übereinkommende und auch auf gleiche Weise aus *Lecanora tartarea* und *Parmelia omphalodes* dargestellte Farbe. Die Flechte wird in flachen Gefäßen einige Zeit mit flüssigem Ammoniak in Berührung gelassen, bis sich die Purpurfarbe gehörig entwickelt hat, und alsdann das Ganze an der Luft eingetrocknet und zu Pulver zerrieben. Die Fabrikation des Cudbear wurde zuerst 1777 in Leith von Cuthbert Gordon (woher der Name) betrieben, gegenwärtig aber vorzugsweise von Ch. Macintosh in Glasgow, wohin die Flechten von Schweden, Norwegen und auch Sardinien gebracht werden.

WL

**Culilabanöl.** — Aetherisches Oel der Rinde von *Laurus Culilaban*. — Es ist schwerer als Wasser, farblos, riecht nach Cajeput- und Nelkenöl, liefert mit rauchender Salpetersäure unter Erhitzung eine car-

moisinrothe Flüssigkeit, aus der durch Wasser ein ziegelrothes Harz gefällt wird (Schlofs, in *Gmel. theor. Chem. II.* 391). Wl.

### Cumarin s. Coumarin.

**Cumén.** — Zersetzungsproduct der Cuminsäure mittelst Aetzbaryt. — Von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel:  $C_{18}H_{24}$ . Specifisches Gewicht des Dampfs = 4,12. Unterwirft man ein inniges Gemenge von 1 Thl. krystallisirter Cuminsäure und 2 Thln. Aetzbaryt der trockenen Destillation, so erhält man in der Vorlage eine völlig farblose Flüssigkeit; als Rückstand bleibt, ohne Schwärzung, kohlenaurer Baryt, gemengt mit überschüssigem Aetzbaryt. Zu einer Operation nimmt man am besten 6 Grm. Cuminsäure.

Das Cumén ist farblos, von angenehmem, dem Benzin ähnlichem Geruch; es bricht das Licht stark, ist ohne Zersetzung destillirbar und siedet constant bei  $144^{\circ}$ . Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Holzgeist und ätherischen Oelen. Durch Kali wird es nicht zersetzt; Salpetersäure bildet damit beim Erhitzen ein Oel, welches schwerer als Wasser ist; bei längerem Sieden mit ganz concentrirter Salpetersäure erhält man eine eigenthümliche, krystallinische Säure, die sich leicht in Aetzkali löst und daraus durch stärkere Säuren wieder fällbar ist. Mit rauchender Schwefelsäure bildet das Cumén die Cumenschwefelsäure.

Die Bildung des Cumens aus der Cuminsäure entspricht ganz der des Benzols aus der Benzoesäure. Aus 1 At. Cuminsäurehydrat treten bei Einwirkung des Baryts die Elemente von 2 At. Kohlensäure aus:  $C_{20}H_{24}O_4 = C_{18}H_{24} + C_2O_2$ . (*Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 38. S. 88.*) Wl.

**Cumenschwefelsäure.** — Von Gerhardt und Cahours entdeckt. Formel der Säure in dem Barytsalz:  $C_{18}H_{22}O_5S_2$ .

Die Cumenschwefelsäure entsteht, wenn man 1 Thl. Cumén mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure so lange in Berührung lässt, bis eine vollständige Auflösung erfolgt ist. Die dunkelbraune Auflösung wird mit dem vierfachen Vol. Wasser vermischt, wo sie farblos wird, und in gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und verdampft. Es bilden sich schöne, perlmutterglänzende Blätter von cumenschwefelsaurem Baryt,  $C_{18}H_{22}O_5S_2, BaO$ .

Die cumenschwefelsauren Salze sind alle in Wasser löslich; eine Auflösung von cumenschwefelsaurem Baryt wird durch Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, Quecksilber- und Kupferchlorid nicht gefällt.

Bei der Bildung der Cumenschwefelsäure treten von 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Cumén die Elemente von 1 At. Wasser aus:  $C_{18}H_{24} + S_2O_6 = C_{18}H_{22}O_5S_2 + H_2O$ .

Das Cumén und die Cumenschwefelsäure haben gleiche Zusammensetzung mit dem von Pelletier und Walter in den Destillationsproducten der Harze entdeckten Retinyl und der daraus entstehenden Retinylschwefelsäure. (*Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 38. S. 92.*) Wl.

**Cuminol, Cumylwasserstoff.** — Sauerstoffhaltiger Bestandteil des Römisch-Kümmelöls (von *Cuminum Cyminum*).

Formel:  $C_{20}H_{24}O_2 = CmH_2$ .

## Zusammensetzung (Gerhardt und Cahours):

	in 100 Thln.	
20 At. Kohlenstoff . . . .	1517,1 . . .	81,26
24 » Wasserstoff . . . .	150,0 . . .	8,03
2 » Sauerstoff . . . .	200,0 . . .	10,71
1 At. Cuminol . . . . =	1867,1 . .	100,00.

Das Cuminol ist in dem Römisch-Kümmelöl neben Cymen enthalten und wird davon durch Destillation in einem Oelbade bei 200° getrennt. Das bei 165° siedende Cymen geht, nebst viel Cuminol, in die Vorlage über; der Rückstand besteht, bei vorsichtig geleiteter Destillation, nur aus Cuminol. Es wird zur weitem Reinigung rasch in einem Strom von kohlenurem Gas noch einmal destillirt und in einer gut verschließbaren Flasche aufbewahrt.

Das Cuminol ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von starkem, haftendem Geruch nach Römisch-Kümmelöl und scharfem brennendem Geschmack. Es siedet bei 220° C; sein specif. Gew. im Dampfzustande ist = 5,094; gefunden wurde 5,24. Bei Luftabschluss lässt es sich unverändert destilliren, wird es aber längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden erhalten, so entsteht, neben einem harzartigen Körper, Cuminsäure. Diese Bildung von Cuminsäure geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich bei Gegenwart von Wasser vor sich, rascher aber noch, wenn gleichzeitig eine Base vorhanden ist.

Erhitzt man Cuminol mit Kalilauge zum Sieden oder lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen, so bildet sich augenblicklich, unter Entwicklung von Wasserstoff, cuminsaures Kali. Durch Behandlung von Cuminol mit feuchtem Chlorgas, mit einem Gemenge von saurem chromsauren Kali und concentrirter Schwefelsäure, so wie mit Salpetersäure, entsteht ebenfalls Cuminsäure. — Nach *Persoz* (*Compt. rend. T. XIII. p. 433*) entstehen bei Einwirkung einer Mischung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Römisch-Kümmelöl, neben Essigsäure, zwei neue Säuren, wovon er die eine Cyminsäure, die andere Cuminoecyminsäure nennt. Erstere kommt in ihrem Verhalten sehr nahe mit der Cuminsäure von Gerhardt und Cahours überein, letztere soll in Wasser, Alkohol, Aether und den meisten anderen Flüssigkeiten unlöslich und ohne Zersetzung flüchtig seyn. Ihre Zusammensetzung ist von P. nicht angegeben worden.

Setzt man rauchende Salpetersäure tropfenweise und unter Vermeidung aller Erhitzung zu Cuminol, so bilden sich nach einiger Zeit weißse Krystalle von Cuminsäure. Beim Erwärmen bildet sich aber, selbst mit schwächerer Säure, ein Harz und eine eigenthümliche, der Nitrobenzinsäure wahrscheinlich analoge, stickstoffhaltige Säure.

Behandelt man Cuminol mit trockenem Chlorgas, so entsteht, unter Freiwerden von Salzsäure, Cumylchlorür. (s. d.) Brom verhält sich wie Chlor. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit dunkelroth; in rauchender Säure löst es sich vollkommen auf, ohne damit eine, der Bittermandelölschwefelsäure analoge Verbindung zu bilden; Wasser scheidet aus der Auflösung eine braune theerartige Masse ab. Beim Verdampfen von Salzsäure und Cuminol bleibt neben Cuminsäure ein harzartiger Körper zurück. Mit Ammoniakgas bildet das Cuminol einen weißen und bei Einwirkung von Cyankalium einen andern, wahrschein-

lich dem Benzoin analogen Körper, die beide noch nicht näher untersucht sind.

Bringt man ein trocknes Stückchen Aetzkali mit Cuminol in Berührung, so dass ersteres ganz davon bedeckt wird, und erwärmt gelinde, so bildet sich um das Kali ohne Gasentwicklung eine gallertartige Masse, die beim Auflösen in Wasser wieder in Cuminol und in Kali zerfällt. Die Auflösung enthält aber alsdann auch Cuminsäure. Gerhardt und Cahours nehmen an, dass sich hierbei eine Verbindung (das Potassio-Cuminol  $C_{20}H_{22}O_2K$ ) bilde, die unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff an der Luft in cuminsaures Kali übergehe. Beim Erwärmen von Kalium im Ueberschuss mit Cuminol erhält man, unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff dieselbe gallertartige Masse, wie mit Kali; sie zerfällt ebenfalls mit Wasser in Kali und Cuminol und verwandelt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff in cuminsaures Kali (Gerhardt und Cahours in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. 38. S. 72.)

Wt.

Cuminsäure, Cumylsäure, *acide cuminique*. — Entsteht, analog der Benzoesäure aus dem Bittermandelöl, durch Oxydation des Cuminols, welches letztere, neben einem mit dem Camphogen identischen Kohlenwasserstoff, dem Cymen, in dem Römisch-Kümmelöl vorkommt. Von Gerhardt und Cahours entdeckt.



Zusammensetzung:

20 At. Kohlenstoff . . . .	1517,1 . . .	73,39
24 „ Wasserstoff . . . .	150,0 . . .	7,25
4 „ Sauerstoff . . . .	400,0 . . .	19,36
1 At. Cuminsäurehydrat =	2067,1 . .	100,00.

Man erhält die Cuminsäure am leichtesten, indem man Kalihydrat in einer Retorte zum Schmelzen erhitzt und tropfenweise Römisch-Kümmelöl darauf fallen lässt. Letzteres wird sogleich fest, indem jeder Tropfen, bei Berührung mit dem Kali, roth und bald hernach weiß wird, wenn das Oel rein ist. Das neben dem Cuminol in dem Römisch-Kümmelöl vorhandene Cymen destillirt unverändert über. Nach vollständiger Zersetzung des Oels löst man die Masse in Wasser, entfernt die geringe, obenaufschwimmende Menge von Cymen mittelst einer Pipette und übersättigt die Auflösung schwach mit Salpetersäure, wodurch die Cuminsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gewaschen, durch gelindes Schmelzen in einer Schale von Wasser und durch Umkrystallisiren aus Weingeist von beigemengtem Harz befreit.

Die Cuminsäure bildet vollkommen weiße, sehr schöne, prismatische Tafeln; sie schmeckt deutlich sauer und besitzt einen wanzenhlichen Geruch. Sie schmilzt bei  $92^\circ$ ; auf kochendem Wasser schwimmt sie als farbloses Oel, das beim Erkalten erstarrt; ihr Siedpunkt liegt über  $250^\circ$ , sie verflüchtigt sich aber schon früher, wenn sie mit Wasser im Sieden erhalten wird; ihr Dampf ist sauer und erstickend, sie sublimirt leicht und ohne Veränderung in schönen, oft zolllangen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, leichter dagegen in säurehaltigem Wasser, weswegen man bei ihrer Bereitung einen zu großen Ueberschuss von Salpetersäure vermeiden muss. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sie im reinen Zustande eine farblose Auflösung; durch rauchende Salpetersäure wird

sie in eine der Nitrobenzinsäure analoge stickstoffhaltige Säure zersetzt. Mit überschüssigem Aetzbaryt der Destillation unterworfen zersetzt sie sich in Kohlensäure und in einen dem Benzol analogen Kohlenwasserstoff, das Cumen. (Gerhardt und Cahours in den *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. 38. S. 76.) WL

**Cuminsaure Salze, Cuminates.** — Die Cuminsäure ist eine so starke Säure wie die Benzoessäure; ihre Auflösung zersetzt die kohlensuren Alkalien. Mit Metalloxyden bildet sie gut charakterisirte Salze, die sich direct oder durch doppelte Zersetzung darstellen lassen. Sie sind von Gerhardt und Cahours (am o. a. O.) untersucht worden.

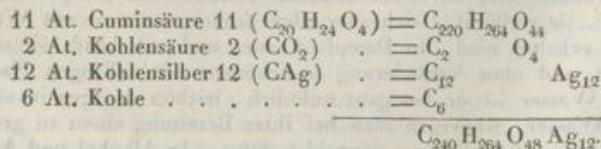
**Cuminsaures Aethyloxyd, Cuminsäureäther,  $C_{20}H_{22}O_3$ ,  $C_4H_{10}O = CmO, AeO$ .** — Man erhält ihn durch Sättigen einer alkoholischen Auflösung von Cuminsäure mit salzsaurem Gas und nachheriges Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade, zur Verjagung des Chlorwasserstoffäthers und des überschüssigen Alkohols. Der Rückstand wird destillirt und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron über Bleioxyd rectificirt. — Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch nach Aepfeln, siedet bei  $240^\circ$  und wird beim Erhitzen mit Kalilauge in Cuminsäure und Alkohol zerlegt. Der Cuminsäureäther besitzt dieselbe Verdichtungsweise wie der Benzoeäther; sein specif. Gew. in Dampfform ist 6,583 (gefunden 6,65); sein Brechungsvermögen ist 1,504, das des Benzoeäthers ist 1,511.

**Cuminsaures Ammoniak.** — Durch Sättigen von Ammoniak mit Cuminsäure erhält man lose, an der Luft, unter Verlust von Ammoniak matt werdende Häufchen. — Eine verdünnte Auflösung von cuminsaurem Ammoniak giebt mit Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag, ebenso wenig mit Chlorbarium und Chlorcalcium. Eisenoxydsalze werden davon braun gelb, Kupferoxydsalze hellblau gefällt.

**Cuminsaurer Baryt,  $CmO, BaO$ .** — Durch Zersetzung von kohlensaurem Baryt mit einer Auflösung von Cuminsäure. Blendend weiße, perlmutterglänzende, das Licht lebhaft reflectirende Blättchen, von bitterm Geschmack. Löst sich leicht in Alkohol und Aether.

**Cuminsaures Kali** ist zerfließlich, nicht in regelmäßigen Krystallen darstellbar.

**Cuminsaures Silberoxyd  $CmO, AgO$ .** — Durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit cuminsaurem Ammoniak erhält man einen weißen, käsigen Niederschlag, der am Licht schnell schwarz wird. Unterwirft man cuminsaures Silberoxyd der trockenen Destillation, so zerlegt es sich in Cuminsäure, Kohlensäure, Kohlen Silber und Kohle. Aller Wasserstoff des Silbersalzes ist in der entweichenden Cuminsäure vorhanden. Hiernach zersetzen sich 12 At. cuminsaures Silberoxyd,  $12(C_{20}H_{22}O_3, AgO) = C_{240}H_{264}O_{48}Ag_{12}$  in:



Bei raschem Erhitzen des Silbersalzes erhält man, in Folge einer weitern Zersetzung der Cuminsäure, Cumen und etwas mehr Kohlen-

säure. Das aus gleichen Atomen seiner Bestandtheile zusammengesetzte Kohlensilber, welches dabei entsteht, enthält nach den Analysen von Gerhardt und Cahours 5,59 — 5,52 Kohlenstoff und 94,41 — 94,48 Silber.

Wl.

Cumyl, Cumyle. — Mit diesem Namen bezeichnen wir das hypothetische Radical, welches in den von Gerhardt und Cahours untersuchten Verbindungen des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Römisch-Kümmelöls (Cuminols) angenommen werden kann.

Formel:  $C_{20}H_{22}O_2 = Cm.$

Das Cumyl und seine Verbindungen reihen sich ganz dem Benzoyl, dem Cinnamyl, Salicyl und deren Verbindungen an, wie sich aus folgender Zusammenstellung der Benzoylreihe mit der Cumylreihe ergibt:

Cumyl . . .	$C_{20}H_{22}O_2 = Cm.$	Benzoyl . . .	$C_{14}H_{10}O_2 = Bz.$
Cumylwasserst. (Cuminol).	$CmH_2$	Benzoylwasserstoff	$BzH_2$
Cumylchlorür	$CmCl_2$	Benzoylchlorür	$BzCl_2$
Cumylbromür	$CmBr_2$	Benzoylbromür	$BzBr_2$
Cumylsäure	$CmO$	Benzoylsäure	$BzO.$

Man vergl. ferner d. Art. Cuminol, Cuminsäure und Römisch-Kümmelöl.

Wl.

Cumylbromür, Bromcuminol. — Zersetzungsproduct des Cuminols durch Brom. Formel:  $C_{20}H_{22}O_2Br_2 = CmBr_2.$  — Oelartige Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und sich eben so leicht wie das Chlorcuminol, unter Bildung von Cuminsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt (Gerhardt und Cahours).

Wl.

Cumylechlorür, Chlorcuminol. — Als Zersetzungsproduct des Cuminols durch Chlor von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel:  $C_{20}H_{22}O_2Cl_2 = CmCl_2.$

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man im zerstreuten Licht trockenes Chlorgas in trockenes Cuminol, bis die anfangs unter Erhitzung sich roth färbende, später aber wieder farblos werdende Flüssigkeit nichts mehr davon aufnimmt. Den Ueberschuss an Chlor und die aufgelöste Salzsäure treibt man durch einen Strom von Kohlensäure aus. — Man erhält so eine gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von starkem, dem des Cuminols nicht ähnlichem Geruch. An feuchter Luft zersetzt sie sich schnell in Cuminsäure und Salzsäure, bei der trockenen Destillation in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches, flüchtiges Oel. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Entwicklung von Salzsäure zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit, in der an der Luft nach einigen Augenblicken Krystalle von Cuminsäure entstehen. Leitet man Ammoniakgas in eine weingeistige Auflösung von Chlorcuminol, so fällt unter vollkommener Absorption des Gases viel Salmiak nieder. Vermischt man, nach vollendeter Einwirkung, das bräunliche Filtrat mit Wasser, so scheidet sich ein chlorhaltiges Oel ab, das mit Kali Cuminsäure liefert und beim Erhitzen in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel zerfällt. In siedender Kalilauge löst sich das Chlorcuminol augenblicklich auf; die Auflösung enthält cuminsaures Kali und Chlorkalium (Gerhardt und Cahours).

Wl.

Cumylsäure und Cumylwasserstoff s. Cumin säure und Cuminol.

**Curarin.** — Organische Salzbase. Formel u. Zusammensetzung sind unbekannt. — Das Curarin wurde im Jahr 1828 von Boussingault und Roulin in einer von den Eingebornen des südlichen Amerika zum Vergiften der Pfeile benutzten und von ihnen Curara oder Urari genannten Substanz entdeckt. (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. 39. p. 24.) Nach Humboldt wird dieses Pfeilgift aus einer, zu der Familie der Strychneen gehörenden Liane, in Südamerika Mavacure genannt, gewonnen, indem man das wässrige Extract dieser Pflanze mit dem gummihaltigen Extracte einer andern Pflanze vermischt, um ihm dadurch Consistenz zu ertheilen. Man kann das Curara ohne schädliche Folgen in den Magen bringen; mit einer Wunde in Berührung zieht es aber schon in wenigen Minuten den Tod nach sich.

