

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 geseht 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, Cet, KO; (Dumas und Staffs.) — Dieses Salz ist weiß, 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 weiß, 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 $[3 (CaO, NaO, KO) \cdot 2SiO_3] + 3 (Al_2O_3 \cdot 2SiO_3) + 18 aq.$ ausdrücken, während einige, durch einen etwas größern Kieselsäuregehalt ausgezeichnet, besser der Formel $(CaO, NaO, KO) \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_3 + 6 aq.$ 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. (Polstorff.) Wl.

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 feinerriebener 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 Roth übergeht. (S. mangansaures und übermangansaures 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 (weiße 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 (Elslingen) jährlich eine ungeheure Anzahl von Flaschen moussirenden Weines bereitet wird. Weniger geeignet hierzu ist der Rheinwein. Der weiße und rothe Champagner enthalten nach Fontenelle, dem Maf 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. S.

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, Charmottesteine, 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 herzurühren, 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.* XXIX. 120.) Schn.

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

Formel: $C_{30}H_{40}N_6O_6$ (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 kaltem 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 vorthellhaft, 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 bockartigen 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 durchgehends 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.* XXXIX. 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 Letzterm, durch ein von dem eben erwähnten etwas abweichendes Verfahren dargestellte Substanz zeigte in den Eigenschaften einige Verschiedenheiten, die offenbar von noch beigemisctem 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). Schm.

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 krystallinische 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° 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°, in ungefähr 36 Theilen Wasser von + 100°, in 709 Theilen 75procentigem Alkohol von + 22°. 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 essigsaurem Bleioxyd gefällt und filtrirt. In der filtrirten Flüssigkeit wird noch mehr essigsaures 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 *χημειτική* 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 χημῶν χρυσῶ καὶ ἀργυρῶ* verbrennen ließ (S. Alchemie.) Die Worte *χημεία* 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 chimiae* 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 *χίμη*, eine Muschelart, noch Andere von *χημός*, Saft. Am wahrscheinlichsten ist es, wie A. v. Humboldt meint*), dass es von der Benennung abzuleiten sey, welche die Aegypter ihrem Lande ertheilten. Nach Plutarch (*de Iside et Osiride* c. 33.) nannten sie es *χημία*, 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, Elektrizität und Magnetismus stehen, obwohl wir wissen, was eben für das Dasein einer solchen Beziehung spricht, dass erstere von letzteren, namentlich von Wärme und Elektrizität, auf mannigfaltige Weise abgeändert werden.

*) 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, Wärmecapacität, 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 Processe* belegt worden sind, und welche wir als Veranlassung der Annahme eigener, in unmessbar kleine Fernen wirkender Verwandtschafts- oder Affinitätskräfte ansehen müssen (s. Verwandtschaft).

Wieman 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 keinen 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: *französischer*) 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 angegriffene 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 älteren 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 Elektrizität 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 sämtlichen 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 überdiess 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 Zusammenhangskraft 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. 10, 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, anderseits 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 Elektrizität 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 + Elektrizität vom Zink, — Elektrizität 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 Elektrizitäten, 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 Elektrizität 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-electrischen Gesetze, geliefert, als dass vereinzelt, 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 wohlgegründeter 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, Maclé). 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, = $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$.

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 unauf löslichen 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 unreinigt ist, der bei nochmaligem Auflösen in einer geringen Menge Wassers fast ganz unaufgelöst 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 absorbiert 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 Chinaroth beschrieben wird.

Der Chinagerbstoff verhält sich gegen andere Körper der Gerbsäure aus Galläpfeln sehr ähnlich. Seine Verbindungen mit Mineralsäuren besitzen jedoch eine gröfsere 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 Chinaroth 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 specifische 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 *Cinchona*-species, 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 sämmtlichen 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, Huamalies.

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 specifischen 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 carthagensis, 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 Carthagensis* 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 0,4 —	3,4 1,85 2,37	Duflos. Henry. 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 0,03	— 1,0	v. Santen. 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>Huamalis</i>	0,5 —	0,85 1,2	Thiel. 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 2,8	— —	Duflos. Henry.
— in Röhren	1,0 — 2,0 2,01	— —	v. Santen. Michaelis.
— in flachen, unbedeckten Stücken	3,72 2,3 2,14	— 0,08 —	Michaelis. Thiel. 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 1,05	Geiger. Winckler.
<i>China carthagena (flava Cusco, Winckler)</i>	1,69	1,69	Winckler.
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 fällt. 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 variiert 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. Chinoïdin)*).

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 frei gewordene Chinasäure nebst dem chinasäuren Kalk auf und vermittelt zum Theil wohl die Löslichkeit der gerbsäuren Alkaloïde. 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 grauweisen Niederschlag von eichengerbsäurem Chinin und Cinchonin; mit Eisenchlorid entweder bloß eine grüne Färbung oder zugleich eine schwarzgrüne oder bräunliche Trübung; mit Leimlösung einen voluminösen grauweisen, 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 Repert. 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° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, einigemal mit Alkohol abgewaschen, bei 100° 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 kautistischen 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° 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 kohlenstoffsaurem 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 Chinovasäure, 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 Antirrhoea? 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 Chinaroth 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 Chinaroth. 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 Chinaroth 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 Chinaroth 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 mehren 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.

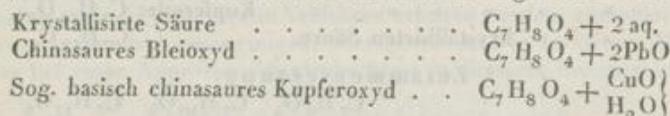
Zur Darstellung der Chinasäure dient der chinasaure Kalk. 31 Thle. des krystallisirten reinen Salzes werden mit 5 Thln. Schwefelsäurehydrat und 50 Thln. Wasser in gelinder Wärme einige Stunden digerirt, die über dem gebildeten schwefelsauren Kalk stehende, saure Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol 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 chinasauren Kalk durch ein genau entsprechendes Verhältniss von Oxalsäure und verdampft die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit. (Vauquelin.) Berzelius giebt an, die Auflösung des chinasauren Kalks mit Bleiessig zu fällen und das niedergefallene, basisch chinasaure 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° gehen 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 Chinasäure 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 Chinasäure 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 Chinasäure genannt worden. J. L.

Chinasäure Salze. — Die Chinasäure 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 Chinasäure 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 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ entspricht; eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Silbersalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{Ag O}$. Diese beiden Salze sind in Wasser äußerst auflöslich und ihre Auflösung reagirt vollkommen neutral. Es ist denkbar, dass die Chinasäure 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 Chinasäure 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 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, sie kann mithin als Chinasäure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt ist. Die Chinasäure 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 sechsseitigen, an der Luft unveränderlichen, in ½ Thl. Wasser löslichen Prismen. Es enthält 14,56 Proc. Krystallwasser (Baup).

Chinasäurer Baryt krystallisirt in kurzen, sechsseitigen Prismen, die an der Luft verwittern und 17,42 Proc. Krystallwasser enthalten.

Chinasäurer 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 schwefelsäure Auszug der Chinarinde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, bleibt der chinasäure Kalk in Auflösung. Wird diese Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und der Ruhe überlassen, so krystallisirt der chinasäure Kalk heraus. Durch Zusatz von Alkohol, in welchem der chinasäure Kalk unlöslich ist, entfernt man das Chlorcalcium und die in Alkohol löslichen Stoffe. Der rückbleibende chinasäure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und durch fortgesetzte Krystallisationen rein erhalten. Der chinasäure 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 $C_{14} H_{22} O_{11}$ $CaO + 10 aq.$ (29,5 Proc.) zusammengesetzt.

Chinasäures Bleioxyd — Sättigt man Chinasäure mit Bleioxyd, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, welche, zur Syrupdicke 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 $C_7 H_8 O_4, PbO.$ (Woskresensky.)

Chinasäures Kupferoxyd. — Die mit kohlen-säurem Kupferoxyd gesättigte, etwas saure Auflösung der Chinasäure giebt beim Abdampfen hellblaue Nadeln, die 16,984 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 chinasäurem Baryt, den man in der verdünnten wässerigen Lösung genau durch schwefelsäures 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 $C_{14} H_{20} O_{10}, 2 CuO + 5 aq.$, es hinterlässt 26,4 Proc. Kupferoxyd, das bei 155° getrocknete 31,1 Proc. (Woskresensky.)

Chinasäures Silberoxyd. — Durch Sättigen einer Auflösung von Chinasäure mit kohlen-säurem 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 Chinasäure oder eines löslichen chinasäuren Salzes mit salpetersäurem 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*). 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 Chinasorten des Handels sehr ungleich ist, sondern auch bei einer und derselben Handelssorte variirt, 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 Vorenton 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 Koble 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; dass 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 Thierkoble 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 kohlensauren 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 essigsauerm 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 — $1\frac{1}{2}$ 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 Syrupsconsistenz, 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 der 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 beendigter Digestion abfiltrirte Flüssigkeit fülle 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 essigsäures 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 $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ 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 abgeseihten 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 kohlensauren 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 kohlensaurem 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 kohlensäure Alkalien enthalten, fast unlöslich sind, und dass ein bedeutender Antheil der färbenden Materien von dem Ueberschuss des Natrons aufgelöst und dadurch entfernt wird. Das kohlensäure 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 essigsäures Blei die Gerbsäure auszuschneiden, 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 essigsäurem Blei niederschlägt. Die Entfärbung soll auf diese Weise, namentlich bei Anwendung von basisch essigsäurem 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. kohlensauren 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, Chinarothe 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 der Cinchonin-Krystalle verschieden ist. Nach Duflos 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 weisse, 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 mangansaures 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*. $2 \text{Ch}^+ \text{H}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{aq}$. 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 anschieft. 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, ChH_2J_2 , bildet zarte gelbe blättrige Krystalle, bei 100° 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 $11\frac{1}{2}$ 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 Octaëder 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 vorbergehenden ähnlich, aber löslicher.

Citronensaures Chinin. Kleine, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Essigsäures 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° . Enthält 8 Atome Wasser (Baup).

Gerbsäures 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 syropdicke Lauge mit gut präparirter Kohle, wodurch es ihm gelang, die fremde Materie abzuscheiden, worauf er die filtrirte Flüssigkeit mit einem Alkali fällte. Auch stellte er das angebliche Alkaloid durch folgendes Verfahren dar: Gelbe Chinarinde, 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 Chinarinde) 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 fiebervertreibende Wirkung und dadurch auszeichnen, dass es mehr Säure zur Neutralisation erfordert, wie Chinin und Cinchonin.

Die Versuche Sertürner's wurden später von Henry und De-londre wiederholt. Sie erhielten durch Behandeln der Mutterlauge mit

thierischer Kohle, und Fälln 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 grofsen Mengen Thierkohle, Fälln 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 grofser 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 Chinoidin 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 Chinoidin 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 Chinoidins 20 Thle. concentrirter Schwefelsäure zur Neutralisation erfordern, wonach das Sättigungsvermögen des sogenannten Chinoidins das des Cinchonins überträte. Auch dürfte die Angabe Gruner's, dass die *China de Carthago*, 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 Fälln der braunen Mutterlauge mit einem Alkali erhalten, und unter dem Namen Chinoidin als Febrifugum häufig und mit Erfolg angewendet wird. Dieser Niederschlag enthält aufser dem problematischen Chinoidin jedenfalls noch Chinin, Cinchonin und eine grofse Menge einer braunen harzähnlichen Substanz.

Dieses officinelle Chinoidin 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 heifsem 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 Aetzkali 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, seidenglänzenden 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. Chinoölin: $C_{33}H_{44}N_4 + 2(H_2Cl_2, PtCl_4)$.

Eine wässrige Auflösung von Chinoölin wird durch Quecksilberchlorid weiß gefällt; der Niederschlag ist krystallinisch und hängt sich an die Wände des Gefäßes an. Mit einer salzsauren Auflösung des Chinoölin 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* aufgefundene, 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 chinasäures 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 chinasäures Salz mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl., mit dem halben Gewicht Wassers verdünntem Schwefelsäurehydrat in einer Retorte gelinde erwärmt wird. Die Mischung blüht 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° 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 essigsäures 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 Metallsalze 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.*)

WL

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 bitterm, hinten nach kratzend scharfem Geschmack. Es ist löslich in Wasser und Weingeist, die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln, reagirt schwach alkalisch (?); aus der essigsauren Auflösung wird das Chiococcin durch Ammoniak wieder gefällt. Nach v. Santen ist es mit Emetin identisch und Berzelius vermuthet, dass es nichts Anderes als Caincasäure 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. Aequivalent, $\text{Cl}_2 = 442,65$.

1774 von Scheele entdeckt. Lange Zeit für einen zusammengesetzten Körper gehalten, bekam es nach einander die Namen: dephlogistisirte 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).

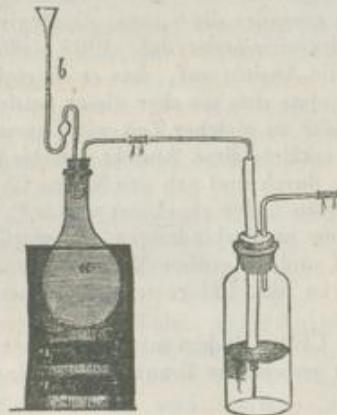
Aus dem Kochsalz erhält man das Chlor, indem man ein Gemenge von 3 Thln. Salz und 2 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein in einem

*) Scheele Opuscula I., 217. 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 absorbiert 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 Aufsammlungsglocke, 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 Chlorentwicklungs-Apparat, verbunden mit einem Waschgefäß.

Fig. 5.



Der Kolben *a* steht in der Sandkappe 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 $\frac{1}{8}$ 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 mittelst eines Kautschuk-

ner 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 mittelst eines Kautschuk-

rohres 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 schwelliger 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° 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^{*)}, ist leichter ausführbar. Man füllt ein unten zugeschmolzenes, unter 0° 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

^{*)} 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 weifsglühende Kohle, ein Licht verlöscht darin.

Das Chlor hat eine ausgezeichnet grofse Affinität zum Wasserstoff. Chlorgas und Wasserstoffgas vereinigen sich unmittelbar, im Tageslicht allmähig, 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 Geruchsnerven und die Symptome des Katarrh's; in gröfserer 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 weifsen, 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 schliefsen, 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 grofse, 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 heifsem 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 = 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, Arsens 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. Andererseits 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 hineinsetzt, 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 Chroms, 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 übergelassene 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 Chloroenanthäther 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. Chloroenanthsäure, 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.	Siedpunkt.
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 = $C_2H_6Cl_6$). 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.

Chloraceplatin (Acechlorplatin nach Zeise; Mesityloxid-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 Chloraceplatin 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 Chloraceplatin, wovon man im Ganzen ungefähr 20 Procent des verwendeten Platinchlorids erhält.

Das Chloraceplatin ist geruchlos, von metallisch herbem Geschmack, verbrennt mit grünlicher Flamme und hinterlässt metallisches Platin. Im Kolben erhitzt beginnt seine Zersetzung bei 200° , 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 Chloraceplatin nur in sehr geringer Menge aufgelöst und die gelbgefärbte Auflösung zersetzt, 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 Chloraceplatin 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. S.

Chloracetyloxyd. $C_4H_6OCl_2$ (Acetyloxydchlorid). Von Malaguti entdecktes Product der Einwirkung des Chlors auf Aether. Die ölarartige 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 75,834 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 fließlich 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.

Chloracetylsäure 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 Methyloxyd.

Chloracetylsaures Aethyloxyd, $C_4Cl_6O_3$, AeO. — 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 Aethyloxydverbindung in Gestalt eines schweren, farblosen Oels ab, welches in seinem Geruche dem sogenannten schweren Salzäther sehr ähnlich ist.

Chloracetylsaures Methyloxyd, $C_4Cl_6O_3$, 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, $C_2Cl_6O_3, N_2H_8O + 4 \text{ aq.}$ — 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 kohlen-saures Ammoniak über. Die Chloracetylsäure enthält nämlich die Elemente von 1 At. Formylchlorid und 2 At. Kohlensäure: $C_2Cl_6H_2O_4 = C_2O_4 + C_2H_2Cl_6$.

Chloracetylsaures Kali, $C_2Cl_6O_3, KO + \text{aq.}$ — Durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem 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 kohlen-saures Kali.