Man erhält das Curarin, nach Boussingault und Roulin, indem man das gepulverte Curara mit Alkohol heifs extrahirt, den Auszug mit Wasser vermischt, den Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit von dem sich absetzenden Harze abgießt, durch Thierkohle entfärbt und mit Gallustinctur fällt. Der braungefärbte, bitter schmeckende Niederschlag ist Curarin, verbunden mit Gerbstoff. Er wird, nach dem Auswaschen, mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt und so lange mit krystallisirter Oxalsäure versetzt, bis er vollständig aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit wird durch Behandeln mit Magnesia von Oxalsäure und Gerbsäure befreit, wo dann das Curarin in Auflösung bleibt. Die Auflösung wird eingedampft, nochmals in Alkohol gelöst und im luftleeren Raume verdunstet, wo das Curarin zurückbleibt.

Nach Pelletier und Petroz (*Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. 40. S. 213.) befreit man den weingeistigen Auszug des Curara durch Aether von Harz und Fett, schlägt durch Bleiessig fremde Materien nieder und entfärbt durch Thierkohle, nachdem das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff aus der Auflösung entfernt ist. Das Filtrat versetzt man nach dem Verdunsten mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (besser wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure, Berzelius), um die Essigsäure auszutreiben, fällt die Schwefelsäure durch Barytwasser, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und verdunstet zur Trockene.

Das Curarin bildet eine gelbliche, hornartige, nur in dünnen Lagen durchscheinende, durchaus nicht krystallinische Masse, die an der Luft zerfließt. Sie schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether und Terpentinöl und bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unkrystallisirbare, neutrale, bitter schmeckende Salze. Von Gerbstoff wird es gefällt. Es wirkt noch giftiger als das Curara, aus dem es erhalten worden ist. *Wl.*

**Curcumin, Curcumagelb.** — In der Wurzel von *Curcuma longa* oder *Amomum Curcuma* enthaltener harziger Farbstoff. — Von Pelletier und Vogel (*Journ. de Pharm.* Jul. 1815. p. 259. und Jul. 1842. p. 20.) untersucht. — Zur Darstellung des Curcumins behandelt man die gepulverte Wurzel zuerst wiederholt mit kochendem Wasser, bis sich dieses nicht mehr färbt; den getrockneten Rückstand zieht man alsdann mit Alkohol von 0,80 specif. Gew. heifs aus, verdampft das klare, dunkel braunrothe Filtrat und behandelt den Rückstand in heissem Aether, der das Curcumin auflöst. Es enthält aber alsdann noch flüchtiges Oel und bisweilen Spuren von Chlorcalcium. Zur weiteren Reinigung verdampft man die ätherische Lösung zur

Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und fällt die Auflösung mit Bleizucker. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt, wo sich das Curcumin auflöst, während Schwefelblei zurückbleibt. Beim Verdampfen des Aethers erhält man das Curcumin rein, in geruchlosen, durchscheinenden, nicht krystallinischen Schuppen, die beim Zerreiben ein schön intensiv gelbes Pulver liefern. In Masse ist das Curcumin zimmetbraun, beim durchfallenden Lichte dunkelroth. Es schmilzt bei 40°, löst sich sehr wenig selbst in siedendem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Die alkoholische Auflösung wird durch Leimlösung gefällt.

Nach Vogel j. besteht das Curcumin, im Mittel von 4 Analysen, in 100 Thln. aus: 69,501 Kohlenstoff, 7,460 Wasserstoff und 23,039 Sauerstoff. Der Gehalt an Oxyd in der Bleiverbindung varirte zwischen 43,67 und 56,33 Proc.

Am Sonnenlichte bleicht das Curcumin nach und nach und wird gelblich weiß. In concentrirter Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure löst es sich leicht mit carmoisinrother Farbe; bei Wasserzusatz verschwindet die Farbe, indem sich grünlichgelbe Flocken von unverändertem Curcumin absetzen. Von concentrirter Essigsäure wird es ohne Farbenänderung aufgelöst; Salpetersäure zersetzt es in nicht weiter untersuchte Producte.

Boraxsäure ändert die Farbe des in Weingeist gelösten Curcumins nicht; beim Abdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Curcumapapier wird indessen von einer weingeistigen Boraxsäurelösung intensiv orangeroth gefärbt, welche Farbe durch Ammoniak schön blau wird. Die nämliche blaue Farbe zeigt sich auch, wenn man durch Boraxsäure gebräuntes Curcumapapier mit anderen alkalischen Auflösungen in Berührung bringt. Durch Boraxlösung wird das Curcumapapier schwärzlichgrau gefärbt (Vogel j.).

In Alkalien ist das Curcumin leicht mit rothbrauner Farbe löslich; die nämliche Farbenänderung veranlassen auch basische Bleioxyd- und Uranoxydsalze, so wie Boraxsäure und boraxsaure Salze. Daher die Anwendung des Curcumapapiers zur Erkennung des alkalischen Zustandes einer Flüssigkeit.

Die im Handel auch unter dem Namen *Terra merita* bekannte Curcumawurzel, Turmeric, enthält nach Pelletier und Vogel ein stark riechendes flüchtiges Oel, Gummi, gelben Farbstoff (Curcumin), braunen Farbstoff, Stärkemehl, Holzfaser und etwas Chlorcalcium. Die Wurzel wird in der Wollen- und Seidenfärberei benutzt; die Farbe ist aber, obwohl schön, nicht haltbar; sie dient ferner in der Pharmacie zum Gelbfärben gewisser Salben und, hauptsächlich in Indien, auch zum Würzen von Speisen. Das Curcumapapier bereitet man sich leicht, indem man Streifen von feinem Filtrirpapier in die concentrirte Abkochung oder in die Tinctur der Wurzel taucht und trocknen lässt. *Wl.*

Cusconin, Cusco-Cinchonin. — Mit dem Aricin (Thl. I. S. 489) identische, von Pelletier und Corriol, sowie auch von Leverköhn in der Cusco-China oder Aricarinde aufgefundenene organische Salzbase. *Wl.*

Cusparin, Angusturin, Galipein. — In der Rinde von *Bonplandia trifoliata* oder wie Humboldt die Mutterpflanze der

ächten Angusturarinde nannte, von *Cusparia febrifuga* glaubte Brandes eine organische Salzbase entdeckt zu haben. Pfaff, Geiger und Hesse gelang es nicht, diese Base zu erhalten. Saladin stellte indessen den darin enthaltenen krystallisirenden Stoff rein dar und zeigte, dass er keine Salzbase sey. (*Journ. de Pharm.* T. XXII. p. 662 u. *Journ. de Chim. med.* T. IX. p. 338.) Er nannte ihn Cusparin.

Man zieht 1 Thl. ächte Angusturarinde mit 3 Thln. starkem Alkohol aus und überlässt den Auszug unter 0° der freiwilligen Verdunstung. Es bildet sich eine warzenähnliche, undeutliche Krystallisation, in eine färbende, extractähnliche Masse eingehüllt. Durch Pressen, Waschen mit Wasser und Aether, Auflösen in Alkohol von 0,833 specif. Gew., Behandeln mit Bleioxydhydrat und nochmalige Umkrystallisation wird das Cusparin rein erhalten.

Das in einer Temperatur von 6 bis 8° krystallisirte Cusparin bildet Nadeln und unregelmäßige Tetraëder. Es schmilzt in gelinder Wärme, indem es 23,09 Proc. an seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° — 0,54 Proc., bei 60° — 0,71 Proc., bei 100° — 1,1 Proc.; Alkohol von 0,853 specif. Gew. löst bei 12° — 37 Proc. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Es kann bis 133° ohne Zersetzung erhitzt werden, in höherer Temperatur sublimirt es nicht, sondern liefert stickstofffreie Producte. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Jod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich, durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässrige Auflösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinctur bringt in der wässrigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor. — S. auch Angusturin. Th. I. S. 407. Wl.

Cyamelid, unlösliche Cyanursäure; entdeckt von J. L. und Wr.\*). — Formel:  $C_2N_2H_2O_2$  oder procentisch gleich zusammengesetzt mit der wasserhaltigen Cyansäure, die sich kurz nach ihrer Darstellung von selbst in diesen Körper umsetzt (s. Cyansäure). — Das Cyamelid ist eine amorphe, weißse, porzellanähnliche Masse, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen verwandelt es sich wieder in liquide Cyansäure. Von kaustischem Kali wird es unter Entwicklung von Ammoniak zu cyan- und cyanursaurem Kali aufgelöst. Mit heißer concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Assimilation der Bestandtheile von 2 At. Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. — Die eigentliche Natur dieses Körpers ist unbekannt. Wr.

Cyan, *Cyanogenium*, aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzter Salzbilder, 1815 von Gay-Lussac entdeckt\*\*). Der Name abgeleitet von *κύαντος*, blau, und *γεννάω*, ich erzeuge, in Bezug auf die blaue Farbe des Cyaneisens (Berlinerblaues).

Äquivalent =  $C_2N_2 = 328,75$ . Zeichen =  $Cy_2$ .

\*) Poggend. *Annal.* 20. p. 390.

\*\*\*) *Annales de Chim.* 95. p. 136. Auch in Schweigg. *Journ.* 16. p. 1 und *Gilb. Annal.* 53. p. 1 und 138.

## Zusammensetzung (Gay-Lussac):

2 At. Kohlenstoff . . .	=	151,71	. . .	46,15
2 At. Stickstoff . . .	=	177,04	. . .	53,85
<hr/>				
1 Aeq. Cyan . . .	=	328,75	. . .	100,00

## In Gasform:

		Specif. Gew.
1 Vol. Kohlengas . . .	=	0,8360
1 Vol. Stickgas . . .	=	0,9760
<hr/>		
1 Vol. Cyangas . . .	=	1,8120.

Das Cyan kann unter keinerlei Umständen unmittelbar aus seinen Elementen hervorgebracht werden. Seine Bildung erfolgt nur, wenn beide oder das eine oder andere im Verbindungs- oder im Entstehungszustande einander dargeboten werden, und auch dann nur unter der Mitwirkung eines Körpers, der mit dem entstehenden Cyan in Verbindung treten kann. Ammoniak und stickstoffhaltige Kohle oder organische Stickstoffverbindungen sind, wie es scheint, in allen Fällen allein die Körper, aus denen das Cyan entstehen kann. Ueberall wo es entsteht, erhält man es gebunden, entweder an ein Alkalimetall als Cyanür, oder an Wasserstoff als Cyanwasserstoff. Zuweilen erhält man es auch gebunden an Sauerstoff, in Form von Cyansäure, bei der Zersetzung von Körpern, die kein Cyan präexistirend enthalten, wie z. B. bei der trocknen Destillation von kohlensaurem Quecksilberoxyd oder beim Glühen von stickstoffhaltigen organischen Körpern mit wenig Salpeter. Diese Fälle gehören aber offenbar zu den vorhergehenden, und seine Oxydation zu Cyansäure ist dann nur ein secundärer Vorgang.

Seine Bildung durch den Stickstoff von Ammoniak zeigt sich in der einfachsten Form, wenn man Ammoniakgas über weißglühende Kohle leitet. Man erhält hierdurch Cyanammonium und freies Wasserstoffgas. Von den Bestandtheilen von 1 Aeq. Ammoniak werden 2 Aeq. Wasserstoff frei und es treten dafür 2 Aeq. Kohlenstoff hinzu, wodurch Cyanwasserstoffsäure gebildet wird, die sich mit Ammoniak zu Cyanammonium vereinigt\*). Leitet man dagegen das Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali, so entsteht Cyankalium, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas. Schon Scheele hatte gefunden, dass sich beim Erhitzen von Salmiak mit einem Gemenge von Kohle und Alkali Cyankalium bildet\*\*).

Aus Ammoniak entsteht ferner Cyan in Form von Cyanammonium, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas der Einwirkung von erwärmtem Platinschwamm aussetzt. Selbst die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs, wenn sie mit Kohlenwasserstoffgas oder Alkoholdampf vermischt sind, werden auf diese Weise in Cyanammonium und Wasser verwandelt (Kuhlmann\*\*\*).

Noch ein anderes Beispiel der Bildung von Cyan aus Ammoniak ist

\*) Diese Blausäurebildung zuerst beobachtet von Trommsdorff, Clouet, Bonjour; von Langlois und Kuhlmann genauer studirt, *Annal. der Chem. u. Pharm.* 38. p. 62 u. 64.

\*\*\*) Scheele's sämmtl. Werke, von Hermbstädt II. 345.

\*\*\*) A. a. O. p. 62.

die Verwandlung des ameisen-sauren Ammoniaks in Cyanwasserstoff und Wasser. Wird dieses Salz, welches aus  $N_2H_6 + C_2H_2O_3 + H_2O$  besteht, in einem Destillationsgefäße bis zu etwa 200° erhitzt, so destillirt es als ein Gemisch von Cyanwasserstoffsäure und Wasser über, indem sich seine Elemente zu  $C_2N_2H_2 + 4 H_2O$  umsetzen (Pelouze).

Die gewöhnlichste und wichtigste Entstehungsweise des Cyans, die für die Darstellung der technisch angewandten Cyanverbindungen angewendet wird, ist die aus stickstoffhaltiger Kohle oder stickstoffhaltigen organischen Materien durch Einwirkung der feuerbeständigen wasserfreien Alkalien in hoher Temperatur. Wird einer jener Körper im trocknen Zustande mit trockenem kohlensauren Kali geglüht, so entsteht als Hauptproduct Kalium-Cyanür  $\equiv KC_2N_2$ . Der Vorgang hierbei ist in dem Artikel *Blutlaugensalz* ausführlich erörtert.

Verschiedene Chemiker haben angegeben, dass Cyan auch gebildet werde aus freiem Stickgas, wenn es in hoher Temperatur in Berührung mit Kohle und einem Alkali ist. Sie haben Cyankalium in großer Menge erhalten, als sie Stickgas, aus der Luft dargestellt, über ein in einem Porzellanrohr weißglühendes Gemenge von stickstofffreier Kohle (z. B. Zuckerkohle) und kohlensaurem Kali leiteten, oder selbst als sie Gemenge von Potasche und Coaks oder Steinkohlen (und Eisenfeile) in einem offenen Gefäße bei freiem Luftzutritt glühten\*). Bei mehreren Hohöfen, sowohl solchen, die mit Steinkohlen und heißer Luft, als solchen, die mit Holzkohlen betrieben werden, hat man die Bildung großer Mengen von Cyankalium beobachtet. In einem Falle sickerte es in geschmolzenem Zustande und gemengt mit kohlensaurem Kali und Natron aus Rissen und Fugen in der Mauerung in solcher Menge aus, dass ein Schiebkarren damit beladen werden konnte\*\*). — Alle diese Fälle von Cyanbildung sind im Augenblick noch nicht mit Sicherheit erklärbar, denn die oben erwähnten Versuche der Cyanbildung durch Glühen von Kohle und Alkali in Stickgas sind bei Wiederholung von J. L. und W. und Anderen nicht bestätigt worden. Es ist möglich und wahrscheinlich, dass überall in diesen Fällen die Cyanbildung auf Kosten von vorher gebildetem Ammoniak vor sich ging, welches leicht aus dem Stickgase der Luft zu entstehen scheint, wenn dieses, namentlich in höherer Temperatur, mit Wasserstoff im Ausscheidungsstunde, wie bei der Zersetzung von Wasser durch Eisen oder Kohle und Kalium, in Berührung kommt. Dieser Gegenstand erfordert eine neue und gründliche Untersuchung.

Das Cyan ist ein Gas. Seine Darstellung geschieht am besten aus seiner Verbindung mit Quecksilber, dem Quecksilbercyanid, welches die Eigenschaft hat, sich noch unter der Glühhitze in Quecksilber und Cyangas zu zerlegen. Dieses sehr giftige Salz wird fein gerieben, sehr gut getrocknet und in eine kleine, mit einer einfachen Gasentwickelungsröhre versehene Retorte geschüttet, welche, nachdem sie in gehöriger Stellung befestigt ist, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug bis zur Zersetzung des Cyanids erhitzt wird. Nachdem aus dem Apparate die Luft ausgetrieben ist, führt man die in die Quecksilberwanne tauchende Mün-

\*) Desfosses in *Annal. de Ch. et de Ph.* 38. p. 158. Fownes, l'Institut Nr. 413. p. 406. Thompson in *Transactions of the Society of arts, in Mechanic's Magazine* Nr. 322. Ferner im *Journal für pract. Chemie* 26. p. 407.

\*\*\*) Clark in *Poggend. Annal.* 40. p. 315. Zinken u. Bromeis in *Journ. für pract. Chemie* 25. p. 249.

dung der Gasleitungsröhre unter ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß, um darin das sich entwickelnde Cyangas aufzusammeln. Von Wasser wird es absorbiert. Das Salz schwärzt sich zuerst, und indem es dann eine Art von Schmelzung erleidet, entwickelt es das Cyangas in Menge, zugleich mit Quecksilber, welches sich nebst verflüchtigtem unzersetzten Cyanid in dem Halse der Retorte condensirt. In manchen Fällen kann es vortheilhaft seyn, in den Hals lose zusammengewickelten Stanniol zu stecken, wodurch das Quecksilber leichter zurückgehalten wird. Man hat zu starke Hitze zu vermeiden, weil sonst ein Theil Cyan zersetzt und das erhaltene Gas durch Stickgas verunreinigt wird. War das Quecksilbercyanid nicht gehörig getrocknet, so wird das Gas durch eine große Menge Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak verunreinigt. Auch hat man zu beachten, dass das angewandte Cyanid bloß aus der neutralen Verbindung bestehe und nicht die basische enthalte, in welchem Falle das Gas durch Kohlensäure und Stickgas verunreinigt wird. Das Cyanid wird durch die Wärme nicht gerade auf in Quecksilber und Cyangas zerlegt, sondern ein Theil des Cyans wird dabei in eine isomerische Varietät, das Paracyan, verwandelt, welche in Gestalt einer schwarzen, porösen, lockern, wie Kohle aussehenden Masse in der Retorte zurückbleibt (s. Paracyan).

Das Cyangas ist farblos, es hat einen ganz eigenthümlichen, heftigen Geruch und reizt in hohem Grade Nase und Augen. Es ist brennbar und verbrennt mit einer sehr eigenthümlichen bläulichen, mit Purpur gemischten Flamme. Sein durch den Versuch gefundenes specifisches Gewicht war = 1,8064 (Gay-Lussac).