Chloracetylsaures Silberoxyd, $C_2Cl_6O_3, AgO$. — 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; Elaylchlorür = $C_2H_4 + Cl_2$ (Berzelius); Chlorätherin = $C_2H_8 + Cl_4$ (Mitscherlich); Aldehydenchlorür-Chlorwasserstoff = $C_2H_6Cl_2 + H_2Cl_2$ (Regnault); chlorwasserstoffsaures Chlorätheras (Laurent); Acetylchlorür-Chlorwasserstoff = $C_2H_6Cl_2 + H_2Cl_2$ (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-

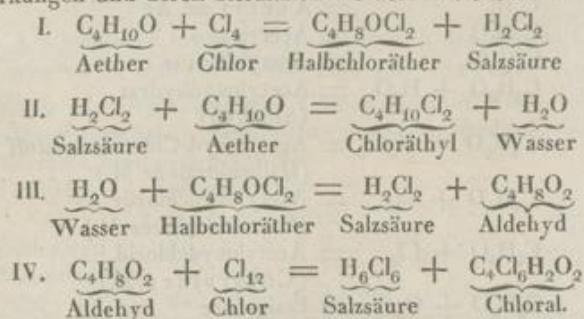
birt wird, indem sich die Flüssigkeit gelb färbt und an Volum zunimmt. Nach mehrstündiger Einwirkung vermindert sich die Absorption, während allmählig eine Entwicklung von Salzsäuregas beginnt, die endlich so stürmisch wird, dass in diesem Zeitpunkt die Abkühlung der Flüssigkeit auf einige Grad unter 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 Einmengungen 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 Chlorkalium und essigsäures Kali entstehen. $C_4H_6OCl_2 + 3 KO = C_4H_6O_2, KO + 2 Cl_2K$. 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 essigsäurem 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 Zuleiten 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

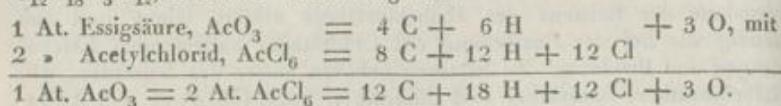
es wird zuerst eine Zwischenstufe einer Chlorverbindung gebildet, deren Zusammensetzung $C_4H_8OCl_2$ ist und die Malaguti Halbchloräther genannt hat, obgleich es ihm nicht gelang, dieselbe zu isoliren. Allein Darcet hat unter dem Namen Chlorätheral (s. d.) einen Körper beschrieben, der in der That genau 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 verhältnissmäßig geringer Menge, weil durch die gleichzeitige Einwirkung von Chlor auf den Halbchloräther, dieser in Chloräther übergeführt wird.

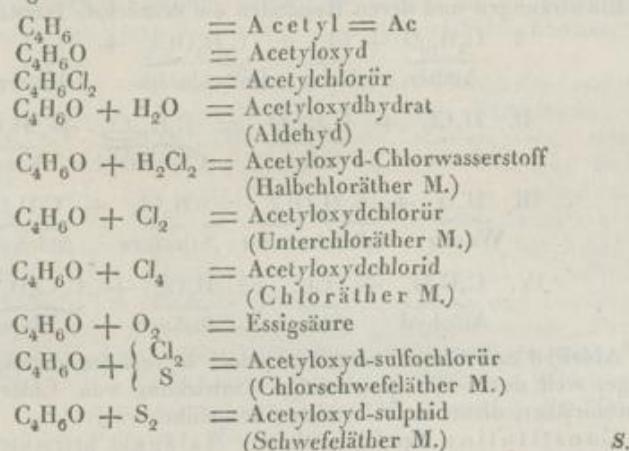
Constitution des Chloräthers. Malaguti betrachtet als Radical des Chloräthers eine Verbindung von C_4H_6O , deren Hydrat der Aldehyd $= C_4H_6O + H_2O$ ist. Den gewöhnlichen Aether nennt er ein Hydrür jener Verbindung und giebt ihm daher die Formel $C_4H_6O + H_4$, darin 4 Atome Wasserstoff in besonderer, leicht entziehbarer und ersetzbarer Weise enthalten sind. Je nachdem dies nun ganz oder theilweise, durch einen oder durch mehrere 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 $= C_2Cl_6O + H_2O$ 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 Vorstellungsweise über die Constitution des Chloräthers, wonach er ihn in die Classe der Verbindungen von Oxyden mit Chloriden stellt. Indem er die Atome des Chloräthers ($C_4H_6OCl_4$) 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° 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 Verbind-

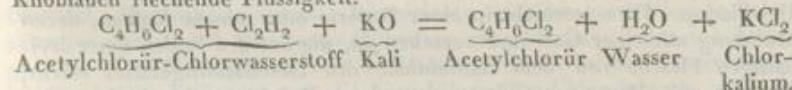
dung betrachten von Acetyloxydhydrat (Aldehyd) = $C_2H_6O + H_2O$
 mit Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel d. holl. Chem.) = $C_2H_6Cl_2 + Cl_2H_2$
 odervon Malaguti's Chloräther (Acetyloxydchlorid) = $C_2H_6O + Cl_4$
 mit Aethyloxyd = $C_2H_{10}O$.

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 $AeCl_2$

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 $\frac{1}{2}$ seines Gewichts davon auflöst und einen kühlenden gewürzhaften Geschmack bekommt. Es siedet schon bei der Wärme der Hand, sein Siedpunkt ist = 11° . 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 Kohlens-

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 vorgerichtet 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° 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° 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 *Bd. 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 zweischenklichen 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° 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 Chlormetall verwandelt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Chloral Acetyloxydhydrat (Aldehyd), darin der Wasserstoff des Acetyloxyds er-

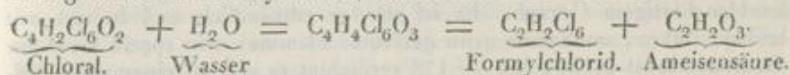
setzt ist durch seine Aequivalente von Chlor. Es bietet in dieser Hinsicht große Analogie mit der Chloracetylsäure (Chloroessigsäure) von Dumas dar, in welcher ebenfalls die Wasserstoffatome des Radicals ersetzt sind durch ihre Aequivalente von Chlor. Bei der Bildung des Chlorals wird demnach der Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff, die mit 4 At. Chlor Salzsäure bilden, in Acetyloxydhydrat 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 ameisen-saures Alkali.



Das neben dem ameisen-sauren 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. ameisen-saures Alkali. Hieraus geht hervor, dass aus 6 At. Chloral und 10 At. Alkali gebildet wurden: 3 At. Chlormetall, 7 At. ameisen-saures Kali und 5 At. Formylchlorid.

S.

Chloraldehyd. $C_4H_3Cl_5$. (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. öl. 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 $C_2H_3Cl_2$. 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° 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 Wärmentwicklung absorhirt. 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 (Amyloxydhydrat). 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° ; 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 *Fusselöl 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
<hr/>		
1 $N_2H_8 . Cl_2 = 669,60$	100,00	1 $N_2H_6 . H_2Cl_2 100,00$

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 Würfelflächen, 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° 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 kohlen-sauren 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 kohlen-saure 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 Rohre 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 Hutform 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-erdelösung aber wird mit roher Ammoniakflüssigkeit vermischt, wodurch Salmiak entsteht und die phosphorsaure Kalkerde niederfällt,

die nun in diesem vertheilten, leicht zersetzbaren Zustande zur Phosphor-gewinnung angewendet wird.

3) Man bereitet aus dem rohen kohlensauren Ammoniak schwefel-saures 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 kohlensauren 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 gespannte 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.

Chlorameisenaether. Formel: $C_6 H_8 Cl_4 O_4$ oder $C_2 H_2 O_3 + C_4 H_6 OCl_2$. 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° 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, ameisenensaures — und essigsaures Kali gebildet werden. Ueber seine Constitution vergleiche: Chloräther und *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 32 S. 70.

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 $C_6 Cl_4 O_2 + KO = KCl_2 + C_6 Cl_2 O_3$. 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: $C_{12} Cl_4 N_2 H_6 O_6$.

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 tienschwarze, 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° erhitzt unter Verlust von Wasser heller wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich, seine wässrige Lösung giebt mit essigsauerm Kupferoxyd einen grünlich-braunen, mit essigsauerm Bleioxyd einen rothbraunen und mit Chlorbarium einen hellbraunen nicht krystallinischen Niederschlag. Mit salpetersauerm 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 chloranilsauerm Kali ab. Durch Kochen mit mäsig 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 = $C_{12} Cl_4 H_{12} N_4 O_6 - N_2 H_6 = C_{12} Cl_4 H_6 N_2 O_6 = 1$ At. Chloranilam. Das krystallisirte enthält noch 5 At. Wasser, welche bei 130° 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 chloranilsauerm 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° entweichen. Es lässt sich eben so wenig wie das Chloranilam als ein Ammoniak Salz betrachten, da ihm im trockenem 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 röthlichweifse, 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 gröfste Theil wird aber zersetzt. Die krystallisirte Säure enthält aufser 1 Aeq. Hydratwasser 1 Aeq. Wasser, welches bei 115° entweicht.

Chloranilsaures Kali. $C_6 Cl_2 O_3, KO, H_2 O$. Das chloranilsaure Kali zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung unter Ausstofung purpurfarbener Dämpfe. In Wasser und Alkohol ist es mit purpurrother Farbe löslich. Seine wässrige Auflösung giebt mit Chlorbarium einen reibbraunen krystallinischen Niederschlag von chloranilsaurem Baryt. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung. Essigsäures 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 Kalkerdehydrat erhalten, indem gleichzeitig Wasser und Chlorcalcium gebildet werden. Das Chlorbenzol verliert dabei gerade die Hälfte seines Chlors und Wasserstoffs.

Das Chlorbenzid ist farblos, ölarzig, 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. $C_{18}H_{10}Cl_6O_3 = C_{14}H_{10}O_2Cl_2 + C_4H_6OCl_4$. 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° Uebergende 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 $C_{12}H_{12}Cl_{12}$.

Diese Verbindung entsteht, wenn Benzol (C_6H_6) 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, bitteren 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 $C_{10}H_{14}O_3 + C_4H_6OCl_4$. 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 bitterm Geschmack, löslich in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist 1,386 bei 14°; 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 $C_4H_6O_3 + C_4H_6OCl_4$. 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° erhitzt, färbt er sich, unter Verbreitung salzsaurer Dämpfe, sein spec. Gewicht ist 1,301 bei 12°. 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 wasserstoffentziehende 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 Étheren (öbildendes Gas $= C_4H_8$) anwendete, gab er zugleich eine Uebersicht der Producte, welche hiernach auf die Einwirkung des Chlors auf Étheren 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 Mafse, 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. $C_{32} H_{20} O_{17} Cl_2$ bei 120° , Mulder (*Ann. d. Chem u. Pharm. Bd. 36. S. 285*),

oder II. $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2$ bei 155° , 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 orange gelbe 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 $= C_{32} H_{20} O_{17} Cl_2, BaO$ 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 $= 2 (C_{32} H_{24} O_{16} Cl_3) + 3 \text{ aq.}$ (Vergl. Humin und Ulmin.) S.

Chlorhelenin, chlorwasserstoffsäures. Formel: $C_{15} H_{18} Cl_2 O_2 + Cl_2 H_2$. 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.* S.)

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.) S.

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. Esscheidet 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° 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° kaltem Papier entfernt. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich allmählig in Wasser und in abzunestendes 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° 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
				<hr/>
				842,65 100,00 2 Vol. Chloroxyd = 4,672
				<hr/>
				2 = 2,336

Man erhält diese Säure, wenn geschmolzenes chloresures Kali in ganzen Stücken sehr vorsichtig mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure am besten in einem mit Weingeist versetzten Wasserbade, so dass die Temperatur nicht 50° 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 orangegelb gefärbtes 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° bis 100° 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 Maße als sie sich zersetzt. Durch den Einfluss der Schwefelsäure auf geschmolzenes chlorsaures Kali werden 3 At. der Säure dieses Salzes = 3 (Cl₂ + 5 O) zerlegt in 1 At. Ueberchlorsäure = Cl₂ O₇ und in 2 At. chlorige Säure = 2 (Cl₂ + O₄). In Berührung mit Basen zerlegt sich die chlorige Säure in chlorsaures und unterchlorigsaures Salz; 3 At. Chlorsäure = 3 (Cl₂ + O₃) + 1 At. unterchlorige Säure Cl₂ O = Cl₈ O₁₆ = 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 Cl₂O₃ bei der Untersuchung dieser Säure und hiernach müsste sie »Unterchlorsäure« genannt werden, wenn man sie nicht als eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure Cl₂O₃ + Cl₂O₅ 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 vorgeschlagenen 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 Cochennilleabkochung; 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 blassgrünliche 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, weifses 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 verbrauchte, und dann noch allmählig so viel Indigsolution zutröpfelt, bis die Flüssigkeit grünlich bleibt. Hat man hierzu mehr als $\frac{5}{10}$ 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° 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 Indiglösung, auch durch Kalkwasser bis zu einem gewissen Grade entfärbt zu werden, sind schon Fehlerquellen, auch soll chlorsaurer 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 chlorigsauren 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 essigsaurem 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 $\frac{1}{4}$ 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 Chlorüres 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.*) (Bälland über die Chlorprobe vermittelst 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 Chimie et de Phys. 1835. S. 225.* und *Dingl. polyt. Journ. Bd. 60. pag. 128.*) eine neue Abhandlung über die Chlorimetrie, worin er drei Verfahrungsweisen beschreibt; die erste beruht auf der Eigenschaft des Chlors, die arsenige Säure in Arseniksäure 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 Theile 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 unterchlorigsaure Kalk, Cl_2O , CaO , in chlorigsauren, Cl_2O_4 , 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 Arseniksäure übergegangen ist, seinen Werth verliert. Das salpetersaure Quecksilberoxydul verhält sich aber gleich gegen beide Oxydationsstufen des Chlors. Uebrigens findet die merkwürdige Verwandlung des unterchlorigsauren Salzes in unterchlorsaures 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 Normalflüssigkeit, 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 Buchstaben 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, Eisencyankalium 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 unterchlorigsauren Salzen in Berührung gebracht, so scheinen diese vorzugsweise oxydierend auf die Säure zu wirken und ihren Einfluss auf den Indig erst dann zu äufsern, 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 Prüfungsmethoden angewandten Apparate beschrieben werden, wodurch alsdann die genaue Angabe des Verfahrens selbst sehr erleichtert wird.

B



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 Schwen-

ken 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° 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 erstern 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 verbrauchte. 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 irrige, zu geringe Angaben veranlasst. — Gesetzt, man hätte 108° der Chlorkalklösung zur vollständigen Entfärbung bedurft, so wird sich der Chlorgehalt aus der Proportion ergeben $108 : 100 = 100 : x = 92,6°$. Denn man bedurfte 108 Maßtheile chlorhaltiger Flüssigkeit, um 100 der Arsenlösung zu zerlegen, wie viel dieser werden durch 100 Maßtheile der ersteren zerlegt werden können?

Um die Rechnung zu ersparen, hat Gay-Lussac folgende Tabelle entworfen:

Angewandtes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.								
10°	1000	59°	169	108°	92,6	157°	63,7	206°	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 Mafs 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 Graduirung 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 trock-
nen 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. $18\frac{1}{3}$ 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.

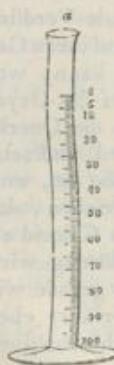
Alle diese Methoden sind nicht sehr einfach und die erlangten Re-
sultate nur bei großer Sorgfalt so genau als die, welche man nach ei-

ner von Otto in seiner Bearbeitung von Graham's Lehrbuche folgendermaßen beschriebenen Verfahrungsweise 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, wäscht 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 Eisenvitriolaullösung, bis dieselbe vollständig in eine Eisenoxydaullösung 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 Eisenoxydullösung 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 blei- chendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an blei- chendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an blei- chendem Chlor.
33	30,3	53	18,8	73	13,7
34	29,4	54	18,5	74	13,5
35	28,6	55	18,2	75	13,3
36	28,0	56	17,8	76	13,1
37	27,0	57	17,5	77	13,0
38	26,3	58	17,2	78	12,8
39	25,6	59	17,0	79	12,7
40	25,0	60	16,7	80	12,5
41	24,4	61	16,4	81	12,3
42	24,0	62	16,1	82	12,2
43	23,3	63	15,9	83	12,0
44	22,7	64	15,6	84	11,9
45	22,2	65	15,4	85	11,7
46	21,7	66	15,1	86	11,6
47	21,3	67	14,9	87	11,5
48	20,8	68	14,7	88	11,3
49	20,4	69	14,5	89	11,2
50	20,0	70	14,3	90	11,1
51	19,6	71	14,0	95	10,5
52	19,2	72	13,9	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 chlorsauren Salze), dass durch dasselbe noch eine beträchtliche Menge Eisenvitriol höher oxydirt werden konnte.

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 obenerwähnte 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 kohlensaurem 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 $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_2$

» des Bichloridins $C_{16} H_8 N_2 Cl_4 O_2$

Das Chlorindin entsteht, wenn man Chlorisatyd bis zu 220° erhitzt, wobei es in Wasser, Chlorisatin und Chlorindin zerlegt wird. Um es rein zu erhalten, wird das bei der Destillation des Chlorisatyds 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 $C_8 H_4 Cl_4 O$. 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 $C_{12} H_4 Cl_6 O$
» des Hydrats $C_{12} H_4 Cl_6 O + H_2 O$

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 mehre Male destillirt und dasjenige bei Seite gesetzt, welches einen Siedepunkt von 170° bis 190° 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 wässrigen 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 (Chlorophenussäure). 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 heiss 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° 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° 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° 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° 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° 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. $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_5 + PbO$. Das wasserhaltige ist $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_5 + 2aq$. Man erhält es, wenn man zu der Auflösung von chlorisatinsaurem 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° verliert es die 2 At. Krystallwasser und nimmt eine schmutzig ziegelrothe Farbe an. Sl.

Chlorisatyd (Laurent's Chlorisathydase). Von Erdmann entdeckt.