Das Cyan ist ein coërcibeles Gas und ist unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären ein dünnes, farbloses Liquidum, welches auf Wasser schwimmt und ungefähr 0,9 specif. Gew. hat (Faraday). Man erhält es in diesem Zustande, wenn man in eine starke, 4 — 6 Linien weite und 12 Zoll lange Glasröhre, die an dem einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte in einen stumpfen Winkel gebogen ist, etwa 1 Zoll hoch reines und sehr gut getrocknetes Cyanquecksilber schüttet, alsdann auch das andere Ende vor der Glasbläserlampe gut zuschmilzt und nun vermittelst einer Spirituslampe das Cyanid allmählig und vorsichtig, dass nicht das Glas erweiche, zersetzt. Das leere Ende muss dabei mit Eis oder wenigstens mit sehr kaltem Wasser, und der ganze Apparat, wegen einer möglichen Explosion mit einem feinen Drahtgewebe oder einer ähnlichen Sicherheitsanstatz umgeben seyn. Das Cyan condensirt sich auf diese Weise in dem leeren Ende der Röhre. Bei längerer Aufbewahrung geht es allmählig wieder in die in dem andern Schenkel zurückbleibende poröse Masse (Paracyan) zurück. Um es wieder zu erhalten, braucht man diesen dann nur in Wasser von etwa + 25° zu tauchen. Auch durch Kälte lässt sich das Cyangas leicht flüssig machen; man verfährt hierbei ganz so, wie bei der Condensation des Chlors (Seite 170).

Wasser löst sein  $4\frac{1}{2}$  faches Volumen Cyangas auf. Die Lösung hat in hohem Grade den Geruch des Gases und einen stechenden Geschmack. Sie fängt bald an, eine Zersetzung zu erleiden, indem sie sich gelb und braun färbt und zuletzt eine braune, noch nicht genau gekannte Substanz \*) absetzt. In der Lösung findet man nachher Cyanammonium,

\*) Sie soll nach der Formel  $2 C_2N_2 + H_2O$  zusammengesetzt betrachtet werden können (Pelouze u. Richardson). Sie ist in Alkalien und Essigsäure

kohlensaures Ammoniak, Harnstoff und einen andern krystallinischen, noch nicht untersuchten Körper. Enthält das Cyanwasser eine kleine Menge einer Säure beigemischt, so bleibt es ganz unverändert. Alkohol löst sein 23faches Volumen Cyangas auf, Aether ungefähr sein 5faches Volumen. Beide Lösungen, selbst im ganz wasserfreien Zustande, zeigen dieselben Zersetzungs-Erscheinungen wie die in Wasser.

Das Cyangas verträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Ueber weißglühendes Eisen geleitet, wird es in Stickgas und Kohle zerlegt. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es durch den elektrischen Funken sehr heftig und verbrennt zu einem Gemenge von 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas. Eben so wirkt heißer Platinschwamm, welcher dabei glühend wird. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, wird das Cyangas, unter Reduction des Kupfers, in Kohlensäuregas und Stickgas im Volumverhältniss von 2 : 1 verwandelt.

Das Cyan geht mit einem großen Theile der Grundstoffe Verbindungen ein, es ahmt dabei ganz das Chlor nach; es ist als ein zusammengesetztes Radical zu betrachten. Aber diese Verbindungen können nicht unmittelbar hervorgebracht werden; nur die des Kaliums und Natriums machen hiervon eine Ausnahme. Diese Metalle, in Cyangas erhitzt, vereinigen sich damit unter Feuererscheinung zu Cyanüren.

Zu den starken Basen, namentlich den Alkalien, deren Auflösungen es in großer Menge aufnehmen, verhält es sich wie das Chlor; sie verwandeln sich damit in ein Cyanür und ein cyansaures Salz. Die Alkalilösungen färben sich dabei bald tief braun, in Folge der eintretenden Zersetzung des alkalischen Cyanürs. In höherer Temperatur verhält es sich zu den wasserfreien Alkalien, wie der Schwefel; es bildet sich ein Cyanür, gemengt mit cyansaurem Salz. Mit Ammoniakgas (ob wasserfreiem?) verdichtet es sich zu einem weißen Nebel, der wieder rasch verschwindet, indem sich die Wände des Gefäßes mit einer braunen Substanz belegen (Gay-Lussac). Von liquidem Ammoniak wird es in großer Menge absorbiert; dieses färbt sich dadurch tief braun und setzt eine große Menge einer dunkelbraunen Substanz ab\*), ähnlich derjenigen, die sich bei der freiwilligen Zersetzung des Cyanwassers, des Cyanammoniums und der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure bildet. Die Flüssigkeit enthält dann Cyanammonium, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak und Harnstoff (cyansaures Ammoniak). Mit Schwefelwasserstoffgas condensirt es sich und bildet damit, je nach den Umständen zwei verschiedene krystallisirte Körper, wovon der eine gelb, der andere roth ist (s. Cyan-Schwefelwasserstoff). *Wr.*

Cyan, quantitative Bestimmung. In sehr vielen Fällen kann sie indirect geschehen, indem man die Menge des mit dem Cyan verbundenen Körpers bestimmt. In anderen, und zwar den meisten Fällen verbrennt man die Cyanverbindung durch Glühen mit Kupferoxyd, indem

Isalich. Beim Glühen hinterlässt sie Paracyan. Ueber diese noch näher zu studirenden Zersetzungsproducte des Cyans mit Wasser, Alkohol und Ammoniak siehe Poggend. Annal. 15. p. 627 u. 3. p. 177. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1829. 341. Annal. der Pharm. 22. p. 280; u. 26. p. 63.

\*) Diese Substanz enthält Ammoniak. Beim Erhitzen giebt sie Wasser, kohlensaures Ammoniak und Paracyan. Sie soll nach der Formel  $C_6N_6H_{12}O_4 = C_6N_6O + N_2H_6 + 3 H_2O$  zusammengesetzt seyn (Johnston, vrgl. die vorhergeh. Note).

man ganz so wie bei der Analyse organischer Körper verfährt, und berechnet aus der erhaltenen Menge von Kohlensäure und Stickgas die Menge des Cyans. Alle Cyan-Verbindungen, auf diese Art verbrannt, geben Kohlensäuregas und Stickgas in dem Volum-Verhältniss = 2 : 1. Bei den mit den Alkalimetallen bleibt dabei ein Theil der Kohlensäure mit dem Alkali verbunden zurück. — Aus den in Wasser löslichen einfachen Cyanüren der Alkalimetalle, so wie aus der Cyanwasserstoffsäure, lässt sich der Cyangehalt sehr scharf durch salpetersaures Silberoxyd in Form von Cyansilber ausscheiden. Dieses Cyanür verhält sich sehr ähnlich dem Chlorsilber, es bildet einen weissen, geronnenen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit, welche freie Cyanwasserstoffsäure oder ein einfaches Alkali-Cyanür enthält, aber keine Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindung enthalten darf, wird mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und unter starkem Umrühren so lange mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, als noch eine Trübung erfolgt. Der Niederschlag von Cyansilber wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Einfacher ist es, ihn in einem gewogenen Porzellantiegel bei Luftzutritt zu glühen und aus dem zurückbleibenden Silber den Cyangehalt zu berechnen. Hätte man aus einer gemischten Cyan- und Chlor-Verbindung ein Gemenge von Silber-Chlorid und -Cyanid erhalten, so würde man den Niederschlag wägen und dann mit Salzsäure ganz in Chlorsilber verwandeln. Aus der Gewichts-Differenz würde sich dann der Cyan- oder Chlor-Gehalt berechnen lassen.

Wr.

Cyan-Arsen, -Arsin s. Kakodylcyanid.

Cyan-Benzoyl, -Formyl und -Methyl s. Benzoylcyanid etc.

Cyanamid, von J. L. entdeckt, entsteht, wenn man das feste Cyanchlorid mit Ammoniak übergießt und gelinde erwärmt, oder wenn man über das Chlorid trockenes Ammoniakgas leitet. Es verwandelt sich dabei in ein weisses, unkrystallinisches Pulver und in Salmiak, den man mit kaltem Wasser auszieht. Der weisse Körper ist darin unlöslich. In heissem Wasser löst er sich etwas und scheidet sich beim Erkalten in Flocken wieder ab. Beim Erhitzen giebt er ein chlorhaltiges, krystallinisches Sublimat und einen citrongelben Rückstand, der beim Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. In Aetzkali löst sich das Cyanamid unter Entwicklung von Ammoniak auf, jedoch nur schwierig. Aus der Auflösung fällt Essigsäure eine weisse, flockige Substanz.

Die eigentliche Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht bekannt. Er enthält Chlor, das ihm nicht durch heisses Ammoniak entzogen werden kann. Er scheint eine Verbindung von Cyanchlorid mit einem Cyanamid ( $Cy_2N_2H_4$ ) zu seyn \*).

Wr.

Cyanammonium, cyanwasserstoffsaures oder blausaures Ammoniak =  $N_2H_3Cy_2$  oder  $N_2H_6 + Cy_2H_2$ . Es bildet sich im reinen krystallisirten Zustande, wenn man den Dampf von wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas zusammentreten lässt, oder wenn man gleiche Theile gut getrockneten Salmiak und vorher geschmolzenes Cyankalium, beide fein gerieben, mit einander vermischt und in einer kurzhaligen Retorte mit gut abgekühlter Vorlage gelinde erwärmt. Oder man leitet

\*) Annal. der Pharm. 10. p. 43.

getrocknetes Ammoniakgas durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porzellanrohr, versehen mit einer sehr stark abgekühlten Vorlage zur Condensation des gebildeten Cyanammoniums. Zur Ableitung des Wasserdampfes ist sie mit einer Ableitungsröhre versehen (vgl. S. 185). Es sublimirt sich in farblosen, durchsichtigen, rechtwinklig 4seitigen Tafeln und in Würfeln. Es riecht und schmeckt zugleich nach Blausäure und nach Ammoniak und ist sehr giftig. Es verflüchtigt sich schon bei 36°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Man kann es nicht aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich und verwandelt sich in eine schwarzbraune Masse. — Als Auflösung in Wasser erhält man es durch Vermischen von wässriger Blausäure mit liquidem Ammoniak, oder durch Füllen von aufgelöstem Cyanbarium mit schwefelsaurem Ammoniak; nach Ittner am besten durch Destillation einer Auflösung von 3 Thln. Salmiak und 2 Thln. Kaliumeisencyanür in 10 Thln. Wasser. In dieser Auflösung zersetzt es sich ebenfalls sehr rasch unter Bildung der schwarzbraunen Substanz.

Wr.

Cyanäther, Cyansäureäther s. Cyanursäure S. 401.

Cyanäthyl, Aethylcyanür, Cyanwasserstoffäther, Cyannaphta. — Von Pelouze entdeckte Verbindung des Aether-Radicals mit Cyan.

Formel:  $C_4H_{10}Cy_2$ . — Zeichen:  $AcCy_2$ .

Zusammensetzung:

		in 100 Thln.
4 At. Kohlenstoff . . .	303,42	43,69
10 " Wasserstoff . . .	62,39	8,98
2 " Cyan . . . . .	328,75	47,33
1 At. Cyanäthyl =	694,56	100,00

1 Vol. Cyanäthylgas besteht aus  $\frac{1}{2}$  Vol. Cyangas und  $\frac{1}{2}$  Vol. Aethylgas; das specifische Gewicht der Verbindung in Dampfgestalt ist nach der Rechnung = 1,9242; nach dem Versuche = 1,9280.

Man erhält das Cyanäthyl, wenn man gleiche Theile Cyankalium und schwefelsaures Aethyloxydkali im trocknen Zustande bei gelinde steigender Wärme destillirt. Das erhaltene Product wird zur Entfernung von beigemengter Blausäure und Alkohol mit dem 4 — 5fachen Volumen Wasser gewaschen, einige Zeit auf 76 — 78° erhitzt und alsdann über Chlorcalcium rectificirt.

Das Cyanäthyl ist eine farblose, durchdringend nach Knoblauch riechende Flüssigkeit; es siedet bei 82° C., hat ein specifisches Gewicht von 0,787 bei 15°, ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sehr giftig. Es wird durch Quecksilberoxyd, aber nicht durch Alkalien zerlegt; die alkoholische Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Bei der Bildung des Cyanäthyls zerlegt sich das Aethyloxyd des schwefelsauren Aethyloxydkalis mit dem Cyankalium in Kali, das an die Schwefelsäure tritt, und in Aethylcyanür, welches überdestillirt (*Journ. de Pharm. XX. S. 399*).

Wl.

Cyanbromid, Bromcyan,  $Cy_2Br_2$ , von Serullas zuerst dargestellt\*), entsteht nicht direct. Man gießt auf 2 Thle. Quecksilber-

\*) Poggend. Annal. 9. p. 343.

cyanid in einer tubulirten Retorte 1 Thl. Brom und destillirt bei gelinder Wärme. Anfangs muss die Retorte, um die zu heftige Wirkung zu mässigen, von aussen durch Eis abgekühlt erhalten werden. Das Bromcyan wird in einer gut abgekühlten Vorlage condensirt. Es sublimirt sich in farblosen, würfelförmigen und prismatischen Krystallen und ist so flüchtig, dass es schon bei 15° Gasform annimmt. Nach Bineau liegt sein Siedepunkt über 40°. Bei der Verbrennung giebt sein Gas ein gleich grosses Volumen Kohlensäuregas. Das specifische Gewicht seines Gases ist 3,607. Es hat einen sehr heftigen Geruch und ist sehr giftig. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Von Alkalien wird es zersetzt.

Wr.

Cyanchlorid, Chlorcyan. Chlorgas und Cyangas, völlig trocken, wirken nicht auf einander, weder im Dunkeln noch im Sonnenschein; dennoch giebt es zwei Verbindungen zwischen beiden; die eine, von Gay-Lussac entdeckt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger, die andere, von Serullas entdeckt, ist ein fester, krystallisirter Körper. Beide haben dieselbe procentische Zusammensetzung; aber das Aequivalent des festen enthält eine 3mal grössere Aequivalentenanzahl von Elementen, als das gasförmige (J. L.)\*).

1) Gasförmiges Cyanchlorid,  $Cy_2Cl_2^{**}$ , entsteht, wenn Chlorgas in wässrige Blausäure geleitet, oder wenn es im Dunkeln mit benetztem Quecksilbercyanid in Berührung gebracht, oder wenn es über erhitztes Mellon geleitet wird. Man stellt es auf folgende Weise dar: Man füllt grosse Flaschen voll Chlorgas, schüttet auf jedes Litre Gas 5 Grm. gepulvertes Cyanquecksilber hinein, das man mit Wasser etwas anfeuchtet, und stellt die Flaschen in das Dunkle. Nach 24 Stunden sind sie entfärbt und es hat sich Quecksilberchlorid und gasförmiges Cyanchlorid gebildet. Um letzteres abzuschneiden, stellt man die Flaschen in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, wodurch es sich bald an den Wänden in Krystallen condensirt. Nun öffnet man die Flaschen und schüttet in jede etwas Wasser (bei einem Inhalte von 3 Litre 100 Grm. Wasser), worin sich das Chlorcyan auflöst. Die sämtlichen so erhaltenen Lösungen werden in einen langhalsigen Kolben gegossen und dieser damit beinahe voll gefüllt. Durch eine Röhre verbindet man ihn mit einem Chlorcalciumrohr, aus dessen zweiter Mündung eine Röhre frei in ein leeres Gefäss führt, das zur Aufnahme des Chlorcyans bestimmt ist. Dieses Gefäss wird in eine Kältemischung gestellt. Wenn die Fugen gehörig schliessen, wird der Kolben erhitzt, wobei sich das Chlorcyan gasförmig entwickelt und dadurch die Flüssigkeit ins Sieden versetzt. In dem leeren, abgekühlten Gefässe setzt es sich in Krystallform ab. Bereitet man es durch Einleiten von Chlorgas in wässrige Blausäure, so muss es, zur Reinigung von Salzsäure, ausser durch Chlorcalcium, auch durch ein mit Marmorstücken gefülltes Rohr geleitet werden.

Dieses Cyanchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses

\*) Berthollet in Annales de Chimie, 1. p. 35. Gay-Lussac ebendas, 95. p. 200; auch in Gilb. Annal. 53. p. 168. — Serullas in Poggend. Annal. 11. p. 87 — 14. p. 443 — 21. p. 495. Liebig in Annal. der Pharm. 10. p. 38.

\*\*\*) Es ist eigentlich zuerst von Berthollet beobachtet und von ihm oxydirte Blausäure genannt worden; aber Gay-Lussac erkannte seine wahre Natur; er nannte es anfangs Chloreycensäure.

Gas von unerträglich heftigem, zu Thränen reizenden Geruch. Bei  $-18^{\circ}$  krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen. Bei  $-12^{\circ}$  bis  $15^{\circ}$  oder unter einem Druck von 4 Atmosphären ist es ein farbloses Liquidum, in welchem Zustande es sich leicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren lässt. Wasser löst bei  $+20^{\circ}$  das 25fache Volumen des Gases auf, Alkohol das 100, Aether das 50fache. Diese Lösungen, wenn sie frei von Salzsäure sind, röthen nicht Lackmus. Die wässrige Lösung scheint sich allmählig zu zersetzen. Mit den Alkalien bildet es ein Chlorür und ein cyansaures Salz. Antimon in seinem Gase erhitzt, bildet Antimonchlorid und  $\frac{1}{2}$  Volumen Cyangas. Sein specifisches Gewicht ist 2,12444. Es ist sehr giftig.

Bei der Aufbewahrung in zugeschmolzenen Gefäßen erleidet das liquide Chlorcyan bald eine Veränderung, die hauptsächlich in einer Umsetzung in das folgende, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte, zu bestehen scheint, indessen noch nicht hinlänglich studirt ist\*). Es bilden sich darin große, klare Krystalle, während die übrige Flüssigkeit gelblich und dickflüssiger wird und beim Oeffnen der Röhre nicht mehr Gasform annimmt.

Setzt man befeuchtetes Cyanquecksilber oder seine wässrige Auflösung mit Chlorgas dem Sonnenschein aus, so entsteht ein gelbes, in Wasser untersinkendes, höchst heftig riechendes Liquidum. In Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser vermischt, scheidet sich eine camphorartige, krystallinische Materie ab. Durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf feuchtes Cyanchloridgas scheinen noch zwei feste Verbindungen zu entstehen. Alle diese Körper verdienen eine nähere Untersuchung\*\*).

2) Festes Cyanchlorid,  $Cy_6Cl_6$ , entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure unter dem Einfluss des Lichts. Man bereitet es auf folgende Weise: Man schüttet wasserfreie Blausäure in eine mit getrocknetem Chlorgas gefüllte Flasche, die man dabei, wegen zuweilen eintretenden Zerspringens beim Verschließen, mit einem nassen Tuche umgiebt, und stellt sie, wohl verschlossen, 24 Stunden lang in den Sonnenschein. Auf jedes Lître Chlorgas nimmt man 1 Grm. Blausäure. In dem Maße als die Farbe des Chlors verschwindet, condensirt sich an den Wänden ein farbloses Liquidum, das sich allmählig verdickt und zu einer weißen krystallinischen Substanz erstarrt, die das Cyanchlorid ist. Nachdem man die Wirkung noch einige Tage lang sich hat fortsetzen lassen, treibt man aus der Flasche das gebildete Chlorwasserstoffsäuregas durch einen Blasebalg aus, bringt ein wenig Wasser nebst einer Parthie gröblicher Glasstückchen hinein und sucht durch Schütteln das Cyanchlorid von den Wänden abzulösen. Nachdem man es von den Glasstücken abgeschlämmt hat, befreit man es durch Waschen auf einem Filtrum von anhängender Salzsäure\*\*\*), presst es zwischen Papier und lässt es unter der Luftpumpe vollständig trocknen. Zur Reinigung wird es in einer Retorte der Destillation unterworfen, wobei Cyansäure zurückbleibt. Enthielten das Chlorgas und die Blausäure Wasser, so erhält man Salmiak, Cyanammonium und Kohlensäure.