Formel des Chlorisatyds $C_{15}H_{10}N_2Cl_2O_4$
 » des Bichlorisatyds (Laurent's Chlorisathydese) $C_{16}H_{10}N_2Cl_4O_4$

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° 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 (Chlorhydrindinassäure von Laurent). Von Erdmann entdeckt.

Formel der Chlorisatydsäure $C_{32}H_{25}N_4Cl_4O_7$
 » der Bichlorisatydsäure (Chlorhydrindinassäure) $C_{32}H_{22}N_4Cl_8O_7$

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 (Chloritspath), 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 Phosgen gas genannt, weil diese Verbindung nur im unmittelbaren Sonnenlicht gebildet wird.

Formel: CO, 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 Kohlenoxyd gas 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 Kohlenoxyd gas in einem kleinen Ueberschuss hinzuzufügen, indem dadurch der Charakter der neuen Verbindung nicht geändert wird.

Das Chlorkohlenoxyd ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, saurem, stechendem Geruch, der dem des Chlors nicht ähnlich ist und Augen, Nase und Luftröhre 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 CO_2 , CCl_4 , welches der Ausdruck für die Constitution des Gases ist, das er daher kohlen-saures Kohlen-superchlorid nennt.

Chlorkohlenoxydäther, *Éther chloroxycarbonique*,
(Chlorkohlensäureäther D.; kohlen-saures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd. B.)

Entdeckt und analysirt von Dumas.

Formel: $\text{COCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 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

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^{mm} 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 große, 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 kohlen-saures 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 liefs 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 kohlen-saures 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 kohlen-saures Ammoniak minus 1 At. Wasser. Indem es nach einiger Zeit Wasser aufnimmt, geht es in kohlen-saures 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_3SO_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, chloreschweifelartigen 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 kohlen-saures 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-unterschweifige 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: $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ oder $\text{CCl}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 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. kohlen-saurem Methyloxyd und 1 At. Chlorkohlenoxyd enthält, ist nach der Ansicht von Dumas eine Verbindung von Chlorkohlensäure mit Aether ($\text{C}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + \text{C}_4\text{H}_8, \text{H}_2\text{O}$). 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) 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 flüssig, 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. Kohlensperchlorür	= 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° , siedet bei 180° , 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 Koble scheidet sich ab. Ueber glühende Metall- oxyde geleitet, entstehen Chlormetalle, Kohlensäure und reducirtes Metall. Von den wasserfreien alkalischen Erden werden die Dämpfe unter Feuererscheinung verschluckt und es bildet sich ein Gemenge von Chlormetall, kohlsaurer Erde und Koble. Das Kohlenstoffsüberchlorür, wohl auch anderthalb Chlorkohlenstoff genannt, ist der Oxalsäure proportional zusammengesetzt.

Kohlenstoffchlorid. Formel: C_4Cl_8 (Faraday, Regnault).

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

5,7238

Wird nach Faraday erhalten, wenn Kohlenstoffsüberchlorür in Dampfform durch eine mit Glasstücken angefüllte glühende Röhre geleitet und in einer kaltegehaltenen Vorlage condensirt wird. Durch mehrmalige 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 Schwefelwasserstoff, während Chlorkalium niederfällt. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird das Kohlenstoffchlorid durch Wasser gefällt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, camphorartigem Geruch, hat ein spec. Gew. von 1,6192, kocht bei 122° , ist sehr schwer verbrennlich, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Oelen. Im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, absorbiert 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 Julia bei der Destillation von Scheidewasser erhalten und von Faraday und Philipps untersucht. Regnault lehrte seine Darstellung. Wird nämlich das Superchlorür mehrere 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 verbrennen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

V.

Chlorkohlenwasserstoff. Von den außerordentlich zahlreichen, aus den Händen der Chemiker hervorgegangenen Verbindungen 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 $C_4H_8Cl_4$ 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 = $C_4H_6Cl_2 + Cl_2H_2$, 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 = $C_8H_{12}O_3 + C_4H_6OCl_2$. (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 Kaliumgruppe 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 chlogold-, 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 schwelliger Säure. Auch Salpetersäure entwickelt aus mehreren Chlormetallen das Chlor.

Chlormesityl. Oelartiges Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton. S. Mesitylchlorid. v.
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.*)

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 Radikal vorstellen. Jene Körper können sich mit Salzsäure verbinden und bilden folgende Reihe:

Naphtalen (Laurent) = $C_{20}H_{16}$.

- 1) Chlornaphtalas . = $C_{20}H_{14}Cl_2$ = Ikodekatesserylchlorür = $C_{20}H_{14} + Cl_2$
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 $(C_{10}H_5 + Cl_3)$;
- 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, salzsaures. (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 salzsauren Chlornaphtales durch höhere Temperatur oder durch Kali (J. a-

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 Phthalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Product, das sich zum Theil in Salpetersäure gelöst, theils in Gestalt schwerer Oeltropfen in die Vorlage begiebt. 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 *Mari-gnac* entdeckt worden; sie enthält Chlor, Kohlenstoff und die Elemente der Untersalpetersäure und ist nach der Formel $C Cl_2 N_2 O_3$ 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 ölarüges 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° 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° 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, Oxychlornaphtalénose $C_{18}H_8Cl_6O$, stellt weiße, glänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind und bei 160° 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.

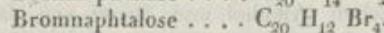
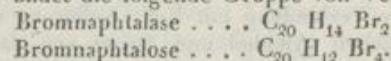
Das Chlornaphtalose ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether löslich; krystallisirt in federförmig vereinigten kleinen Nadeln oder in unregelmäßigen sechsseitigen Prismen; die Krystalle sind weich, knetbar wie Wachs; sie schmelzen bei 75° und erstarren 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

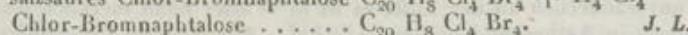
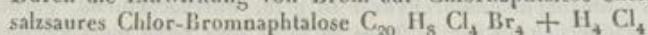
Nitronaphtalase und Nitronaphtalese durch Einwirkung des Chlors in der Wärme; es ist das letzte Product dieser Einwirkung.

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 Chlornaphtalese 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 Chlornaphtalese entstehen:



Chlorocinnose (*Chlorocinnose*). Formel: $\text{C}_{18} \text{H}_8 \text{Cl}_8 \text{O}_2$. 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: $\text{C}_{18} \text{H}_{28} \text{Cl}_8 \text{O}_3$ oder $\text{C}_{14} \text{H}_{22} \text{O}_2 \text{Cl}_4 + \text{C}_4 \text{H}_6 \text{OCl}_2$. 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 Chlorkalium, essigsäures Kali und ein saures Oel entstehen, welches Malaguti Chlorönanthsäure (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: $C_{14}H_{23}Cl_3O_3$. 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 ($=C_{14}H_{23}O_3$) 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: $C_8H_5Cl_3 + H_2O$. Entsteht, wenn Chlorophenissäure mit concentrirter Salpetersäure destillirt wird. Es findet eine lebhaftere 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 $C_{18}H_{20}N_2O_8Cl_3$ 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 essigsauerm 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° , ist unlöslich in Wasser, wird an feuchter Luft sauer, rauchend und zuletzt flüssig. Von Alkohol, Holzgeist, Kartoffelöl, Terpentinöl wird er augenblicklich, von Aether, Essigäther u. s. w. langsamer, von essigsauerm 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- und ein anderes chlorhaltiges Ammoniaksalz, 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 $C_4Cl_4O_4$ 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 ätherchloroxalsaurem Ammoniak, $C_2Cl_{10}O_7, N_2H_8O$ (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 chloresäures Kali mit seinem doppelten Volumen von Salzsäure, die vorher mit gleichviel Wasser verdünnt wurde, übergossen und das Gemenge vorsichtig bis zu 25° 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° und 40° 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 absorbirt, 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: $C_{12}H_5Cl_4O + H_2O$. (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° 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, $C_{12}H_4Br_6O + H_2O$. (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 im 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 allmälige und gleichförmige Entwicklung erhält man, wenn gleiche Theile Chlorkalk und doppeltchwefelsaures 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.

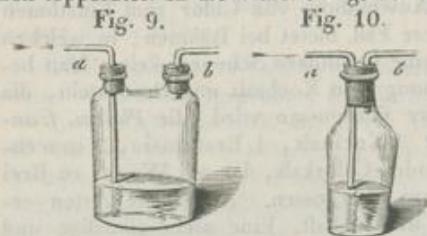
Mialhe empfiehlt für gleichförmige, schwache Chlorentwicklung folgende Vorrichtung: auf eine mit Chlorkalk gefüllte Flasche wird ein oben offnes, unten in eine Spitze ausgezogenes Gefäss gesetzt (etwa ein Scheidetrichter), das mit Salzsäure gefüllt ist und diese tropfenweise auf den Chlorkalk fallen 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 aufgehängt und sie, sobald sie getrocknet sind, wieder mit der Lösung befeuchtet.

Kloaken, welche von Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-ammoniak 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 lästige 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 Betttuch 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 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.

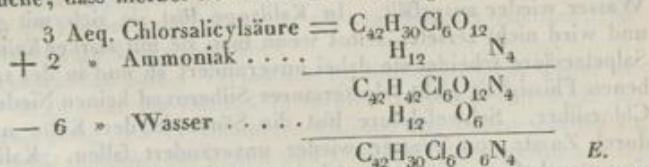
S.

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 heifs gelöst und krystallisirt. 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 heifs 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.

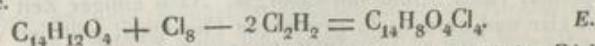
Bei der Bildung des Chlorsalicylamids treten 3 Aeq. Chlorsalicylsäure mit 2 Aeq. Ammoniak in Wechselwirkung. Der Wasserstoff des letzteren verbindet sich mit der Hälfte des Sauerstoffs der Chlorsalicylsäure zu Wasser und scheidet sich aus. Piria überzeugte sich durch directe Versuche, dass hierbei kein drittes Product gebildet wird.



Chlorsalicyl, doppelt. Doppelt-Chlorspiroyl (Löwig). Entdeckt von Löwig. Formel nach Löwig $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$ (wahrscheinlich jedoch 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.



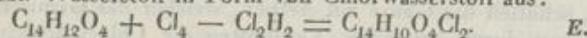
Chlorsalicylsäure. Syn. Chlorsalicyl (Piria), Chlorspiroyl (Löwig), Chlorspiroylsäure (Löwig). Von Löwig und Piria entdeckt. Ersterer erhielt sie aus der spiroyligen Säure, letzterer aus der salicyligen Säure. Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$.

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 chlorsalicylsaures Kali bilden (Löwig). Mit den Metalloxyden verbindet sie sich direct zu chlorsalicylsauren 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.).

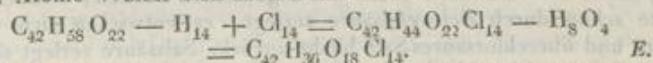
Man leitet durch in Wasser vertheiltes Salicin bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Chlorgas. Nach einiger Zeit trübt sich die zuerst klar und orange gelb gewordene Flüssigkeit plötzlich und es scheidet sich eine gelbliche krystallinische Materie aus, welche das erste Chlorsaliretin ist. Sie wird 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: $C_{42}H_{36}Cl_{14}O_{18}$ (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 ölarartige rothe Materie aus, welche sich zu Boden setzt. Diese ist das zweite Chlorsaliretin. Nach dem Erkalten ist ihre Consistenz terpeninartig. 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 $C_{42}H_{58}O_{22} - H_8 + Cl_8 = C_{42}H_{50}Cl_8O_{22}$
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 abscheidbare 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 $\frac{1}{2}$ 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 ölarlig ist und einen der Salpetersäure ähnlichen Geruch verbreitet, im verdünnten Zustande einen schwachen Geruch hat. Bei + 40° 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° wenig übersteigt, bei höherer wird es zersetzt in Chlor, Stickoxydul und Wasser. Auf glühende Körper geworfen verpufft es mit rothem Feuer.

Chlorsaurer Baryt ($\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{BaO} + \text{aq.}$) erhält man durch Sättigung von Baryterdehydrat mit Chlorsäure und Abdampfen; es krystallisiert 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 chlorsaurer 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 Siedhitze 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 kohlensaurem 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 beigemengten 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 Schlage 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, kohleurem 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 ($\text{Cl}_2\text{O}_5, \text{ZnO}$). 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 Schwefeloxyd). Formel: S_2Cl_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° 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 absorhirt 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 SCl_4 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 Rose 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 $S_2Cl_2 + 5SO_3$ 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° 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 gestehend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und zersetzbar durch eine alkoholische Kalilösung oder Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsaures 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 schwefligsaurem 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, N_2Cl_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, 69, 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° . Er lässt sich bei $+71^{\circ}$ überdestilliren, wiewohl sein eigentlicher Siedepunkt höher zu liegen scheint. Bei einer Temperatur von 93° bis 100° (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 Handschuhe 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 anderen 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 anderen fetten und flüchtigen Oelen, selbst mit Caoutchuk.

Dagegen explodirt er nicht mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Kohle, Metallen, Säuren, Wachs, Butter, Stärke, Zucker, Gummi, Aether, Alkohol etc. Mit letzterm bildet er schweren Salzsäure unter Entwicklung 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 anderen 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 chlorovalerisque*.

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° 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° 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, $C_{10}H_{14}Cl_8O_3$, 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° 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° 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 öartigen 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. Stafs).
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 kohlensauern 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 absorbirt 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 vermittelst einer am Ende etwas gebogenen Röhre das möglichst luftfreie Gas so einleitet, dass sich das, was nicht sogleich absorbirt 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° 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 *oxymuriatica*, *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.

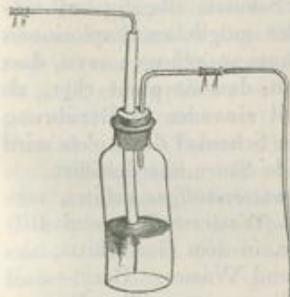


Fig. 11. abgebildete und beim Art. Chlor beschriebene Flasche an. Es muss im Dunkeln im Keller in mit Glasstöpseln versehenen, wohlschließenden Flaschen, die man umgekehrt auf die Stöpsel stellt, aufbewahrt werden. Vorm Licht nicht geschützt, in schlecht schließenden Flaschen mit Korkstöpseln, verliert 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: $H_2Cl_2 = 455,129$.

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. Chlwrstff...	455,129	100,00	1 Vol. Chlwrstffg. 1,2545

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein Gas und kann durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente hervorgebracht werden. Die beiden Gase vereinigen sich zu gleichen Maßtheilen 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 Weißfeuers 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° 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 $+ 10^{\circ}$ 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 einen 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 Aequiv. 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 Mafsstabe und mit starken Gefäßen ausführbar, da z. B. eine größere weite Glocke durch den plötzlichen Stofs des einströmenden 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:

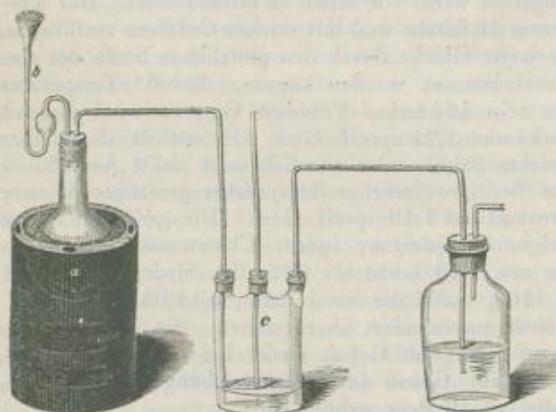
Specif. Gew.	Säure-Proc.	Specif. Gew.	Säure-Proc.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

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 Gasleitungsröhren. 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 einen solchen Apparat vor.

Fig. 12.



a ist der in eine Sandkapelle eingesetzte Entwicklungskolben mit dem Kochsalz; durch die Trichtertröhre *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 Korken 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 Trichtertröhre 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.

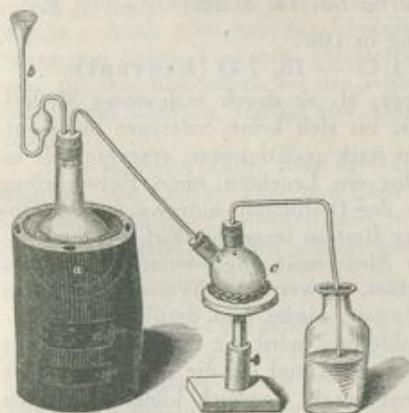


Fig. 13, die keiner Erklärung bedarf. Würde man auf *a* keine Eingießröhre anwenden, die hier zugleich als Sicherheitsröhre wirkt und das Zurücksteigen verhütet, so müsste man als Sicherheitsröhre durch ein zweites Loch in einem Kork von *c* eine gerade, bis auf den Boden reichende Röhre stecken, und in das Gefäß *c*, um die Mündung dieser Röhre abzuschließen, eine kleine Lage Wasser gießen. Uebrigens kann man die Eingießröhre 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 liefs, 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 Uebergehende 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 $C_6 H_6 Cl_6 O_3$, 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 $C_3 H_6 O_3 + C_2 H_4 + H_2 O$. 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. Chocolate ohne Gewürz wird Gesundheitschocolate genannt. Die Mooschocolate erhält einen Zusatz von höchst fein gepulvertem isländischen Moos oder eingetrockneter Moosgallerte. Auch setzt man der Chocolate Stärke, Arrow-root, Reismehl, Pulver von Salep, Traganth, gerösteten Hülsenfrüchten, Eicheln u. dergl. mehr zu, was namentlich bei den wohlfeilen Sorten geschieht. Die Chocolate dient öfter als Vehikel von Arzneisubstanzen, wie China, Wurm-samen etc.