Man kann dieses Cyanchlorid auch erhalten durch Erhitzen von Schwefelcyanalkalium in trockenem Chlorgas. Außer Chlorschwefel und

\*) Persoz, introduction à l'étude de la chimie moleculaire p. 150.

\*\*) Poggend, Annal, 14, p. 460.

\*\*\*) Beim Abdampfen erhält man aus diesem Wasser Cyansäure.

anderen Producten bildet sich Cyanchlorid, zu 4—5 Proc. vom Gewicht des angewandten Salzes, das sich zuletzt in langen Nadeln sublimirt, zum Theil aber im Chlorschwefel aufgelöst ist, woraus man es erhält, wenn man ihn bei gelinder Wärme in einem Strome von Chlorgas abdestillirt (J. L.).

Dieses Cyanchlorid krystallisirt in glänzend weißen Prismen und hat einen stechenden, Thränen erregenden Geruch; in Entfernung riecht es höchst ähnlich den Mäuse-Excrementen. Es schmeckt stechend, jedoch nur schwach. Sein spezifisches Gewicht ist 1,320. Es schmilzt bei 140° und siedet bei 190°. Sein spezifisches Gewicht in Gasform ist 6,39 (Bineau), es enthält also in 1 Vol.  $1\frac{1}{2}$  Vol. Cyangas und  $1\frac{1}{2}$  Vol. Chlorgas, condensirt von 3 zu 1 Vol. Mit feuchter Luft in Berührung stößt es Dämpfe von Salzsäure aus. Mit Kalium entzündet es sich und bildet Chlor- und Cyan-Kalium. Mit den Alkalien bildet es Chlorüre und cyanursäure Salze; mit concentrirtem kaustischen Ammoniak Cyanamid. Mit Wasser digerirt, zersetzt es sich und bildet damit Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure. Dieselbe Zersetzung erleidet es, unter freiwilliger Erhitzung der Flüssigkeit, in wasserhaltigem Alkohol. In absolutem Alkohol und Aether ist es ohne Zersetzung löslich. Es ist sehr giftig.

Wr.

Cyanige Säure existirt nicht. Eine Zeit lang hatte man irri-  
gerweise die Cyansäure so genannt, während man der Cyanursäure den Namen Cyansäure gab.

Cyanit, Disthen, Rhäzilit, ist ein in Formen des 1 und 1gliedrigen Systems krystallisirendes, oder in blättrigen, strahligen und faserigen Massen vorkommendes Mineral, dessen Härte auf den verschiedenen Flächen der Krystalle sehr ungleich ist und von der des Kalkspaths bis zu der des Quarzes schwankt. Die blaue Farbe ist beim eigentlichen Cyanit die herrschende, während auch gelbe, rothe und graue Abänderungen vorkommen. Das specif. Gew. ist = 3,5 — 3,7. Eigenthümlich und nicht selten ist das Zusammenwachsen von Cyanit- und Staurolithkrystallen, die dann die Säulenflächen parallel haben, oder sich gegenseitig einschließen.

Die Gebirgsarten, in denen der Cyanit eingewachsen sich findet, sind insbesondere Glimmer-, Thon- und Talkschiefer, und der St. Gott-  
hardt so wie Tyrol gehören mit zu den Hauptfundorten.

Die chemische Natur des Cyanits, welcher im Wesentlichen nur aus Kieselsäure und Thonerde besteht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, insbesondere die Frage, ob die Substanz im reinen Zustande wirklich verschiedene Verbindungen begreift, wie es den Anschein hat, da der Kieselsäuregehalt zwischen 30 und 40 Proc. schwankt. Arfvedson erklärte ihn für  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ , während andere Analysen ihm die Zusammensetzung des Andalusits gaben, und v. Kobell neuerlich den Ausdruck  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 3 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$  vorgeschlagen hat. R.

Cyanjodid, Jodecyan,  $\text{Cy}_2\text{I}_{21}$  von H. Davy entdeckt\*). Die Vereinigung erfolgt nicht unmittelbar; man erhält es durch gelindes Erwärmen von Quecksilber- oder Silbercyanid oder von Kupfercyanür mit Jod. Man vermischt innig und rasch 2 Thle. fein geriebenes Quecksilbercyanid mit 1 Thl. zu Pulver geriebenem Jod, beide wohl getrocknet, füllt das Gemenge

\*) Gilbert's Annal. 54. p. 384. — 69. p. 261. Poggend. Annal. 2. p. 334.

in den untern Schenkel einer im Winkel gebogenen, langen Glasröhre und erwärmt dieses Ende im Oelbade mehrere Stunden lang zwischen  $150^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ , während man den leeren Schenkel kalt erhält. Es bildet sich rothes Quecksilberjodid, welches zurückbleibt, und Cyanjodid, welches sich sublimirt. Erhitzt man ungleichförmig und zu stark, so wird letzteres durch ersteres verunreinigt.

Das Jodcyan bildet farblose, sehr feine, aber sehr lange, durchsichtige Prismen, oft zu einer lockern, voluminösen Wolle verwebt. Es riecht höchst durchdringend, die Augen stark zu Thränen reizend, schmeckt äußerst beissend und ist sehr giftig. Sein Verflüchtigungspunkt liegt weit über  $100^{\circ}$ . In Wasser, Alkohol und Aether ist es ohne Zersetzung leicht löslich. Die wässrige Lösung mit Quecksilber geschüttelt, giebt Jodquecksilber und freies Cyan. Sein Dampf, durch ein glühendes Glasrohr geleitet, zerfällt in Joddampf und Cyangas. Schwefelwasserstoffgas bildet mit seiner Lösung in Wasser Blausäure, und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel. Von Alkalien wird es zersetzt; trocknes Chlorgas ist ohne Wirkung darauf. Wr.

Cyanmetalle, Cyanüre, Cyanide, werden die Verbindungen des Cyans mit den Metallen genannt. Sie gehören, nach Berzelius, zu den Haloidsalzen. Bis jetzt sind nur die den basischen Oxyden proportionalen Cyanmetalle bekannt; die den Superoxyden und Metallsäuren entsprechenden sind noch nicht entdeckt. Das dem Oxydul entsprechende Cyanmetall wird Cyanür, das dem Oxyd entsprechende Cyanid oder Sesquicyanid genannt, z. B. Eisencyanür, Eisencyanid. Wo nur eine Verbindungsstufe existirt, setzt man auch häufig blofs dem Namen des Metalls den Namen Cyan voran und sagt z. B. Cyankalium, Cyanquecksilber.

Nur zwei Metalle, nämlich Kalium und Natrium, können sich unmittelbar mit Cyan vereinigen. Die übrigen Cyanmetalle entstehen durch wechselseitige Zersetzung von Oxyden mit Cyanwasserstoffsäure oder von anderen Metallsalzen mit den löslichen Cyanüren der Alkalimetalle. Alle unlöslichen Cyanüre können durch Fällung des essigsauren Salzes mit Blausäure dargestellt werden. Es sind namentlich die Oxyde der edlen Metalle, die sich mit Blausäure mit der größten Leichtigkeit und zum Theil unter sehr starker Temperaturerhöhung in Cyanüre verwandeln. Von den Erdenmetallen und einigen anderen ähnlichen Metallen sind noch keine einfache Cyanüre mit Sicherheit bekannt. Die Cyanmetalle sind alle feste Körper; man kennt bis jetzt noch kein liquides oder gasförmiges Cyanür.

Die Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, ihre Lösungen reagiren alkalisch und werden durch die schwächsten Säuren, selbst die Kohlensäure, unter Bildung von Blausäure zersetzt. Enthalten sie freies Alkali oder freie Blausäure, so färben sie sich rasch braun, unter Bildung derselben braunen Substanz, welche bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure entsteht. Werden ihre Lösungen mit überschüssigem Alkali gekocht, so werden sie in Ammoniak und ameisensaure Salze verwandelt. Dagegen können die Cyanüre von Kalium und Natrium, wenn sie wasserfrei sind und die Luft keinen Zutritt hat, bei Glühhitze geschmolzen werden, ohne dass sie sich zersetzen. An der Luft geschmolzen oxydiren sie sich zu cyansauren Salzen.

Die Cyanüre der edlen Metalle zerlegen sich beim Erhitzen in Cyangas und Metall (z. B. Quecksilbercyanid) oder in Cyangas und eine nie-

drigere Cyanstoffe (z. B. Silbereyanid). Die Cyanüre der übrigen Metalle geben beim Erhitzen Stickgas und Kohlenmetalle, zum Theil vielleicht auch Paracyanmetalle. Die Cyanüre der meisten schweren, besonders die der edlen Metalle, werden nicht von verdünnten Sauerstoffsäuren zersetzt. Die meisten werden durch Schwefelwasserstoffgas und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Bildung von Cyanwasserstoff.

Die meisten, wahrscheinlich alle, Cyanmetalle haben die Fähigkeit, sich unter einander in bestimmten, indessen bei ungleichen Metallen verschiedenen Proportionen zu verbinden. Die von den Alkalicyanüren mit anderen Cyanüren gebildeten Doppelcyanüre sind in Wasser löslich und krystallisirbar; sie entstehen durch Auflösung des andern Cyanürs in der Lösung des alkalischen Cyanürs. So z. B. lösen sich die Cyanüre von Gold, Palladium, Platin, Silber, Nickel, Kupfer, Zink, Eisen etc. mit Leichtigkeit in einer Lösung von Cyankalium auf. Aus diesen Verbindungen werden jene Metalle nicht durch kaustische und kohlen saure Alkalien oder Chlorüre ausgeschieden; aus den Eisendoppelcyanüren wird das Eisen selbst nicht durch Schwefelalkalien gefällt. Die Doppelcyanüre, welche die Cyanüre der übrigen (schweren) Metalle unter sich bilden, sind, wie es scheint, alle in Wasser unlöslich, und entstehen als Niederschläge durch wechselseitige Zersetzung eines Alkalidoppelcyanürs mit dem aufgelösten Salz eines andern Metalls. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür ( $2\text{KCy}_2 + \text{FeCy}_2$ ) bildet mit einer Auflösung von essigsauerm Bleiöxyd essigsaurer Kali und Bleieisencyanür ( $2\text{PbCy}_2 + \text{FeCy}_2$ ), welches sich als weißer Niederschlag abscheidet. Die Alkalicyanüre in diesen Verbindungen können also durch Aequivalente der Cyanüre von anderen Metallen vertreten werden. Bei einigen dieser Doppelcyanüre hat man gefunden, dass diese Vertretung sogar durch Cyanwasserstoff geschehen kann. So z. B. giebt es ein dem Kaliumeisencyanür analog zusammengesetztes Wasserstoffeisencyanür  $= 2\text{H}_2\text{Cy}_2 + \text{FeCy}_2$ . Diese Wasserstoffdoppelcyanüre verhalten sich merkwürdigerweise wie Säuren, sie sind im Wasser löslich, haben einen sauren Geschmack, reagiren auf Pflanzenfarben sauer und treiben aus den kohlen sauren Alkalien die Kohlensäure aus; die Blausäure darin hat gänzlich ihre giftigen Eigenschaften verloren.

Die Doppelcyanüre gehen wieder unter sich Verbindungen ein. Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür, so erhält man einen aus kleinen gelblichen Krystallen bestehenden Niederschlag, der aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 1 At. Bariumeisencyanür besteht. Die meisten Niederschläge, die durch wechselseitige Zersetzung von Doppelcyanüren mit Metallsalzen entstehen, sind oder enthalten solche Verbindungen von zwei Doppelcyanüren.

J. L. betrachtet die Doppelcyanüre nicht als Halöiddoppelsalze, wie Berzelius, sondern als einfache Salze, bestehend aus einem Metall in Verbindung mit einem zusammengesetzten Salzbildner oder Radical, welches aus den Elementen des Cyans und dem zweiten Metall des Doppelcyanürs besteht. Die Wasserstoffdoppelcyanüre betrachtet er als die Wasserstoffsäuren dieser Radicale. Nach ihm ist z. B. das Wasserstoffeisencyanür ( $2\text{H}_2\text{Cy}_2 + \text{FeCy}_2$ ) eine Wasserstoffsäure, bestehend aus 2 Aequivalenten Wasserstoff und 1 Aeq. eines Radicals, welches aus 1 At. Eisen, 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff besteht, und welches er Ferrocyannennet. Sein Aequivalent  $= 1328,94 = \text{FeC}_6\text{N}_6$ , wird mit Cfy bezeichnet. Die obige Verbindung ist hiernach die Ferrocyannwasserstoffsäure  $= \text{Cfy} + 4\text{H}$ ; das Kaliumeisencyanür, das durch Sättigung dieser Säure

mit Kali erhalten werden kann, ist Ferrocyankalium =  $Cy + 2K$ ; die Bleiverbindung Ferrocyanblei =  $Cy + 2Pb$ . Die oben erwähnten Verbindungen der Doppelcyanüre unter einander sind Ferrocyanmetalle, z. B. Ferrocyankalium, worin das eine Atom Kalium durch 1 Atom Barium ersetzt ist.

Die Cyanüre der Alkalien bilden mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen Doppelverbindungen. Wr.

Cyanmethyl s. Methylcyanür.

Cyannaphta, Cyanwasserstoffäther, s. Cyanäthyl.

Cyanoil, *cyanoïle*, nennt Rossignon ein von ihm entdecktes, bei der Gährung ausgepresster Mandelkuchen, so wie mancher, blausäurehaltiger Kernfrüchte sich erzeugendes, flüchtiges Oel.

Zur Darstellung des Cyanoils breitet man zerquetschte und befeuchtete Mandelkuchen auf Papier aus, bis die Masse in Gährung kommt. Man destillirt nun die gegohrte Masse vorsichtig und fängt das Uebergehende, welches anfangs etwas Essigsäure enthält, in einer Kalilauge enthaltenden Vorlage auf. Das Cyanoil schwimmt auf letzterer in Gestalt gelblicher Tropfen, die zuerst mit Chlor behandelt, dann nochmals über Kali rectificirt werden. Auch wenn man den Mandelbrei mit Käse gähren lässt, erhält man Cyanoil.

Es ist farblos, ölig, den bitteren Mandeln ähnlich riechend, etwas herb und scharf schmeckend, unlöslich in Wasser, von einem spec. Gewicht = 1,009, mit purpurrother Flamme brennend. An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern; von Kali, Chlor, Brom und Jod wird es nicht (?) zersetzt; mit Salpetersäure mischt es sich in allen Verhältnissen und löst Camphor, Naphtalin und Wachs auf. Nach Rossignon besteht dieses, einer nähern Untersuchung noch entgegenstehende Product in 100 Thln. aus 69,42 Kohlenstoff, 10,54 Wasserstoff, 7,02 Sauerstoff und 13,02 Stickstoff (*Compt. rend. T. XIII. p. 61.*)

Wl.

Cyanoforn syn. mit Formylcyanid.

Cyanphosphor, eine noch problematische Verbindung, die nach Cane della \*) entstehen soll, wenn man 20 Thle. Quecksilbercyanid mit 5 Thln. Phosphor in einer Glasröhre erhitzt, wobei sehr leicht gefährliche Explosionen entstehen. Der Cyanphosphor ist weiß, ohne bestimmte Form, riecht stechend nach Phosphor und Cyan und verflüchtigt sich in offenen Gefäßen von selbst. Mit Wasser zersetzt er sich in Cyanwasserstoff und phosphorige Säure, dem zufolge er  $P_2Cy_6$  wäre.

Wr.

Cyansäure, *Acidum cyanicum*, Verbindung von Cyan mit Sauerstoff; entdeckt von Wr. \*\*).

Formel:  $C_2N_2O$ , Zeichen:  $Cy_2O$ .

\*) *Annal. der Pharm.* 18. p. 70.

\*\*) *Gilbert's Annalen* 71. p. 95. 73. p. 157. *Poggend. Annal.* 1. p. 117. 5. p. 385. 20. p. 369.

## Zusammensetzung (Wr.):

1 Aeq. Cyan . . . 328,75 . 76,68	} =	2 At. C . . . 35,39
1 » Sauerstoff . . 100,00 . 23,32		2 » N . . . 41,29
<hr/>		1 » O . . . 23,32
1 At. Cyansäure. =	428,75 100,00	100,00

## Im wasserhaltigen Zustande:

1 At. Cyansäure . . 428,75 . 79,22	} =	2 At. C . . . 28,03
1 » Wasser . . . 112,48 . 20,78		2 » N . . . 32,71
<hr/>		2 » H . . . 2,29
<hr/>		2 » O . . . 36,97
1 At. $Cy_2O_4$ =	541,23 100,00	100,00

Die Cyansäure entsteht nicht durch unmittelbare Oxydation von freiem Cyan, sie bildet sich aber sehr leicht unter folgenden Umständen:

1) Wenn Cyangas von den Lösungen der kaustischen Alkalien und Erden aufgenommen wird, wobei die Hälfte des Alkalis mit der Hälfte des Cyans ein Cyanür, und die andere Hälfte ein cyansaures Salz bildet, indem die zweite Hälfte des Cyans mit dem Sauerstoff der einen Alkali-Hälfte in Verbindung tritt.

2) Wenn man wasserfreies kohlen-saures Alkali in Cyangas oder mit einem wasserfreien Cyanmetall, z. B. mit Quecksilbercyanid, bis zum schwachen Glühen erhitzt, wodurch man ein geschmolzenes Gemenge von Cyanür und cyansaurem Salz erhält.

3) Wenn die Cyan-Alkalimetalle bei Luftzutritt geschmolzen oder mit leicht reducirbaren Oxyden, mit Superoxyden, mit beschränkten Mengen von salpetersauren Salzen vermischt und erhitzt werden (s. cyansaures Kali).

4) Wenn man in geschmolzenes Kalihydrat so lange Melam, Ammelin oder Ammelid einträgt, als es noch davon aufnimmt. Die geschmolzene klare Masse erstarrt beim Erkalten zu reinem cyansauren Kali (J. L.).

Die Cyansäure ist nicht im wasserfreien Zustande bekannt. Aber selbst die wasserhaltige Säure lässt sich nicht direct auf die gewöhnliche Weise aus ihren Salzen darstellen, weil sie sich, geschieden von den Basen, mit dem anwesenden Wasser fast augenblicklich in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Es giebt bis jetzt nur einen einzigen Weg, auf dem die wasserhaltige Säure mit Sicherheit rein dargestellt werden kann, nämlich durch Erhitzen der Cyanursäure. Diese Säure hat im verwitterten Zustande dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die wasserhaltige Cyansäure und setzt sich durch Einwirkung der Wärme in diese um. Man füllt verwitterte und gut ausgetrocknete Cyanursäure in eine Retorte mit langem und möglichst engem Hals und erhitzt nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen. An den Hals fügt man eine Vorlage, die man mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee umgiebt; auch den Retortenhals sucht man möglichst weit hinauf kalt zu erhalten. Die Cyan-säure sammelt sich als eine farblose Flüssigkeit an, gewöhnlich etwas unklar durch entstandenes Cyamelid. In dem Retortenbalse findet man gewöhnlich ein Sublimat, bestehend aus einem Gemenge von unveränderter Cyanursäure und Cyamelid. — Mit Anwendung einer angemessenen Abkühlung gelingt vielleicht die Darstellung auch aus cyansaurem Kali oder Bleioxyd durch Zersetzung mit trockenem Chlorwasserstoffsäure- oder

Schwefelwasserstoffgas, auf die Art, wie bei der Darstellung der concentrirten Ameisensäure beschrieben worden ist (Thl. I. S. 296).