Es ist merkwürdig, dass drei Getränke von so verbreitetem Gebrauche, wie Caffee, Thee und Chocolate, an dem Caffein, Thein und Theobromin, Körper enthalten, die, in ihrer Zusammensetzung identisch oder nahestehend, 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 Farbestoff 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 fällt 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 kaustischem 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 *χόλη*, 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 Choloidinsäure 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 Syrupconsistenz, 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 essigsaures 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° schmilzt sie, erst bei mehr als 200° 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 Choloidinsäure 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 kautstischem 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).

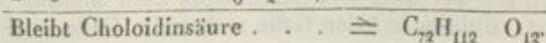
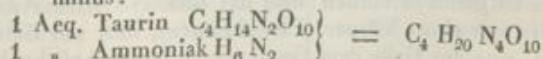
Es giebt nur eine einzige Formel für die Choleinsäure, welche eine analytische Entwicklung ihrer Zersetzungsproducte gestattet; diese Formel ist $C_{70}H_{132}N_4O_{22}$ oder $C_{38}H_{66}N_2O_{11}$. Die Zusammensetzung wäre hiernach:

	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

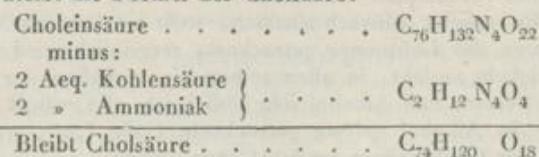
Zieht man von dieser Formel die durch Einwirkung von Salzsäure auf Choleinsäure entstehenden Producte, Taurin und Ammoniak, ab, so gelangt man zur empirischen Formel der Choloidinsäure (s. dies. Art.).



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 Niederschlage verbinden; der mit dem Bleioxyd verbundene Körper enthält allen Kohlenstoff und Stickstoff der Galle. Was mit Cholidinsäure 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 Cholsäure enthält die Bestandtheile der Galle, von denen sich die Elemente des kohlensauren 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, Cholidinsäure u. s. w. auch bestehen mag, die relative Anzahl ihrer Elemente zusammengenommen wird durch die aufgefundenen 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 zer- setzt 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 Margar- in- und Talgsäure, die man darin nachweist, in der Galle enthalten? Das Chole- sterin ist in Wasser nicht löslich, mit Alkalien nicht verseifbar, die Ver- bindungen der genannten, fetten Säuren mit Alkalien, wären sie wirk- lich als Seifen in der Galle enthalten, sie müssten durch Säuren mit der grüßten Leichtigkeit abgeschieden werden. Allein es erfolgt durch ver- dünnte Säuren keine Abscheidung von Margar- in- oder Talgsäure.

Es ist möglich, dass in neuen und wiederholten Untersuchungen Abweichungen in der procentischen Zusammensetzung, von der in den analytischen Entwicklungen gegebenen sich 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 Wasserstoff- gehalt 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 vor- kommt, noch künstlich hervorgebracht werden kann. Es ist ein Be- standtheil des Hirns, der Nerven, des Eidotters, des Bluts und der Galle bei Menschen und bei Thieren; es bildet gewöhnlich den Hauptbestand- theil der in der Gallenblase und den Gallengängen vorkommenden krank- haften Concretionen, der sogenannten Gallensteine, es ist ein Bestand- theil 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 zer- reibt sie zu Pulver, kocht dasselbe mit Alkohol aus und filtrirt siedend- heiß. Beim Erkalten schießt das Cholesterin in Blättern an. Man rei- nigt es durch Umkrystallisiren, oder auch durch Digeriren mit ver- dünnter 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° krystallisirtes Cholesterin ab.

Das Cholesterin bildet grofse, 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° 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 5,1 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 heifser Alkohol löst bedeutend mehr. 3,7 The. Aether von + 15° 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 kaustischen 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 heifser Salpetersäure wird es in Cholesterinsäure verwandelt. *Wr.*

Cholesterinsäure, von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt, entsteht, wenn Cholesterin so lange mit mäfsig 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°. 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 giefst die Flüssigkeit ab und übergiefst 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 kaustischem Ammoniak und etwas Wasser versetzen und verdunsten, wo das fellinsäure Salz gelöst bleibt und das cholinsäure sich in einen Kuchen absetzt. Wird nun das cholinsäure Ammoniak mit Salzsäure behandelt, so scheiden sich weifse 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: $C_{72}H_{112}O_{12}$ (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 flüchtig, 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 kohlensaurer 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: $C_{74}H_{120}O_{18}$ (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 liefere. 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 schiefsen 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 kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen; bei raschem Verdampfen hinterlassen sie einen harzartigen Rückstand; sie ist nicht flüchtig, brennt mit ruhender 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 allmähig 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. Schweflige Säure, frisch bereitete Pyrophosphorsäure, Arseniksäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Honigsteinsäure und Traubensäure geben Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auflösen. Auch ein Strom von kohlensaurem 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 Scheerer 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 wässerigen 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.

Chondrodit, **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 $MgFl_2 + 2(3MgO \cdot SiO_2)$ ausgedrückt.

Chonikrit, ein dichtes, weisses Fossil von Elba, wenig durchscheinend, von 2,91 specif. Gew., dessen Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und Wasser sind.

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	$\left. \begin{array}{l} Cl. 44,51 \\ O. 20,12 \end{array} \right\}$
Chromfluorür . . .	Cr_2Fl_6	1405,03	50,08	49,92
Chromfluorid . . .	$CrFl_6$	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 mehrerer

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, grüngerbte 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 phosphorsauren 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 äußeren Löthrohrflamme nur schwierig oxydirt und von Flüssen 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 mehre 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 Weinsteinensäure, 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 kohlen-saurem 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 Chlorealcium 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 kiesel-sauren 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 kohlen-saurem 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. Cr_2Br_6). Grüne, in Wasser lösliche Verbindung, welche entsteht, wenn Chromoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure gelöst wird. Die dem Chromchlorid (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 (Cr_2Cl_6) für sich dargestellt worden. Das Chromchlorid (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 (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, Cr_2Cl_6 (Chromchlorid, *Chloretum chromicum* nach Berz.), bildet, wie das Chromoxyd, zwei verschiedene Modificationen, wovon die eine in Wasser löslich, die andere unlöslich ist. Das auflösliche Chromchlorür erhält man, wenn die grüne Lösung des Chromoxyds in Salzsäure zur Trockne verdampft und die rückständige dunkelgrüne Masse über 160° erhitzt wird. Indem dieselbe nun Wasser

abgieht, 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 auflöslliche 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 auflösllichen Chromoxyds in Chlorgas verwandelt es sich, ohne Farbenänderung, in die zweite, in Wasser unlöslliche Modification.

Das unlöslliche 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 unlöslliche Chromchlorür nicht zersetzt. Von wässrigem Ammoniak wird es gar nicht, von kohlen-saurem 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 unlöslliche 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 Octaedern 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 kohlen-saurem 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

Wolchonskoit } $(Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3), SiO_3, aq.$

Miloschin

Außerdem hat man Chromoxyd in geringer Menge in folgenden gefunden: Nephrit, Olivin, Smaragd, Meteorisen und Meteorstein, Pyrop, Pyrosklerith, Serpentin, Schillerspath, Chlorit, Spinell von Ceylon, Titan-eisen, Bohnenerz u. s. w.

II.) Mineralien, welche Chromsäure enthalten:

Rothbleierz	PbO . CrO ₃
Melanochoit	3 PbO . 2 CrO ₃
Vauquelinit	3 CuO . 2 CrO ₃ + 2 (3 PbO . 2 CrO ₃).

Außerdem enthalten einige Grünbleierze (z. B. von Beresow) und Gelbbleierze (z. B. das von Pamplona in Südamerika, dessen Hauptbestandtheil 3 PbO . MO₃ seyn soll) kleine Mengen chromsaurer Bleioxyd.

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.), Cr₂Fl₆, 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.), CrFl₆. Diese von Unverdorben entdeckte Verbindung wird erhalten, wenn man 4 Thle. geglühtes chromsaurer Bleioxyd mit 3 Thln. reinem, kieselreinem und zuvor geglühtem 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.

Chromgelb s. chromsaures Bleioxyd.

Chromgrün s. Chromoxyd und chromsaures Bleioxyd.