Die Cyansäure ist ein farbloses, dünnes Liquidum; sie hat einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch; sie scheint sehr flüchtig zu seyn und sich, mit anderen Gasen gemengt, leicht und lange gasförmig zu erhalten. Ihr Dampf reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, reizt die Augen sogleich zu starkem Thränen und verursacht an den Händen heftiges Beissen. Wenige Materien wirken so ätzend, wie diese Säure; der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt darauf in einem Augenblicke und unter heftigen Schmerzen eine weiße Blase. Sie ist mindestens eben so gefährlich zu handhaben wie die concentrirte Flusssäure. — Ihr Dampf ist nicht entzündbar.

Diese liquide Säure ist von sehr geringer Beständigkeit. Aus der Kältemischung herausgenommen, wird die Säure, sobald das Gefäß die gewöhnliche Lufttemperatur anzunehmen anfängt, trübe, milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen nun in der breiförmig gewordenen Masse hinter einander so heftige Explosionen, dass sie umhergeschleudert wird und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäßes befürchtet. Die Säure findet man hierauf in eine trockne, geruchlose, schneeweiße Substanz, in Cyamelid verwandelt. Zu dieser merkwürdigen, von Luft, Feuchtigkeit und Druck ganz unabhängigen Metamorphose sind kaum 5 Minuten Zeit erforderlich. Bei 0° geht sie langsamer und ohne Explosionen vor sich.

Wasser absorbirt den Cyansäuredampf momentan, indem es sich damit zersetzt und Ammoniak und Kohlensäure bildet, die unter Aufbrausen entweicht. 1 At. wasserhaltige Cyansäure verwandelt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Kohlensäure. Da sich das entstandene Ammoniak mit der nachfolgenden Säure sättigt, so erhält man beim nachherigen Abdampfen der Flüssigkeit Harnstoff. Leitet man den Dampf in Eis, so schmilzt es rasch zu einer stark riechenden Auflösung von Cyansäure in Wasser. Ueber 0° fängt sie an, stark aufzubrausen und sich auf die obige Weise zu zersetzen. In beiden Fällen bildet sich zugleich etwas Cyamelid. *Wr.*

Cyansaure Salze. Nur wenige sind bekannt. Sie sind erkennbar an der Eigenschaft, mit stärkeren Säuren unter Aufbrausen Kohlensäuregas zu entwickeln, welches von einer Portion unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringenden Geruch der letztern hat. Die Flüssigkeit entwickelt nachher mit Alkalihydrat Ammoniak. Die cyansauren Salze der fixen Alkalien vertragen Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser aufgelöst, verwandeln sie sich, namentlich in der Wärme, in kurzer Zeit in Bicarbonate und abdunstendes Ammoniak.

Zusammensetzung der bekannten cyansauren Salze.

	Atomgewicht.	Säure.	Base.
Cy <sub>2</sub> O, KO	1018,67	42,09	57,91
Cy <sub>2</sub> O, BaO	1385,63	30,94	69,06
Cy <sub>2</sub> O, PbO	1823,25	23,51	76,49
Cy <sub>2</sub> O, AgO	1880,36	22,80	77,20

Cyansaures Ammoniumoxyd, Cy<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O oder Cy<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + aq. ist noch nicht im festen Zustande bekannt. In aufgelöster

Form bildet es sich durch Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von Salmiak, oder von cyansaurem Bleioxyd mit Ammoniak. Die Lösung verhält sich wie ein cyansaures Salz. Erwärmt man sie aber oder lässt sie auch nur freiwillig verdunsten, so verwandelt sich das Salz in krystallisirenden Harnstoff, einen Körper, der dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das cyansaure Ammoniumoxyd (s. Harnstoff). — Lässt man den Dampf von Cyansäure in einem trocknen Gefäße mit trockenem Ammoniakgas zusammentreten, so condensiren sie sich unter starker Erhitzung zu einem schneeweißen Pulver. Dies ist ein wirkliches cyansaures Ammoniak mit Ueberschuss an Base. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entwickelt es Ammoniak und setzt sich dabei in Harnstoff um. Dieselbe Veränderung erleidet es auch in trockner Form allmählig an der Luft, beim Erwärmen sogleich; in Ammoniakgas erhält es sich unverändert.

Cyansaurer Baryt,  $Cy_2O$ ,  $BaO$ , entsteht durch Sättigen von Barythydrat mit Cyangas und nachherige Zersetzung des Cyanbariums durch Kohlensäuregas; oder durch Vermischen der concentrirten Lösungen von cyansaurem Kali und essigsäurem Baryt und nachherigen Zusatz von Alkohol. Am besten erhält man es durch Erhitzen des cyanursäuren Baryts in einer Retorte bis zum Schmelzen. Die zurückbleibende geschmolzene Masse ist cyansaurer Baryt. Vielleicht lässt es sich auch durch Glühen von Bariumeisencyanür (erhalten durch Zersetzung von Bleieisencyanür mit Schwefelbarium) vortheilhaft darstellen. Es krystallisirt in kleinen Prismen. Seine Lösung in Wasser wird beim Abdampfen zersetzt in kohlensauren Baryt und Ammoniak.

Cyansaures Bleioxyd,  $Cy_2O$ ,  $PbO$ , entsteht durch Fällung von essigsäurem Blei mit cyansaurem Kali. Das Salz bildet einen aus feinen Krystallnadeln bestehenden weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist.

Cyansaures Kali,  $Cy_2O$ ,  $KO$ . Man erhält es am besten nach einer der beiden folgenden Methoden:

a) Man vermischt sehr innig 6 Thle. durch Erhitzen in einem eisernen Gefäße entwässertes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) mit 2 Thln. völlig trockenem kohlensauren Kali und hierauf mit 8 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein. Dieses Gemenge erhitzt man in einem Tiegel einige Zeit bei sehr gelinder Glühhitze, bis eine Probe, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisensalzen kein Blau mehr giebt. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird auch das Cyan des Eisencyanürs, das sonst verloren gehen würde, als cyansaures Kali erhalten. Die schwarze Masse wird nach dem Erkalten fein gerieben, in einem Kolben mit dem mehrfachen Volumen Weingeist von etwa 80 Proc. übergossen, damit  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit siedend heifs von der noch ungelösten festen Masse auf ein Filtrum abgegossen. Beim Erkalten setzt sich das cyansaure Kali in Gestalt feiner Krystallblättchen in großer Menge ab. Man gießt den Weingeist davon ab und zurück auf die Masse, die damit von neuem ausgekocht wird. Dies wiederholt man unter Ersetzung des verdunstenden Alkohols so oft, als noch cyansaures Kali von neuem auskrystallisirt. Man lässt das Salz auf einem Filtrum gut abtropfen, drückt es aus, wäscht es einigemal mit kaltem starken Alkohol ab, presst es abermals aus und lässt es dann bei  $100^\circ$  oder im leeren Raume über Schwefelsäure rasch trocknen. Es muss in vollkommen trocknen

und dicht schließenden Gefäßen verwahrt werden, weil es sich mit Feuchtigkeit äußerst leicht in Ammoniak und Bicarbonat verwandelt (Wr.).

b) Man bringt rohes Cyankalium\*) in einem Thontiegel zum Schmelzen und trägt nach und nach in kleinen Portionen fein geriebene und gut getrocknete Bleiglätte hinein. Das Bleioxyd wird augenblicklich zu Metall reducirt, indem sich das Cyankalium zu cyansaurem Salz oxydirt. Man verstärkt zuletzt die Hitze, damit sich das Blei geschmolzen ansammelt, gießt die Masse, die wesentlich aus cyansaurem Kali besteht, aus, reibt sie zu feinem Pulver und kocht sie, wie oben, wiederholt mit Weingeist aus (J. L.).

Das cyansaure Kali krystallisirt in dünnen, durchsichtigen Blättchen; seine Krystallform ist nicht untersucht. Es schmeckt kühlend wie Salpeter; es ist ohne Zersetzung leicht schmelzbar. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösung fängt bald an, nach Ammoniak zu riechen, indem sich die Cyansäure allmählig gänzlich zersetzt, und zuletzt schießen Krystalle von Kali-Bicarbonat an. Durch Erhitzen geht diese Zersetzung sogleich vor sich. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Wird seine concentrirte Lösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so scheidet sich cyanursaures Kali ab. Kalium löst sich in dem schmelzenden Salze ruhig auf und bildet damit Kali und Cyankalium.

Cyansaures Silberoxyd,  $Cy_2O$ ,  $AgO$ , wird durch wechselseitige Zersetzung als weißer Niederschlag erhalten; ist in siedendem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße wird es schwarz, schmilzt und verwandelt sich unter Feuererscheinung in Silbercyanür ( $Ag_2Cy_2$ ). In Ammoniak ist es leicht löslich; aus der Lösung schießt es beim Verdunsten in Verbindung mit Ammoniak in großen, halbdurchsichtigen Krystallblättern an. An der Luft und in Wasser verlieren sie das Ammoniak und werden undurchsichtig. Wr.

Cyan-Schwefelwasserstoff. — Cyangas und Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich in zweierlei Verhältnissen und bilden eine krystallisirte gelbe Verbindung, entdeckt von Gay-Lussac\*\*), und eine krystallisirte orangerothe, entdeckt von Wr.\*\*\*). Ihre Zusammensetzung ist von Völckel festgestellt worden†).

1) Die rothe Verbindung. Formel:  $C_2N_2H_4S_2 = C_2N_2H_2S + H_2S$ . Das eine Wasserstoffäquivalent darin kann durch Metalle vertreten werden. Sie entsteht, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zusammen in Wasser oder am besten in Alkohol leitet, in dem Verhältniss, dass das Schwefelwasserstoffgas beständig im Ueberschuss ist. Der Alkohol färbt sich zuerst gelb, dann allmählig lebhaft gelbroth, und nun scheidet sich der rothe Körper in kleinen Krystallen ab. Nachdem man die Einleitung des Cyangases unterbrochen hat, leitet man noch eine Zeit-

\*) Um es zu erhalten, erhitzt man Blutlaugensalz in einem eisernen Topfe, bis es alles Wasser verloren hat, vermischt 8 Theile davon innig mit 3 Theilen trockenem kohlen-sauren Kali und schüttet die Masse auf einmal in einen vorher schwach glühend gemachten Thontiegel. Man erhält sie so lange im Schmelzen, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten weiß wird. Man gießt dann die Masse, die ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali ist, von dem reducirt Eisen ab (J. L.).

\*\*) Annales de Chim. 95. p. 136.

\*\*\*) Poggend. Annal. 3. p. 177 u. 24. p. 167.

†) Annal. der Ch. u. Pharm. 38. p. 314.

lang Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, weil sonst zugleich auch die gelbe Verbindung entsteht. Durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol reinigt man die Krystalle von etwas anhängendem Mercaptan.

Dieser Körper bildet kleine glänzende Krystalle von sehr schöner orangerother Farbe. In kaltem Wasser ist er kaum löslich. Wenn er sich im Wasser bildet, so scheidet er sich in dicken, aus feinen Krystallnadeln bestehenden orange gelben Flocken ab. Beim gelinden Erhitzen sublimirt er sich zum Theil unverändert, zum Theil zersetzt er sich und giebt viel Schwefelammonium und Kohle. Mit metallischem Kupfer erhitzt, giebt er sehr viel Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgelöst, von Wasser wird er wieder unverändert gefällt. Schwefligsaures Gas, Chlorwasserstoffgas und Chlorgas sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf. Wird er aber mit Salzsäure gekocht, so wird er, unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 Atomen Wasser, in Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Seine Lösung in Alkohol giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit Cyanquecksilber einen weissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen schwarzgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher letztere sich bald nachher, unter Entwicklung von Cyangas, in schwarzes Schwefelsilber verwandelt.

In verdünnter kalter Kalilauge löst sich der rothe Körper zu  $KS + C_2N_2H_2S$  auf; Säuren scheiden ihn wieder unverändert ab. Erhitzt man ihn mit concentrirter Kalilauge, so wird er zerstört und man findet in der Auflösung Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Ganz anders wirkt eine siedendheiße verdünnte Kalilauge. Beim Kochen damit erhält man Ammoniak, Schwefelkalium und oxalsaures Kali. In dem erstern Falle wird also aller Wasserstoff von 2 At. des Körpers mit dem Sauerstoff von 4 At. Kali als Wasser abgeschieden, in dem andern Fall zersetzt sich 1 At. des Körpers mit 2 At. Kali und 1 At. Wasser und bildet 2 At. Schwefelkalium, 1 At. oxalsaures Kali und 1 Aeq. Ammoniak. Dieses letztere Verhalten, so wie das mit Salzsäure, ist ganz analog dem Verhalten des Oxamids; in der That haben auch beide einerlei Zusammensetzungsweise, der rothe Körper kann als Oxamid betrachtet werden, worin die 2 Sauerstoffatome durch Schwefeläquivalente vertreten sind (Völckel). Von Ammoniak wird er nicht verändert, weder vom liquiden, noch vom trockenen, was auffallend genug ist.

Die Bleiverbindung,  $PbS + C_2N_2H_2S$ , ist ein lebhaft gelbes Pulver, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Man erhält sie am besten durch Fällen einer kalten Lösung des rothen Körpers in Alkohol mit essigsaurem Blei, von dem man einen Ueberschuss vermeiden muss, weil dadurch der Niederschlag partiell zersetzt zu werden anfängt. Er darf nicht in der Wärme getrocknet werden. Schon beim Kochen mit Wasser verwandelt er sich in schwarzes Schwefelblei; es entweicht dabei Cyangas und in dem Wasser findet man nachher sowohl den rothen als den gelben Körper. — Verbindungen mit anderen Metallen sind nicht untersucht.

2) Die gelbe Verbindung. Formel:  $C_2N_4H_6S_3 = H_2S + 2C_2N_2H_2S$ . Gay-Lussac erhielt sie, indem er 2 Volumina Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber zusammenließ. Die Gase wirken nur in feuchtem Zustand auf einander; die Verbindung condensirt sich allmählig in feinen hellgelben Krystallnadeln. In Auflösung erhält man sie leicht, wenn man die beiden Gase, das Cyangas im Ueber-

schuss, zusammen in Alkohol leitet. Allein sie ist so unbeständig, dass sie beim Verdunsten des Alkohols fast gänzlich zersetzt und in eine braune schwefelhaltige Substanz verwandelt wird. Zu Kali verhält sie sich ganz wie die rothe Verbindung. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie sogleich Schwefelsilber und Cyangas. Ihre Lösung wird weder von neutralem, noch von basischem essigsäurem Blei gefällt. Mit essigsäurem Kupferoxyd giebt sie einen braungelben Niederschlag, der sich aber rasch zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist aus dem von G.-L. angegebenen Volumverhältniss berechnet. Verdoppelt man in ihrer Formel die Atome, so bekommt man die Formel des Allantoïns, worin die Sauerstoffatome durch Schwefelaequivalente vertreten sind.

Wr.

Cyanstickstoff, soll entstehen, wenn man Chlorstickstoff mit einer Lösung von Cyankalium übergießt. Das sich hierbei entwickelnde, durch Berührung mit Phosphor explodirende Gas, welches den Cyanstickstoff enthalten soll, war wahrscheinlich nichts Anderes, als Stickgas mit darin abgedunstetem Chlorstickstoff. — Jodstickstoff wird von Cyankalium ohne Farbe und wahrscheinlich unter Bildung von Formyljodid, ameisensaurem Kali und Jodammonium aufgelöst\*).

Wr.

Cyansulfid, Cyansulfidwasserstoff etc. s. Schwefelcyanwasserstoff.

Cyanurin, ist von Braconnot ein in krankhaftem Harn zuweilen vorkommender blauer Farbestoff genannt worden. Seine eigentliche Natur ist nicht näher bekannt; man weiß nur, dass es ein organischer Körper ist. Uebrigens scheinen verschiedene blaue Körper im Harn vorkommen zu können, da die Beobachter die Eigenschaften davon verschieden angeben. Der von Braconnot\*\*) beobachtete, war nach dem Abfiltriren und Auswaschen ein sehr feines, dunkelblaues, geschmack- und geruchloses Pulver, in Wasser wenig löslich, etwas mehr, mit grünlicher Farbe in Alkohol, der beim Erkalten ein blaues krystallinisches Pulver absetzte. Beim Erhitzen gab er kohlen-saures Ammoniak und Brandöl. In kohlen-saurem Kali war er unlöslich, in kaustischem wenig löslich, dagegen leicht löslich in Säuren, die ihn roth färbten. Nach dem Neutralisiren und Verdunsten der Säure blieb eine schön carminrothe Masse, aus der Alkalien wieder den blauen Farbestoff abschieden. Der davon abfiltrirte Harn gab beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag, der sich aber zu Reagentien wie der blaue verhielt. Braconnot nannte ihn Melanurin. Vielleicht war diese Substanz nichts Anderes, als ein nach dem Genusse von farbigen Früchten, z. B. schwarzen Kirschen, in den Harn übergegangener Farbestoff. — Nach Spangenberg\*\*\*) bestand der schön blaue Niederschlag aus einem blauen Harn aus den gewöhnlichen Bestandtheilen des Harnsediments mit 29 Proc. seines Gewichtes an blauem Farbestoff, der sich durch kochenden Alkohol ausziehen liefs. Diese Lösung war blau und hinterliefs beim Abdampfen den Farbestoff ohne Zeichen von Krystallisation. Auch in warmem Aether war er löslich; aus beiden Lösungen wurde er durch Wasser gefällt. Alkalien waren ohne Wirkung darauf. Von Salpetersäure wurde er zerstört, von conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgelöst. Salzsäure war ohne Wirkung. Beim

\*) Millon in Annal. de Ch. et de Ph. 59. p. 75.

\*\*) Annal. de Ch. et de Ph. 29. p. 252 (Schweigger's Journ. 46. p. 340).

\*\*\*) Schweigger's Jahrb. d. Chem. u. Phys. 17. p. 487.

Erhitzen schmolz er und nach dem Verbrennen hinterließ er eine kleine Menge Knochenerde. — Nach dem Verschlucken von Dinte und nach dem längern innern Gebrauch von Eisenoxydul will man den Harn blau gefärbt und das darin sich absetzende blaue Sediment als Berlinerblau erkannt haben<sup>1)</sup>. Wr.

Cyanursäure, *Acidum cyanuricum*. Formel der verwitterten wasserhaltigen Säure:  $C_6N_6H_6O_6 = C_6N_6O_3 + H_6O_3$  oder  $Cy_6O_3 + 3 H_2O$ .

Zusammensetzung derselben (J. L. u. Wr.):

6 Atome Kohlenstoff . . .	455,12	28,03
6 » Stickstoff . . .	531,12	32,71
6 » Wasserstoff . . .	37,44	2,29
6 » Sauerstoff . . .	600,00	36,97
1 At. $Cy_6O_3 + 3 H_2O =$	1623,68	100,00

Die wasserhaltige Cyanursäure hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserhaltige Cyansäure.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und ist dem festen Cyanchlorid proportional. Die 3 Wasseratome in der wasserhaltigen Säure können durch andere Basen ganz oder theilweise vertreten werden (J. L.). Die an Metalloxyde gebundene wasserfreie Säure hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserfreie Cyansäure, aber ein 3mal größeres Aequivalentgewicht = 1286,25.

Die aus Wasser krystallisirte wasserhaltige Säure ist =  $Cy_6O_3 \cdot 3 H_2O + 4 aq.$  und enthält 21,69 Proc. Krystallwasser, welches noch unter 100° weggeht.

Die Cyanursäure ist zuerst von Scheele bei der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet und unter dem Namen Brenzharnsäure beschrieben worden<sup>\*)</sup>. 1827 wurde sie von Serullas entdeckt bei der Zersetzung des festen Cyanchlorids mit Wasser, und von ihm Cyansäure genannt<sup>\*\*)</sup>. Später entdeckte Wr. ihre Bildung aus Harnstoff<sup>\*\*\*)</sup> und J. L. ihre Bildung aus Melam, Melamin, Ammelid, Ammelin und aus cyansaurem Kali bei dessen Zersetzung mit Essigsäure<sup>†)</sup>. Durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von J. L. und Wr. wurden ihre Eigenschaften und Zusammensetzung genauer erforscht<sup>††)</sup>. Zuletzt ist sie von J. L. als dreibasische Säure erkannt und charakterisirt worden<sup>†††)</sup>.

Die Bereitung der Cyanursäure geschieht nach einer der folgenden Methoden:

1) Man digerirt das feste Cyanchlorid =  $Cy_6Cl_6$  (Seite 389) bis zu seiner vollständigen Auflösung mit einer größern Menge Wassers, wobei es sich in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Die letztere wird größtentheils durch Abdampfen, ihre letzten Antheile durch Abwaschen der herauskrystallisirten Cyanursäure mit kaltem Wasser entfernt.

<sup>1)</sup> Journ. de Chim. med. 1. p. 330.

<sup>\*)</sup> Opuscula 2. p. 77.

<sup>\*\*)</sup> Poggend. Annal. 14. p. 450.

<sup>\*\*\*)</sup> Poggend. Annal. 15. p. 619.

<sup>†)</sup> Annal. der Pharm. 10. p. 1.

<sup>††)</sup> Poggend. Annal. 20. p. 369.

<sup>†††)</sup> Annal. der Pharm. 26. p. 121.

2) Man erhitzt Harnstoff vorsichtig bis über seinen Schmelzpunkt, so lange er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weisse oder grauliche trockne Masse verwandelt ist. Diese ist unreine, ammoniakhaltige Cyanursäure. Man löst sie in kochender verdünnter Kalilauge auf, mischt eine kleine Menge unterchlorigsaures Alkali hinzu, versetzt dann die Lösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten, worauf die Cyanursäure in farblosen Krystallen anschießt. Oder man löst die unreine Säure in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, und hierauf ein gleiches Volumen Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem umkrystallisirt werden. Bei beiden Verfahrungsweisen darf man nicht zu viel Chlor oder Salpetersäure, und überhaupt die starken Säuren nicht zu lange auf die Cyanursäure wirken lassen, weil sonst ein großer Theil derselben zerstört wird. 3 At. Harnstoff =  $3 \times C_2N_4H_8O_2$  enthalten die Elemente von 1 Aeq. Cyanursäure und 3 Aeq. Ammoniak, zu welchen beiden Verbindungen sich die Bestandtheile unter dem Einfluss der Wärme umsetzen.

3) Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf, gießt die Auflösung in die 20 — 30 fache Menge Wassers und erhält diese Flüssigkeit so lange (mehrere Tage) in einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe durch Ammoniak keinen weissen Niederschlag mehr giebt. Man dampft alsdann zur Krystallisation ab und reinigt die Krystalle wie oben. Bei der Auflösung des Melams =  $C_{12}N_{22}H_{18}$  in Schwefelsäure wird es in Ammoniak und Ammelid =  $C_{12}N_{18}H_{18}O_6$  verwandelt, welches beim weiteren Erhitzen in Ammoniak und Cyanursäure übergeht.

Die Cyanursäure krystallisirt aus Wasser in schiefen rhombischen Prismen, sie ist farblos und geruchlos, schmeckt nur schwach und röthet nur schwach Lackmus. In trockner Luft oder in gelinder Wärme, selbst unter Wasser, verwittern die Krystalle und verlieren 21,69 Proc. Wasser. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; von siedendem braucht sie 24 Thle. Ohne Krystallwasser erhält man sie, in niedrigen Quadratoctaëdern krystallisirt, aus ihrer heiss gesättigten Auflösung in Salz- oder Salpetersäure. Durch längeres Kochen mit diesen Säuren wird sie in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt. Beim Erhitzen für sich setzt sie sich gerade auf in wasserhaltige Cyansäure um (s. d. Art.). 1 At. Cyanursäure verwandelt sich in 3 At. wasserhaltige Cyansäure. Ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung und sublimirt sich. Sie ist nicht giftig.

W.

**Cyanursäure Salze, Cyanurates.** Die Cyanursäure verbindet sich in ihren Salzen mit 3 At. Basis, welche in der (verwitterten) wasserhaltigen Säure durch 3 At. Wasser repräsentirt sind. Durch völlige oder theilweise Ersetzung dieses Wassers durch die Oxyde der Alkalimetalle entstehen Salze mit 1 oder 2 At. fixer Basis und 2 oder 1 At. Wasser; Salze mit 3 At. eines schwer reducirbaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden. Eines ihrer Silbersalze dagegen enthält 3 At. Silberoxyd ohne Wasser, es hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie das cyansäure Silberoxyd (J. L.)

Diese Salze scheinen alle krystallisirbar zu seyn, selbst die als Niederschläge gebildeten erscheinen unter dem Mikroskope krystallisirt. Sie werden durch Salzsäure und Salpetersäure, unter Abscheidung der Säure,

vollständig zersetzt. Die Salze mit alkalischer Basis geben beim Erhitzen wasserhaltige Cyansäure, cyansaures Ammoniak, Kohlensäure und Stickgas, und hinterlassen ein cyansaures Salz.

Cyanursäures Aethyloxyd, Cyansäureäther,  $C_{24}N_{12}H_{42}O_{15} = 2 Cy_6O_3, 3 AeO, 6 aq.$  Von J. L. und Wr. entdeckt\*). Man leitet den Dampf von Cyansäure in ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether und lässt es nach der Sättigung 24 Stunden lang stehen, wobei sich der Cyanursäureäther in Krystallen vollkommen absetzt. Er bildet sich ebenso gut bei Anwendung blofs von Alkohol, der sich dabei bis zum Sieden erhitzt und die Verbindung sogleich als ein weifses Krystallpulver absetzt. Von anhängendem Cyamelid und Harnstoff reinigt man sie durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder Wasser.

Diese Aetherverbindung bildet farblose, klare, perlmutterglänzende Prismen, geruch- und geschmacklos, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Wasser, mit dem sie sich nur schwierig benetzen. In kochendem Wasser ist sie in gröfserer Menge, jedoch nur langsam löslich; beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil in feinen, langen, undurchsichtigen, moosartig verworrenen Nadeln, niemals in soliden Krystallen ab. Die schönsten Krystalle erhält man beim langsamen Erkalten aus der heifs bereiteten Lösung in einem Gemische von Alkohol und Aether. Diese Lösungen sind ohne Reaction auf Lackmus und auf Metallsalze. In der Wärme schmilzt dieser Körper sehr leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. An offener Luft verflüchtigt sich hierbei ein Theil als geruchloser Rauch, der sich in der Luft oder auf der noch übrigen Masse zu sehr voluminösen, leichten Krystallnadeln flocken condensirt. Der Dampf verbrennt mit einer ähnlich gefärbten Flamme wie Cyangas. In einer Retorte erhitzt zerlegt sich diese Verbindung in Alkohol und Wasser, welche überdestilliren und in Cyanursäure, welche zurückbleibt. Durch Erhitzen mit Alkalien wird er in Alkohol und cyan- und cyanursäures Salz zerlegt; von Ammoniak jedoch wird er nicht verändert. Von heifser Schwefelsäure und Salpetersäure wird er ohne Zersetzung dieser Säuren aufgelöst.

Cyanursäures Methyloxyd,  $C_{18}N_{12}H_{30}O_{15} = 2 Cy_6O_3, 3 MeO, 6 aq.$ , von Richardson\*\*) dargestellt durch Einleiten des Dampfes von wasserhaltiger Cyansäure in Holzalkohol (Methyloxydhydrat). Farblose schmale Prismen, löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist, neutral, zersetzt sich beim Erhitzen in Cyanursäure, Kohlenwasserstoff und Ammoniak; nur ein kleiner Theil sublimirt sich unverändert. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Holzalkohol und cyansaures und cyanursäures Kali.

Cyanursäures Ammoniumoxyd,  $Cy_6O_3 \cdot N_2H_8O + 3 H_2O$  (im leeren Raume getrocknet). Weifse glänzende Prismen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren. In Wasser schwer löslich; die Lösung riecht nach Ammoniak.

Cyanursäurer Baryt,  $Cy_6O_3 + (BaO \cdot 2H_2O) + 2 aq.$ , entsteht durch Eintropfen von Barytwasser in eine siedend heifse Lösung der Säure, so dass diese noch im Ueberschuss bleibt. Das Salz, welches fast unlöslich ist, scheidet sich allmählig in kleinen, glänzenden Prismen ab. Bei  $250^\circ$  verliert es 8,7 Proc. oder 2 At. Wasser. Gießt man umge-

\*) Poggend. Annal. 20. p. 395.

\*\*) Annal. der Pharm. 23. p. 138.

kehrt die heisse Lösung der Säure in einen Ueberschuss von Barytwasser, so entsteht ein aus mikroskopischen Krystallen bestehender, pulveriger Niederschlag, der  $Cy_6O_3 + (2 BaO \cdot H_2O) + 2 aq.$  ist. Dasselbe Salz erhält man durch Vermischen einer siedenden Lösung der Säure mit Chlorbarium und nachherigen Zusatz von Ammoniak. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch essigsäuren Baryt. Bei 200° fängt es an, das Krystallwasser zu verlieren, welches 6,3 Proc. oder 2 At. beträgt. Beim weiteren Erhitzen giebt das wasserfreie Salz Ammoniak und dann Cyansäure und hinterlässt geschmolzenen cyansäuren Baryt.

Cyanursäures Bleioxyd,  $Cy_6O_3 + 3 PbO + 2 aq.$  Entsteht, wenn man eine siedend heisse Lösung der Säure mit einer heissen Lösung von neutralem oder von basischem essigsäuren Bleioxyd vermischt, wobei sich das Salz nach wenigen Augenblicken in Gestalt eines pulverigen Niederschlags abscheidet. Am besten ist es, das basische Salz anzuwenden, weil die Essigsäure in dem Masse, als sie frei wird, die vollständige Abscheidung des Salzes verhindert. Man erhält es von derselben Zusammensetzung, wenn man frisch gefälltes kohlen-säures Bleioxyd mit einem grossen Ueberschusse von Cyanursäure kocht. In Masse zeigt es eine blass gelbliche Farbe. Bei starker Vergrößerung betrachtet, besteht es aus klaren Prismen mit sehr schief angesetzter Endfläche, oft zu Zwillingen oder farnkrautartig verwachsen. Erst bei 240° fängt es an, Wasser zu verlieren; die 2 At. Krystallwasser betragen 3,95 Proc. Die letzten Antheile gehen aber erst bei einer Temperatur weg, wobei sich zugleich Ammoniak zu entwickeln anfängt. Beim stärkeren Erhitzen hinterlässt es reines Bleioxyd, beim Erhitzen in Wasserstoffgas reines Blei.

Cyanursäures Kali,  $Cy_6O_3 + (KO \cdot 2 H_2O)$ , entsteht vorzugsweise, wenn eine siedendheiss gesättigte Lösung der Säure unvollständig mit Kali gesättigt wird, wobei es sich in schwer löslichen, glänzenden Würfeln abscheidet. Es entsteht ferner, wenn man eine gesättigte Lösung von cyansäurem Kali mit Essigsäure vermischt.  $Cy_6O_3 + (2 KO \cdot H_2O)$  erhält man in prismatischen Krystallen, wenn man das vorhergehende in Kalilauge auflöst und die Lösung mit Alkohol vermischt. Beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zerfällt es in freies Kali und das vorhergehende Salz.

Cyanursäures Kupferoxyd. Eine heiss gesättigte Auflösung der Säure fällt nicht das essigsäure Kupferoxyd. Beim Sieden des Gemisches entsteht ein grüner, pulveriger Niederschlag, der aber Essigsäure gebunden enthält. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich in der heissen Lösung der Säure anfangs klar auf, bald aber scheidet sich ein schön hellblaues, pulveriges Salz ab, welches bei 250°, unter Verlust von fast 9 Proc. Wasser, schön grün wird, wie Chromoxyd.

Cyanursäures Silberoxyd,  $Cy_6O_3 + (2 AgO \cdot H_2O)$ , entsteht durch Fällung von salpetersäurem Silber mit einem der beiden Kalisalze. Am besten erhält man es, wenn man eine siedendheiss gesättigte Lösung von Cyanursäure mit dem Silbersalz vermischt und im Sieden eine verdünnte Lösung von essigsäurem Natron zusetzt. Der anfangs flockige, voluminöse weisse Niederschlag wird bald pulverig und schwer. Bei starker Vergrößerung sieht man, dass er aus klaren rhomboëdrischen Krystallen besteht. Am Lichte wird dieses Salz nicht schwarz. Beim Erhitzen entwickelt es viel Cyansäure und wird, ehe es gänzlich zerstört ist, dunkel violett (ein Oxydsalz?).

Der weisse amorphe, durch Kochen mit der Flüssigkeit aber eben-

falls krystallinisch werdende Niederschlag, der durch Fällung von salpetersaurem Silber mit krystallisirtem cyanursäurem Ammoniak entsteht, ist ein Ammoniak-Doppelsalz, welches nur 53 Proc. Silber enthält.

Das dreibasische Silbersalz ohne Wasser,  $Cy_6O_3 + 3 AgO$ , wird erhalten, wenn man die Silberlösung in eine kochende Lösung von cyanursäurem Ammoniak, die freies Ammoniak enthält, gießt und die Flüssigkeit noch längere Zeit im Kochen erhält. Es ist weiß, schwärzt sich nicht am Licht, ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure und bleibt bei  $300^{\circ}$  unverändert. Bei Glühhitze entwickelt es Kohlensäure und Stickgas und hinterläßt Silbercyanür (J. L.)<sup>\*)</sup>.  
Wr.

Cyanwasserstoffbenzil, s. d. Art. Benzil Bd. I, S. 729.

Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyansäure, Blausäure, *acide prussique*, *Cyanidum hydricum*, *Acidum hydrocyanicum* oder *borussicum*, 1782 von Scheele entdeckt<sup>\*\*)</sup>, 1809 von v. Ittner zuerst im wasserfreien, jedoch nur gasförmigen Zustande dargestellt<sup>\*\*\*)</sup>, 1815 von Gay-Lussac genau erforscht †).

Äquivalent =  $C_2N_2H_2 = 344,23$ . Zeichen =  $H_2Cy_2$ .

Zusammensetzung (Gay-Lussac):

1 Aeq. Cyan	328,75	96,342	) 2 At. C . 44,459	
1 " Wasserstoff	12,48	3,658		) 2 " N . 51,883
				) 2 " H . 3,658
1 Aeq. Cyanwssrst.	344,23	100,000	100,000	

Die Cyanwasserstoffsäure entsteht bei der Einwirkung von wasserhaltigen Sauerstoffsäuren oder von Wasserstoffsäuren auf Cyanmetalle. Für die Darstellung der wasserfreien Säure hat man verschiedene Methoden:

1) Gay-Lussac stellte sie auf die Weise dar, dass er in einer tubulirten Retorte auf zerriebenes Quecksilbercyanid concentrirte Chlorwasserstoffsäure goss und den durch gelinde Erwärmung entwickelten Blausäuredampf, zur Befreiung von Wasser und mitfolgenden Spuren von Salzsäure, durch ein angefügtes, mehrere Fufs langes und etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll weites Rohr streichen ließ, dessen erstes  $\frac{1}{3}$  mit Stückchen von weißem Marmor, die übrigen  $\frac{2}{3}$  mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt waren. Die Säure condensirte sich zuerst in diesem Rohr und wurde durch gelinde Erwärmung desselben durch die daran gefügte Ableitungsröhre in das zu ihrer Aufnahme bestimmte, wenigstens mit Eis abgekühlte Gefäß getrieben. Obgleich hierbei, nach der Vorschrift, weniger Salzsäure genommen wurde, als zur gänzlichen Zersetzung des Cyanids erforderlich war, so zersetzte sich doch ein Theil der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, welches letztere Quecksilberchlorid-Ammonium bildete. Bei dieser Bereitungsweise entsteht aus 1 Aeq. Quecksilbercyanid und 1 Aeq. Chlorwasserstoff 1 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Cyanwasserstoff.

<sup>\*)</sup> Annal. der Pharm. 25. p. 121.

<sup>\*\*)</sup> Opuscula 2. p. 148.

<sup>\*\*\*)</sup> Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freiburg und Constanx 1809.

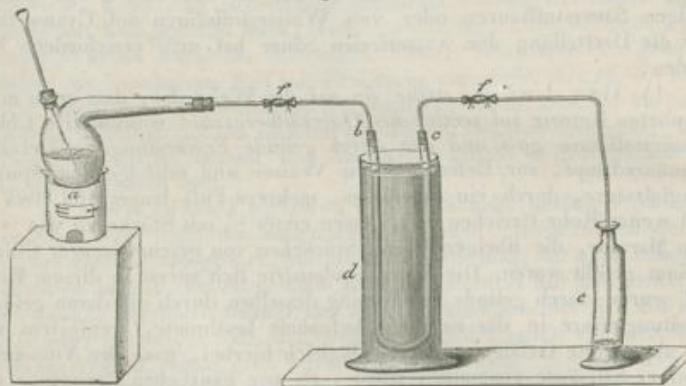
†) Annales de Ch. 77. p. 128 u. 95. p. 136 (Schweigg. 16. p. 1). Berthollet in Annales de Ch. 1. p. 30.

2) Vanquelin\*) änderte dieses Verfahren dahin ab, dass er das Quecksilbercyanid, welches sich als Pulver in einem langen Glasrohr befand, durch einen langsamen Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoffgase zersetzte, wodurch es, unter Bildung von wasserfreier Blausäure, in Schwefelquecksilber verwandelt wird. In dem untern Ende der Röhre befand sich kohlen-saures Bleioxyd zur Bindung von etwa mitfolgendem Schwefelwasserstoff.