Chromjodid (CrJ_6) ist wahrscheinlich in dem Producte enthalten, welches Giraud erhielt, als er 33 Thle. chromsaures Kali und 165 Jodkalium mit 70 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte übergoss. Unter lebhafter Wärmeentwicklung entstanden schwere granatrothe Dämpfe, die sich zu einer schweren, tief granatrothen, ölar- tigen Flüssigkeit verdichteten. Dieselbe verwandelt sich bei ungefähr 130° 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 zusammen- gesetztes 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	$\text{Cy}_{12}\text{Cr}_2 + 3 \text{N}_2\text{H}_5$.
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, Cr_2O_3 , entsprechenden Cyanstufe, Cr_2Cy_6 , mit 3 Aeq. Blausäure sei. Wl.

Chromocyankalium, Chromcyanidkalium. — 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 braun- gefärbte 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.

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, Cr_2O_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, regelmäßige 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 Phosphoreszenzen 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 Scharffener 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 grau-grün 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.

S.

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 grüngefärbte Flüssigkeiten, aus welchen man nur schwierig und unter besonderen Umständen wohl krystallisirte 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 Wasseratomen 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	$\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{K O}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$
Chromkaliaalaun	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{K O}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$
Chromnatronalaun	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{Na O}, \text{SO}_3 + 24 \text{ aq.}$
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 kleesaure 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 relucirt 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 Kaliumeisencyanür mit grüner und von Galläpfelaufguss mit brauner Farbe gefällt. Ueber das weitere Verhalten gegen Reagentien siehe: Bestimmung des Chroms.

s.

Chromroth s. Chromsaures Bleioxyd und chromsaures Quecksilberoxydul.

Chromsäure (*Acidum chromicum*), 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 Glaspulver 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 ließe sich leicht in Form von Fluorkieselgas entfernen, wenn man beim Abdampfen ein wenig zersetzten Quarz in den Tiegel bringt. Man erhält so die Chromsäure als einen schwarzen, nach dem Erkalten dunkelroth gefärbten amorphen Ueberzug. Wenn man aber den Platintiegel mit Wasser nur befeuchtet, und mit einem genässten 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 Thle. 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 lebhaft e 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 übergelende, 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° . 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 Lichtentwicklung, 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 (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.
s.

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.
$\text{CrO}_3, \text{N}_2\text{H}_8\text{O}$	978,77	66,60	33,40
CrO_3, BaO	1608,70	40,52	59,48
CrO_3, PbO	2046,31	31,85	68,15
$\text{CrO}_3, 2 \text{PbO}$	3440,81	18,94	81,06
CrO_3, KO	1241,73	52,49	47,51
$2 \text{CrO}_3, \text{KO}$	1893,55	68,85	31,15
CrO_3, MgO	910,17	71,61	28,39
CrO_3, NaO	1042,71	62,51	37,49
$2 \text{CrO}_3, \text{NaO}$	1694,53	76,93	23,07
CrO_3, ZnO	1155,04	56,43	43,57
CrO_3, AgO	2193,42	30,99	69,01
CrO_3, 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 $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehaltes.

Chromsaures Ammoniak, $\text{CrO}_3, \text{N}_2\text{H}_8\text{O}$. Das neutrale ist citronengelb, alkalisch reagirend, leicht löslich und beim Erhitzen der Lösung zersetzbar in Oxyd; das saure giebt orangefarbige Krystalle.

Chromsaurer Baryt, CrO_3, BaO , und Strontian, CrO_3, 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, CrO_3, 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 Cölner-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 chromsaurem Kali kocht, oder mit geschlämtem 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 abgegossen. 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, CrO_3, CeO , ist neutral unlöslich. Als saure Verbindung giebt es kleine rothe Krystalle.

Chromsaures Chromoxyd (Ueberchromoxyd, Berz. 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 schwefliger 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 zwischen dem Chromoxyd und der Chromsäure, der vermuthen lässt, dass noch eine Zwischenstufe der Oxydation des Chroms bestehen könne.

Chromsaurer Eisenoxyd ist in neutralem Zustande eine braune, unkrystallisirbare Flüssigkeit. Das basische Salz ist ein braunes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver.

Chromsaurer 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 chromsaurer Kali. War jedoch die Lauge vorher mit Salpetersäure oder mit roher Holzessigsäure übersättigt worden, so krystallisirt, neben den anderen Salzen, zweifach-chromsaurer Kali. Beide Salze werden durch wiederholte Krystallisation gereinigt.

1) Neutrales chromsaurer Kali, CrO_3, 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 chromsaurer 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° 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 chromsaurer Kali, $2 \text{CrO}_3, \text{KO}$. — Es wird beim Unbersättigen 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° 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 bössartiger, durchfressender Wunden und Geschwüre, welchen die Arbeiter der Fabriken, die dieses Salz darstellen, sehr ausgesetzt sind. Die Lösung des chromsaurer 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, CrO_3, CaO , ist leicht löslich und krystallisirt in gelbbraunen, glänzenden Schuppen.

Chromsaurer Kobaltoxyd, $\text{CrO}_3, \text{Co O}$, 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, CrO_3, 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. Dicker Krystalle erscheinen orangegelb. 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 weiß 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° etwa schiefsen Krystalle an von der Form und dem Wassergehalte des Glaubersalzes.

Chromsaurer Nickeloxyd. Rothes, zerfließliches Salz, das beim Eintrocknen Spuren federähnlicher Krystalle giebt.

Chromsaurer Quecksilberoxyd, CrO_3, 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 (CrO_3, 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 CO_3 , 57,32 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, Cr_2N_3 . Bei der Behandlung des chromsauren Chromchlorids mit Ammoniak, und namentlich durch Zersetzung des Chromchlorürs durch Ammoniakgas in der Hitze, hatte J. L. ein chokoladebraunes oder schwarzes Pulver erhalten, das für metallisches Chrom in feinzerteiltem 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. $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 5(\text{NH}_3) = \text{Cr}_2\text{N}_3 + 6(\text{ClH}) + 9\text{H}$.

Der Chromstickstoff liefert, mit Kupferoxyd vermischt und in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, Stickstoffgas, dem etwas Stickstoffoxyd beigemischt ist. In einem Strome von Sauerstoff erhitzt 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*), Cr_2S_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 weifsglühendes 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 ($2\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{As}_2\text{S}_3$) braungelb; 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-Sulfowolframat ($\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{WS}_3$) 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-Sulphydrat 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 — Verhalt. 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.

Chryophor, richtiger **Kryophor** (von *κρύος*, Frost, Eis, und *φέρω*, tragen), **Frostträger**, ein von Wollaston angegebenes Instrument^{*)}, 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 Marceet 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 vollkommner 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 aloëtin-säures oder aloëresin-säures 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

^{*)} 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.*) Wl.

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. Wl.

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 blauröthlich, 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. Sl.

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 $\frac{4}{5}$ 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° 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 salpetrighsaures 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 salpetrighsaures Chrysenas genannt.

Doppelt salpetrighsaures 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. = 3,7 und dessen Härte größer

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 Chrysamminsäure, zuletzt in Chrysolepinsäure übergeht.

Erwärmt man 1 Thl. *Aloë soccotrina* 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 kohlen saurem Kali gekocht, und die von dem sich allenfalls absetzenden chrysamminsauren Kali abfiltrirte, blutrothe oder braunrothe Flüssigkeit mit Chlorbarium versetzt. Es fällt aloëresinsaures 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 Chrysamminsäure 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 unkrystallisirt 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.

Chrysolepinsaure Salze. — Im Allgemeinen haben die chrysolepinsauren Salze grofse Aehnlichkeit mit den pikrinsalpetersauren; 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.

Chrysolepinsaures Kali. Formel: $C_{12}H_4N_6O_{13} + KO$. — Es ist viel leichter löslich, als das pikrinsalpetersaure 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 Natronsalt ist dem Kalisalt ähnlich. — Das Ammoniaksalt krystallisirt in kleinen dunkelbraunen Nadeln, das Barytsalt in kurzen dunkelgelben Prismen, das Silbersalt 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 Natronsalt 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 Bleioxydsalt mit essigsauerm Bleioxyd ab, die nach der Analyse von Schunck durch die Formel $2(C_{12}H_4N_6O_{13}), PbO + C_4H_6O_3, PbO$, 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 Bleioxydsalt 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 Ferrrocyanwasserstoffsäure Ferruretted chyazic acid. Er bildete diesen Namen aus den Anfangsbuchstaben der Bestandtheile dieser Säure C, Hy, Az (Azote). S. Ferrrocyanwasserstoffsäure. 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 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 Fetttröpfchen 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

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

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 allmäligen 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. VI.

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 Wittsein bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge. — E. Simon erhielt durch Destillation von 100 Pfd. Wurzeln des Wasserschieflings 6 Unzen eines ätherischen Oels, welches keine giftigen Eigenschaften besaß. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

WZ.

Cimolite 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 krystallisirt 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-