3) Trautwein\*\*) bereitet durch Destillation von 15 Thln. Kaliumeisencyanür mit 9 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser wässrige Blausäure, kühlt diese in einer verschlossenen Flasche stark ab und schüttet nach und nach, unter Vermeidung von Erhitzung, gröblich gepulvertes Chlorcalcium hinein, welches das Wasser aufnimmt und damit eine concentrirte Lösung bildet, von der die darauf schwimmende Blausäure abgegossen werden kann. Durch wiederholtes Zusammenstellen mit frischem Chlorcalcium wird sie ganz entwässert.

4) Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich Cyankalium durch Schmelzen von entwässertem Kaliumeisencyanür oder besser durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. dieses Salzes mit 3 Thln. reinem kohlehaltigen kohlen-sauren Kali (geglühtem Weinstein) und 1 Thl. feinem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm und übergießt sie in einem verschließbaren, ganz anzufüllenden Gefäße mit etwa ihrer 6fachen Gewichtsmenge Wassers\*\*\*). Nachdem sich das Cyankalium aufgelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, gießt man die Lösung, wenn sie sich geklärt hat, durch die Trichterröhre in die Retorte *a* des hier abgebildeten Apparats (Fig. 19.). Die Retorte ist ver-

Fig. 19.



mittelst einer Röhrenleitung mit dem zweiseitigen Rohr *bc* verbunden. Jeder Schenkel dieses Rohrs ist ungefähr 18 Zoll lang und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$

\*) Annales de Ch. et de Phys. 9. p. 113 und 22. p. 137. (Schweigger's Journ. 23. p. 50. Trommsdorff's Journ. 9. p. 1 und 12.)

\*\*) Buchner's Reperit. 11. p. 13.

\*\*\*) Das p. 180 erwähnte rohe Cyankalium ist hierzu weniger gut anwendbar, weil es wegen seines großen Gehaltes an cyansaurem Kali viel Kohlensäuregas entwickelt, welches die Condensation der Blausäure sehr erschwert.

Zoll weit. Es ist mit kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, mit Ausnahme des ersten  $\frac{1}{3}$  von *b*, welches kleine Stückchen von dem obigen schwarzen Cyankalium enthält. Dieses Rohr steht in einem gleich hohen cylindrischen Gefäße *d*. Von dem Schenkel *c* aus geht eine lange und ziemlich enge, rechtwinklig oder sonst beliebig gebogene Gasleitungsröhre in das Gefäß *e*. Durch die Caoutschukgelenke *ff* wird die Röhrenleitung bei weitem weniger zerbrechlich. Wenn der Apparat auf diese Weise zusammengefügt ist und alle Verbindungen und Körke vollkommen dicht schliessen, füllt man den Cylinder *d* mit eiskaltem Wasser und setzt die zur Aufnahme der Blausäure bestimmte schmale und hohe Flasche *e* bis an den Hals in Eis oder Schnee, am besten in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz. Alsdann gießt man durch die Trichterröhre zu der Cyankaliumlösung in der Retorte nach und nach in kleinen Antheilen ein wieder erkaltetes Gemische von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser. Auf 2 Thle. geschmolzener Cyankaliummasse nimmt man 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Die Masse in der Retorte erhitzt sich dabei so, dass sie von selbst ins Sieden geräth, daher man nur in längeren Zwischenräumen die Säure zugießen darf, und zwar mit der Vorsicht, dass man nicht Luft mit eingießt. Vielleicht ist es zweckmäßiger, statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von Weinsäure anzuwenden. Während des Eingießens der Säure entwickelt sich schon eine große Menge von Blausäure, welche von der Luft im Apparat weggeführt werden würde. Um sie zurückzuhalten, steht das Chlorcalciumrohr in kaltem Wasser und das Condensationsgefäß in Eis. Wenn alle Säure eingegossen ist und die Flüssigkeit nicht mehr von selbst siedet, lässt man vermittelst eines Hebers das kalte Wasser aus dem Cylinder *d* auslaufen und füllt ihn statt dessen mit Wasser von 30° bis 35°. Hierdurch wird die in dem Chlorcalcium anfänglich condensirte Blausäure verflüchtigt und geht in das Gefäß *e*. Zugleich bringt man durch untergelegtes Feuer die Masse in der Retorte wieder in gelindes Sieden und unterhält dieses so lange, als noch Blausäure übergeht. Dabei kann man auch das Ableitungsrohr *f*, wenn man es dazu geeignet gebogen hat, seiner Länge nach mit Eis umgeben, wodurch die Blausäure um so sicherer condensirt wird. Ohne Anwendung von Eis darf man es nicht wagen, die wasserfreie Blausäure darzustellen, wie denn überhaupt diese Operation und alle Versuche mit diesem Körper die größte Vorsicht und Umsicht erfordern. Ueber die Bereitung der wässerigen Blausäure siehe den folgenden Artikel.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist ein farbloses, sehr dünnflüssiges, leicht bewegliches Liquidum von 0,6967 specif. Gew. bei + 18°. Sie hat einen sehr starken, betäubenden, die Geruchsnerven abstumpfenden, ganz eigenthümlichen Geruch; mit Wasser vermischt schmeckt sie stark bitter, nach bitteren Mandeln. Sie siedet schon bei 26°,5; das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 0,9476. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit weißer, leuchtender Flamme. Bei — 15° erstarrt sie zu einer weissen, faserigen Masse, eine Form, in die sie durch ihre eigene rasche Verdunstung versetzt werden kann; (nach Schulz soll sie im vollkommen wasserfreien Zustande noch nicht bei — 49° erstarren). Mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie nach allen Verhältnissen mischbar. Sie ist eines der tödtlichsten und am raschesten wirkenden Gifte, doppelt gefährlich durch ihre große Flüchtigkeit; ihr Dampf eingeathmet tödtet augenblicklich.

Sie ist von sehr geringer Beständigkeit; bei völliger Reinheit zersetzt

sie sich, besonders unter Einwirkung des Lichts, in sehr kurzer Zeit und verwandelt sich in eine feste braunschwarze Masse (vgl. S. 186) und in Ammoniak. Diese freiwillige Zersetzung scheint in einer gewissen Periode von einer plötzlichen Temperaturerhöhung begleitet zu seyn, denn geht sie in gut schließenden Gefäßen vor sich, so werden diese zertrümmert. Spuren von anderen Säuren verhindern diese Zersetzung. Mit concentrirten Mineralsäuren verwandelt sie sich bei Gegenwart einer gewissen Menge von Wasser in Ammoniak und in Ameisensäure. Mit Sauerstoffgas gemengt verbrennt ihr Dampf durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion. Bleisuperoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Dampf glühend. Ueber glühendes Eisen geleitet, zerfällt sie in Kohle und gleiche Volumina Wasserstoffgas und Stickgas; mit glühendem Kupferoxyd bildet sie Wasser, Stickgas und Kohlensäuregas, die letzteren im Volumverhältnisse von 1 : 2; mit kaltem Kupferoxyd Wasser und Cyangas unter Reduction des Kupfers. Durch den galvanischen Strom wird die in Wasser aufgelöste Säure in Wasserstoffgas und Cyangas zerlegt. Mit Chlorgas bildet sie Chlorwasserstoff und Cyanchlorid (s. dies. Art.).

Kalium in ihrem Dampf erhitzt, bildet Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Baryt- oder Kalkerde in ihrem Dampf erhitzt, verwandeln sich in Cyanür und cyansaures Salz, ebenfalls unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Mit vielen Metalloxyden bildet sie bei gewöhnlicher Temperatur Cyanmetalle und Wasser, Quecksilberoxyd und Silberoxyd zersetzen sich damit unter heftiger Erhitzung. Mit Kupferoxydhydrat bildet sie Kupfercyanid-Cyanür unter Entwicklung von Cyangas. Wr.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, officinelle oder medicinische. — Die Anwendung der Blausäure als Arzneimittel ist erst zu Anfang dieses Jahrhunderts versucht worden. Es ist wohl vorzüglich von Ittner\*), dem man die ersten sicheren Kenntnisse über ihre Wirkungsweise und ihre medicinische Anwendbarkeit verdankt. Man wurde darauf geleitet durch die bereits im J. 1802 von den Berliner Pharmaceuten Böhm und Schrader\*\*) gemachte Entdeckung, dass das Bittermandel- und Kirschchlorbeerwasser Blausäure enthalten. Die giftigen Wirkungen dieser Wasser und der daraus abgeschiedenen ätherischen Oele waren aber schon längst bekannt, wie namentlich die Beobachtungen der Engländer Madden und Mortimer\*\*\*), die ältesten, die darüber publicirt sind, ausweisen.

Die Blausäure kann natürlicher Weise nur in sehr verdünntem Zustande als Arzneimittel angewendet werden. Von der Quantität des Verdünnungsmittels, wozu gewöhnlich Wasser oder Weingeist dicat, hängt der Grad ihrer Stärke, ihrer Wirkung ab. In Betracht ihrer außerordentlichen Wirkung, die sie auf den lebenden Organismus ausübt, ist bei keinem Mittel die sichere Bestimmung und Kenntniss ihrer Stärke, d. h. ihres Gehaltes an dem eigentlich wirksamen Bestandtheil, von so großer Wichtigkeit, wie bei der Blausäure; bei keinem Mittel aber ist dieser Gehalt in der That im Allgemeinen weniger sicher und weniger gleich,

\*) Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freib. u. Constanz 1809.

\*\*) Scheerer's allgem. Journ. d. Chem. 10, p. 126 u. 132. — Neues allgem. Journ. d. Chem. 1, p. 78. u. 392.

\*\*\*) Philosoph. Transact. Vol. 37. p. 85 u. 166.

als bei diesem: ein großer Uebelstand, der sogar schon mehr als ein Menschenleben gekostet\*), andererseits zum Unglauben an die Wirksamkeit eines so wichtigen Arzneimittels geführt hat. Dieser Uebelstand hat vorzüglich darin seinen Grund, dass die meisten Pharmacopöen in ihren Vorschriften zur Bereitung der medicinischen Blausäure so von einander abweichen, dass darnach Präparate oft von sehr ungleicher Stärke erhalten werden. Zum Theil sind auch die Vorschriften an und für sich mangelhaft oder in ihrer Ausführung zu sehr abhängig von der individuellen Geschicklichkeit und Einsicht des Darstellers, und veranlassen dadurch Unzuverlässigkeit in dem Gehalte des Präparates. Endlich kommt noch die große Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit der Blausäure hinzu, wodurch ein richtig beschaffenes Präparat bei sorgloser Aufbewahrung leicht Veränderungen in seinem Gehalt erleiden kann. Wie ungleich der Gehalt an reiner Blausäure in den nach gesetzlichen Vorschriften bereiteten medicinischen Blausäurearten ist, ersieht man aus folgenden Angaben \*\*).

In 100 Theilen der nach den genannten Pharmacopöen bereiteten Blausäure sind enthalten an wasserfreier Säure: Nach der nordamerikanischen Pharmacopöe  $1\frac{6}{10}$ , nach der österreichischen, badischen, holländischen und preussischen  $2\frac{1}{2}$ , nach der bairischen 4, nach der hessischen 18 bis 20, nach der londoner und dubliner 2 bis  $2\frac{1}{2}$ , nach der hannoverschen und hamburger 2, nach der sächsischen  $1\frac{9}{10}$ , nach der schleswig-holsteinschen 3, nach der pariser 12 Theile. Dieselbe Dosis Blausäure, die, nach der einen Pharmacopöe bereitet, kaum eine bemerkliche Wirkung hervorbringen wird, kann, nach einer andern bereitet, den Tod herbeiführen. Auch diese von den Pharmacopöen selbst angegebenen Gehalte sind an und für sich nicht alle sicher, da ihre Bestimmung und Berechnung nicht überall auf richtigen Voraussetzungen und Prüfungsmethoden beruht. — Alle diese Umstände haben bei vielen Aerzten die Anwendung der Blausäure in Misskredit gebracht, und haben Viele zur Anwendung ihrer anderen Formen, nämlich der Aqua amygdalarum amararum und Laurocerasi zurückgeführt. Hiermit ist aber an Sicherheit nichts gewonnen, da auch in diesen Präparaten der Blausäuregehalt sehr ungleich seyn kann, wie bereits Th. I. S. 797 angegeben worden ist.

Aber es ist sehr wohl möglich und ohne besondere Schwierigkeiten ausführbar, die medicinische Blausäure stets von gleicher Stärke und sicherer Wirkung darzustellen. Das einzig richtige Princip dazu ist zuerst von dem Pariser Codex in Anwendung gebracht worden. Es besteht darin, dass man reine wasserfreie Blausäure darstellt und diese dann mit der gesetzlich hestimmten oder von dem Arzte zu bestimmenden Quantität Wassers vermischt. Man verfährt auf folgende Weise:

Man bereitet wasserfreie Blausäure auf die Art, wie bei dem Artikel Cyanwasserstoffsäure S. 406, Nr. 4 angegeben worden ist. Aber statt des Gefäßes *e* wendet man zur Aufsammlung der Säure eine in gleiche Mafstheile getheilte Glasröhre an, von etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser und 12 bis 18 Zoll Länge. Sie wird mit einem Gemenge von gestofsenem Eis und Kochsalz umgeben. Nachdem sich darin die Blausäure condensirt hat,

\*) Vrgl. unter anderen: Journal général de Médecine, Juin 1828, p. 367.

\*\*) Duflos, pharmacologische Chemie. 1842: p. 53.

nimmt man sie weg, bemerkt genau den Stand, das Maß, der darin enthaltenen Blausäure, und mischt nun, indem man es aus einer Pipette oder einer Spritzflasche langsam hinzufließen lässt, das erforderliche Maß Wasser hinzu, welches vorher bis zu ungefähr 0° abgekühlt seyn muss. Das specifische Gewicht der Blausäure ist bei 7° = 0,7058. Mit Vernachlässigung der kleinen, hier nicht in Betracht kommenden Bruchtheile, wird also das Gewicht von 5 Maßtheilen Blausäure gleich seyn dem Gewicht von  $3\frac{1}{2}$  Maß Wasser. Um also eine verdünnte Blausäure, z. B. mit einem Gehalt von  $3\frac{1}{2}$  Procent wasserfreier Säure zu bekommen, würde man 5 Maßtheile wasserfreie Säure mit  $96\frac{1}{2}$  Maßtheil Wasser zu verdünnen haben. Oder  $2\frac{1}{2}$  Maß Blausäure mit  $98\frac{1}{4}$  Maß Wasser verdünnt, würde eine Säure mit  $1\frac{3}{4}$  Gewichtsprocent wasserfreier Blausäure geben. Weniger bequem und wegen der Flüchtigkeit der Blausäure gefährlicher wäre es, das zur Aufsammlung derselben bestimmte Gefäß vorher zu tariren und nachher die Säure und das zuzusetzende Wasser abzuwägen. Ohne Anwendung von Eis ist die obige Methode, schon der Gefahr wegen, nicht ausführbar, wie denn überhaupt bei der Anwendung auch jeder andern Methode gute Abkühlung eine nothwendige Bedingung ist.

Das gewöhnliche, von den meisten Pharmacopöen vorgeschriebene Verfahren zur Bereitung der medicinischen Blausäure besteht in der Destillation von Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist unsicher, weil das Doppelcyanür nur schwierig und das darin enthaltene Cyankalium nicht vollständig zersetzt wird, indem ein Theil mit dem Eisencyanür verbunden zurückbleibt, man also nicht die berechnete Blausäuremenge daraus erhalten kann; abgesehen davon, dass es dabei sehr schwer und unsicher ist zu erkennen, wann alle abcheidbare Blausäure übergegangen ist. Dabei kann durch die Einwirkung der Mineralsäure auf die Blausäure ein Theil von dieser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt werden. Indessen liefert dieses Verfahren ein anwendbares Präparat, sobald man jedesmal, was auch die Pharmacopöen vorschreiben, den Blausäuregehalt darin direct bestimmt, und wenn er zu hoch ist, durch Zumischung von Wasser corrigirt, ein Verfahren, was aber an sich schon so umständlich ist, wie die ganze Blausäurebereitung nach der zuerst angegebenen Methode.

Unter den vielen vorgeschlagenen, zum Theil gesetzlich vorgeschriebenen Methoden der Blausäurebereitung, mögen folgende beispielsweise angeführt werden:

1) Nach der Vorschrift der Pharmacopoea borussica wird 1 Unze feingeriebenes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) in einem mit Kühlgeräthschaft verbundenen Kolben mit einem Gemische von 2 Unzen reiner Phosphorsäure (nämlich einer wässrigen Phosphorsäurelösung von 1,135 specif. Gewicht) und 3 Unzen Alkohol (von 0,81 specif. Gewicht) übergossen und davon so viel abdestillirt, dass ein noch etwas feuchter, nicht ganz trockener Rückstand bleibe. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, die 1 Unze Alkohol enthält. Nach beendigter Operation wird demselben, unter fortwährender Abkühlung, noch so viel Alkohol zugemischt, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen beträgt. Dieses Präparat müsste der Rechnung nach wenigstens 4 Procent wasserfreier Säure enthalten, allein aus den oben angegebenen Gründen enthält es höchstens  $2\frac{1}{2}$  Procent, und kann selbst noch weniger enthalten, da der Grad von Trockenheit des Rückstandes sehr von der individuellen Beur-

theilung des Darstellers abhängt und die Menge der Blausäure, die zuletzt dampfförmig im Apparate zurückbleibt, sehr ungleich seyn kann.

2) Nach der *Pharmacopoea hannoverana* wird ebenso verfahren, nur dass statt der Phosphorsäure  $\frac{1}{2}$  Unze Schwefelsäure, verdünnt mit einer Unze Wasser, angewendet und in die Vorlage 3 Unzen Spiritus vini rectificatissimus vorgeschlagen werden, worauf man noch so viel von letzterm zumischt, dass das Ganze 6 Unzen wiegt. Es soll dann bei der Prüfung einen Gehalt von 2 Procent Blausäure ausweisen.

3) Nach einer Vorschrift von Geiger soll man in einem Kolben 4 Theile Kaliumeiscyanür in 16 Theilen heißem Wasser auflösen, nach dem Erkalten 2 Theile Schwefelsäure, mit ebenso viel Wasser verdünnt, zumischen, den Kolben mit einem Kühlapparat in Verbindung setzen und die Mischung der Destillation unterwerfen. In das Aufsammlungsgefäß hat man 20 Theile Wasser gegossen. Es ist eine schmale, hohe Flasche, an der Stelle, wo sie 38 Theile Wasser fasst, mit einem Zeichen versehen. Man destillirt so lange, bis der Inhalt der Flasche 38 Theile beträgt. Das Präparat soll  $2\frac{1}{2}$  Procent Blausäure enthalten.

4) Nach Clark soll man 36 Gran Weinsäure in einem verschließbaren Gefäße in 1 Unze Wasser auflösen, stark abkühlen und dann 16 Gran reines Cyankalium (s. Kaliumcyanür) hinzugeben. Nachdem man die Flasche sogleich wieder verschlossen hat, wird sie unter öfterm Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen, worauf sie abermals stark abgekühlt und die Flüssigkeit von dem gebildeten Weinstein abgegossen wird. Da 16 Gran Cyankalium  $6\frac{1}{2}$  Gran Blausäure erzeugen, so enthält das so dargestellte Präparat  $1\frac{1}{2}$  Procent Blausäure, außerdem eine kleine Menge Weinstein. Wenn bei diesem Verfahren das angewandte Cyankalium rein und richtig beschaffen ist, so kann es ein recht sicheres Präparat liefern; es scheint jedenfalls vor den gewöhnlichen Destillationsmethoden den Vorzug zu verdienen.

Statt des Cyankaliums hat man auch Cyansilber vorgeschlagen, das durch eine berechnete Menge von Salzsäure zersetzt werden soll, indem man die gebildete Blausäure von dem entstandenen Chlorsilber nur abzugießen hätte. Allein dies ist bei der Schwierigkeit der sichern Bestimmung des Salzsäuregehaltes in der liquiden Säure nicht leicht mit Sicherheit ausführbar.

5) Eine der ältesten und früherhin gebräuchlichsten Verfahrensweisen war die von Vauquelin. Hiernach wurde 1 Theil Quecksilbercyanid in 8 Thln. Wassers aufgelöst und durch diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas in langsam folgenden Blasen hindurchgeleitet, bis alles Quecksilber als Schwefelmetall ausgefällt war und die Flüssigkeit überschüssigen Schwefelwasserstoff enthielt, den man hernach durch etwas kohlen-saures Bleioxyd, welches man in die Flüssigkeit einrührte, wegnahm. Sie wurde hierauf in einem bedeckt gehaltenen Trichter filtrirt. Dieses Präparat sollte  $2\frac{1}{2}$  Procent Blausäure enthalten; der Gehalt wurde jedoch durch die Abdunstung während der Operation unsicher; außerdem ist es durch kleine Mengen von Schwefelblausäure und einer aufgelösten Bleiverbindung verunreinigt.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass man statt der freien Blausäure, als eine mehr sichere Form derselben, das Cyankalium als solches anzuwenden vorgeschlagen hat, entweder in Pulverform oder aufgelöst in Wasser. Jedenfalls muss dieses Salz schon insofern als freie Blausäure

wirken, als es durch die Säure des Magensaftes mit Leichtigkeit zersetzt und daraus freie Blausäure gebildet wird.

Die medicinische Blausäure muss in kleinen, etwa  $\frac{1}{2}$  Unze fassenden Flaschen mit gut schließendem Stöpsel an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Man nimmt an, dass sie unter dem Einfluss des Lichtes leichter verändert werde, und pflegt daher die Flaschen mit schwarzem Papier zu umgeben. Am wichtigsten aber ist, bei ihrer Flüchtigkeit, ein guter Schluss der Gefäße.

Sie ist ein farbloses Liquidum von ziemlich starkem Blausäuregeruch und Blausäuregeschmack und immer noch von einer solchen Giftigkeit, dass ihre Anwendung in größeren Dosen große Vorsicht erfordert. Bei völliger Reinheit verändert sie sich ebenso leicht, wie die wasserfreie, und wird braun, zuletzt schwarz. Ob das Verdünnungsmittel Wasser oder Alkohol sey, scheint hierauf ohne Einfluss zu seyn. Sie hält sich aber beliebig lange unverändert, sobald sie eine Spur einer andern Säure enthält, die man daher auch, unbeschadet der Wirkung des Präparates, für die Conservation desselben, absichtlich noch zusetzen kann (J. L.). Die ganz reine Blausäure reagirt nicht sauer auf Lackmus. Eine schwach saure Reaction (gewöhnlich wahrscheinlich von Ameisensäure herrührend) ist nicht als fehlerhafte Beschaffenheit zu betrachten. Dagegen darf sie beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und überhaupt nicht solche Verunreinigungen enthalten, wie sie z. B. in Folge des Ueberspritzens bei nachlässiger Bereitung darin enthalten seyn können. Barytsalze würden einen Schwefelsäuregehalt, Eisenchlorid einen Gehalt an Kaliumeisen-cyanür anzeigen. Die Gegenwart von Salzsäure ist dadurch zu entdecken, dass der darin mit salpetersaurem Silberoxyd bewirkte Niederschlag bei der Auflösung in heißer concentrirter Salpetersäure einen Rückstand von Chlorsilber lassen würde. Die nach Vauquelin's Methode bereitete Säure könnte Quecksilber enthalten, erkennbar durch Schwefelwasserstoff.

Die einzig sichere Prüfungsmethode auf ihre Stärke besteht in der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Wägung des gebildeten Cyansilbers. Man wägt in einem kleinen Kolben eine gewisse Menge Blausäure genau ab, mischt so lange Silberlösung hinzu, als noch eine Trübung erfolgt, schüttelt dann, damit sich der Niederschlag ansammle, stark um, filtrirt das Cyansilber auf einem gewogenen, bei  $150^{\circ}$  getrockneten kleinen Filtrum ab, wäscht es vollständig aus, trocknet es bei  $150^{\circ}$  und wägt es. Für jeden Gran wasserfreier Säure werden 5 Gran (genauer 4,88) Cyansilber erhalten. 100 Gran einer medicinischen Blausäure, die 2 Procent wasserfreie Säure enthält, wird also 10 Gran (genauer 9,76) Cyansilber geben. Auch kann man die Wägung des Filtrums umgehen, wenn man das Cyansilber nach dem Trocknen mit dem Filtrum in einem kleinen dünnen, vorher gewogenen Porcellantiegel über der großen Spirituslampe unter Luftzutritt verbrennt und das zurückbleibende metallische Silber wägt, indem man dabei das Gewicht der Filtrumasche abzieht. 4 Gewichtstheile (genauer 3,922) Silber entsprechen 1 Theil wasserfreier Blausäure.

Als Gegengift bei Vergiftungen mit Blausäure, die auch bei dem unvorsichtigen Gebrauche derselben als Arzneimittel, besonders bei sehr empfindlichen Subjecten vorkommen können, hat man das liquide Ammoniak, zu 10 bis 20 Tropfen mit etwas Wasser vermischt, wiederholt innerlich genommen, so wie das Riechen an starkem Ammoniak empfohlen.

Auch sollen sich Begiefsungen des Kopfes und Rückens mit kaltem Wasser wirksam erwiesen haben.

Wr.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, Entdeckung und quantitative Bestimmung derselben. — Freie Blausäure, wenn sie allein und in nicht allzu geringer Menge in einer Flüssigkeit vorhanden ist, giebt sich schon durch den Geruch zu erkennen. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen weissen, gerinnenden Niederschlag von Cyansilber, indem zugleich ihr Geruch verschwindet. Dieser Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, aber löslich in concentrirter, so wie leicht löslich in Ammoniak und Cyanalkalien. Abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure benetzt, entwickelt er den Geruch der Blausäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt die Blausäure einen grauen Niederschlag von reducirtem Quecksilber, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilbercyanid. Mit essigsäurem Kupferoxyd giebt sie einen grüngelben Niederschlag von Cyanid, der sich unter Cyanentwicklung schnell in grünes Cyanür-Cyanid und durch Salpetersäure in weisses Cyanür verwandelt. Mit einer mit schwefeliger Säure vermischten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen weissen geronnenen Niederschlag von Kupfercyanür. Eine blausäurehaltige Flüssigkeit löst Quecksilberoxyd auf und bildet damit Quecksilbercyanid, welches durch Alkalien nicht gefällt wird. Enthält die Flüssigkeit zugleich Salzsäure, so bewirkt dann Ammoniak darin einen Niederschlag von weissem Präcipitat, wodurch man Salzsäure und Blausäure von einander trennen könnte. Auch kann man sich des Quecksilberoxyds bedienen, um eine in einer grossen Menge von Flüssigkeit enthaltene kleine Quantität von Blausäure zu concentriren, indem man die Flüssigkeit, nachdem man die Blausäure darin mit Quecksilberoxyd gesättigt hat, abdampfen kann. Die charakteristischste Reaction ist die Bildung von Berlinerblau mit einem Eisenoxydul-Oxydsalz. Freie Blausäure wirkt darauf nicht; vermischt man aber die blausäurehaltige Flüssigkeit mit kaustischem Kali und setzt dann das Eisensalz (am besten eine an der Luft oxydirte Vitriollösung) hinzu, so entsteht ein schmutzig blaugrüner Niederschlag, der rein blau wird, sobald man Salzsäure hinzugießt, welche das mitgefällte überschüssige Eisenoxydul-Oxydhydrat auflöst. Ist die Menge des gebildeten Berlinerblau's nur sehr gering, so bekommt man auf diese Weise eine grüne Flüssigkeit, aus der sich erst später ein geringerer blauer Niederschlag absetzt.

Bei gerichtlichen Untersuchungen, wo man z. B. die Contenta des Magens und Darmkanals auf Blausäure zu untersuchen hätte, müsste man die Masse, in der sich übrigens die Gegenwart selbst sehr kleiner Mengen von Blausäure schon durch den Geruch zu erkennen giebt, der Destillation unterwerfen, mit oder ohne Zusatz von Wasser, je nach der Consistenz. Wäre sie nicht sauer, so hätte man etwas Phosphorsäure oder Weinsäure zuzusetzen, nachdem man sich aber in diesem Falle überzeugt hat, dass die Masse oder die von ihr abfiltrirte Flüssigkeit nicht für sich schon mit einem Eisenoxydsalz Berlinerblau giebt, was die Gegenwart von Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) anzeigen würde. Nachdem in die Vorlage, in die man etwas Wasser vorgeschlagen hat, unter guter Abkühlung  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit übergegangen ist, prüft man das Destillat auf die oben angegebene Weise, wobei man daran zu denken hat, dass es freie Salzsäure enthalten kann. — Bei der Section von mit Blausäure ge-

tödteten Thieren sollen Gehirn und Rückenmark stärker als andere Theile nach Blausäure riechen.

Die quantitative Bestimmung der Blausäure geschieht am besten durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, wie beim Cyan S. 382 und S. 196 angegeben ist. Siehe auch den Art. Bittermandelwasser Th. I. S. 797. Die Bestimmung durch Fällung mit Eisensalz oder Berlinerblau ist durchaus unzuverlässig.

Wr.

**Cyanylsäure**, eine von J. L. entdeckte und analysirte, übrigens noch wenig untersuchte Säure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyanursäure hat, und die entsteht, wenn Mellon unter anhaltendem Kochen in Salpetersäure aufgelöst wird \*). Nach dem Verdampfen und Erkalten schießt die Cyanylsäure wasserfrei in quadratoädrischen Krystallen an; beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure mit Krystallwasser verbunden in breiten Blättern von ausgezeichnetem Diamantglanz. In der Wärme verwittern sie und verlieren dieselbe procentische Wassermenge wie die Cyanursäure. Die Cyanylsäure ist im Wasser leichter löslich als die letztgenannte. Beim Erhitzen verwandelt sie sich, wie diese, in wasserhaltige Cyansäure, die sich sogleich in Cyamelid umsetzt. Wird die Cyanylsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so verwandelt sie sich in Cyanursäure, die durch Wasser abgeschieden und von gewöhnlichem Ansehen krystallisirt erhalten werden kann. Bei der Bereitung erhält man meistens beide Säuren zugleich, sie können aber durch ihre ungleiche Löslichkeit getrennt werden. Die cyanylsauren Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver ist, sind nicht untersucht.

Wr.

**Cyclamin** *synon.* mit Arthanitin Thl. I. S. 516.

**Cymen.** Im Römisch-Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) neben Cuminol vorkommender Kohlenwasserstoff, worin er etwa den dritten Theil ausmacht. Von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel:  $C_{20}H_{28}$ . — Specificisches Gewicht des Dampfes = 4,69.

Man unterwirft Römisch-Kümmelöl der Destillation und rectificirt die zuerst übergegangenen Antheile über schmelzendes Kali. Das beigemengte Cuminol wird dadurch als Cuminsäure zurückgehalten, während das Cymen überdestillirt.

Das Cymen ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 165°, destillirt unverändert über, ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Sein specificisches Gewicht ist = 0,860 bei 14°.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration geht das Cymen, unter Entwicklung von salpetriger Säure, nach und nach in eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schwer krystallisirbare Säure über, die theilweise sublimirbar ist. Rauchende Salpetersäure bildet die nämliche Säure neben einem gelben Harze. Von ätzendem Kali wird das Cymen nicht zersetzt; Chlor und Brom zersetzen es unter Entwicklung von Chlor- und Bromwasserstoff, in chlor- und bromhaltige Körper, die nicht destillirbar sind; rauchende Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Entwicklung von schwefliger Säure auf, unter Bildung von Cymenschwefelsäure.

\*) *Annal. der Pharm.* 10. p. 32.

Das Cymen ist identisch in seiner Zusammensetzung und der Verdichtungsweise seiner Elemente mit dem durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Camphor entstehenden Camphogen (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 38. S. 101 u. 345.*) Wl.

Cymenschwefelsäure. — Cymen bildet mit Schwefelsäure zwei Säuren, wovon die eine noch einmal so viel Cymen enthält, als die andere. Sie sind von Gerhardt und Cahours beschrieben worden.

Formel: I.  $C_{20}H_{26}S_2O_5$  in den Barytsalzen.  
 „ II.  $C_{40}H_{54}S_2O_5$

Löst man Cymen in einem nicht zu großen Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf, vermischt die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser und sättigt sie in der Wärme mit kohlen saurem Baryt, so erhält man bei der Concentration perlmutterglänzende Schuppen, die 2 At. Wasser enthalten und bei 100° getrocknet nach der Formel  $C_{20}H_{26}S_2O_5 + BaO$  zusammengesetzt sind. Sie sind in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmecken zuerst bitter, hintennach widerlich süßlich; ihre Auflösung kann ohne Zersetzung im Sieden erhalten werden.

Sättigt man die mit Wasser vermischte Auflösung des Cymens in Schwefelsäure in der Kälte mit kohlen saurem Baryt, so erhält man beim Verdunsten der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, eine in Alkohol und Wasser leichter lösliche, nicht deutlich krystallisirte Masse, worin der Barytgehalt nahe zu mit der Formel  $C_{40}H_{54}S_2O_5 + BaO$  stimmt. — Die cymenschwefelsauren Salze sind alle in Wasser leicht löslich (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38. S. 104.*) Wl.

Cymophan syn. mit Chrysoberyll.

Cynapin. — Problematische organische Salzbase; nach Ficinus (*Magaz. für Pharm. Bd. XX. S. 357*) in Aethusa Cynapium enthalten. Krystallisirt in rhombischen Prismen, die sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen, alkalisch reagiren und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bilden. Wl.

Cyprin hat man eine in Norwegen vorkommende blaue Abänderung des Idokrases genannt. R.

Cystin, *Cystic oxide*, Blasenoxyd, Bestandtheil einer seltenen Art von Blasensteinen; von Wollaston entdeckt\*).

Formel:  $C_6H_{12}N_2S_2O_4$  (Thaulow).

Zusammensetzung:

	Gefunden	
	v. Thaulow.	v. Prout.
6 At. Kohlenstoff . . .	30,31	30,01 . 29,875
12 „ Wasserstoff . . .	4,94	5,10 . 5,125
2 „ Stickstoff . . .	11,70	11,00 . 11,850
4 „ Sauerstoff . . .	26,47	28,38 . 53,150
2 „ Schwefel . . .	26,58	25,51
	100,00	100,00 . 100,000

\*) Schweigger's Journ. 4. p. 193. — Lassaigne in Schw. J. 40. p. 280. — Walehner in Schw. J. 47. p. 106. — Buchner in dess. Repertor. 21. p. 113. — Thaulow in Annal. der Pharm. 27. p. 197. — Taylor in Lond. and Edinb. phil. Mag. 1838. April.

Die Beschreibung der aus Cystin bestehenden Blasensteine siehe bei dem Art. *Concretionen* S. 341. Man erhält es in reinem und krystallisirtem Zustande, wenn man das rohe Cystin, so wie es die Steine bildet, in kaustischem Kali auflöst, filtrirt und die Lösung siedendheiß mit überschüssiger Essigsäure vermischt, worauf es beim langsamen Erkalten in farblosen und durchsichtigen, sechsseitigen Blättern anschießt. In dickeren und regelmäßigeren Krystallen erhält man es beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kaustischem Ammoniak. Beim Erhitzen verbrennt es, ohne zu schmelzen, mit Flamme und unter Verbreitung eines sehr reizenden ganz eigenthümlichen Geruchs. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ganz unlöslich. Es wird von den meisten starken Säuren aufgelöst und scheint damit bestimmte Verbindungen einzugehen, die indessen von geringer Beständigkeit sind. Mit den Pflanzensäuren verbindet es sich nicht. Es wird andererseits sowohl von kaustischem als von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali und Natron aufgelöst. Aus seinen Lösungen in Säuren fällt man es am besten durch kohlensaures Ammoniak, und aus denen in Alkalien durch Essigsäure. Löst man Cystin in starker Kalilauge auf, setzt einige Tropfen essigsäures Bleioxyd hinzu, so dass das Bleioxyd aufgelöst bleibt, und erhitzt zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit durch die Bildung von Schwefelblei schwarz, indem sich zugleich Ammoniak und Oxalsäure bilden, — eine Reaction, die man zur Entdeckung des Cystins in Blasensteinen und Harnsedimenten anwenden kann (J. L.).

Ueber die Bedingungen, unter denen sich dieser, durch seinen Schwefelgehalt so merkwürdige Körper bildet, weiß man nichts. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sein Schwefelgehalt aus den Protein-Körpern stammt. J. L. hat gezeigt, dass 4 At. Cystin die Bestandtheile von 1 At. Harnsäure, 1 At. Benzoësäure, 8 At. Schwefelwasserstoff und 7 At. Wasser enthalten. — Die Versuche, ihn künstlich hervorzubringen, z. B. durch Behandeln von Eiweiß mit Schwefelkalium, haben kein Resultat gegeben.

Das Cystin ist bis jetzt nur bei Menschen gefunden worden; sein angebliches Vorkommen in Hunde-Blasensteinen ist zweifelhaft. Es soll auch, wiewohl nur sehr selten, im Harnsediment vorkommen, und sich dann unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln zeigen, die bei Zusatz von Essigsäure ungelöst bleiben. Im normalen Harn ist es nicht enthalten.

Der Schwefelgehalt im Cystin ist zuerst von Baudrimont nachgewiesen worden; Prout hatte ihn bei seiner frühern Analyse übersehen, wiewohl dieselbe im Uebrigen mit der berechneten Zusammensetzung sehr gut stimmt.

Wr.

**Cytisin.** — Von Chevallier und Lassaigne 1818 in den Früchten des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) entdeckter Bitterstoff (*Journ. de Pharm. T. IV. p. 340*). Durch Behandeln des alkoholischen Extracts der Samen mit Wasser, Füllen der Auflösung mit Bleizucker, Entfernen des überschüssigen Bleisalzes aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Filtriren und Verdampfen erhielten sie eine gelblich grüne, widerlich schmeckende, Schwindel, Krämpfe und Erbrechen verursachende, extractähnliche Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löste und durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Dieser noch unzureichend untersuchte Pflanzenstoff soll nach Peschier mit dem in den Sennesblättern enthaltenen Cathartin (s. Thl. II. S. 105) identisch seyn.

Wl.