

F.

Faeces s. Excremente. Bd. II. S. 1084.

Faecula, Satzmehl, zum Theil gleich bedeutend mit Stärke (s. Amidon). Man gewann früher für den pharmaceutischen Gebrauch aus vielen Wurzeln das darin enthaltene Stärkemehl; in der Regel blieben demselben andere in den Wurzeln enthaltene, in Wasser schwer lösliche theils bittere, theils scharfe Stoffe anhängen und veränderten daher die Wirksamkeit dieser Faecula genannten Präparate, je nach der Pflanzengattung, aus der sie bereitet worden.

V.

Fällung, Fällungsmittel. Fällungsmittel nennt man ein jedes Agens, welches durch Aenderung der chemischen Verwandtschaft, oder in Folge von Adhäsion (Flächenanziehung) aufgelöste Stoffe aus ihren liquiden Verbindungen in fester oder flüssiger Form abscheidet. Der ausgeschiedene Körper heist Niederschlag, Präcipitat, gleichviel ob er sich zu Boden setzt, oder specifisch leichter ist, als die Flüssigkeit, worin er entsteht.

Bekannte Fällungsmittel für Kalk und Baryt sind Auflösungen schwefelsaurer oder kohlenaurer Salze, für Silber Salzsäure etc. Je nachdem die Barytlösung zu der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, oder diese zu jener hinzugefügt wird, heist bald das eine, bald das andere, Fällungsmittel und zwar stets diejenige Flüssigkeit, welche in die andere eingetragen wird. In der Regel ist es für das Resultat der Fällung bedeutungslos, ob man die Flüssigkeit *A* in die Flüssigkeit *B*, oder *B* in *A* einträgt, in einzelnen Fällen bilden sich jedoch verschiedene Producte. So entsteht durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Ferrocyankalium ein Niederschlag von Ferrocyankupfer; wenn man aber umgekehrt die Kupferlösung tropfenweise unter Umrühren in das Ferrocyankalium gießt, so ist der braunrothe Niederschlag ein Doppelsalz von Ferrocyankalium mit Ferrocyankupfer.

Welchen Einfluss viele andere Umstände auf die Beschaffenheit der Niederschläge haben, wie sehr z. B. die Farbennüance des Chromgelbs von der Temperatur des Fällungsmittels wie der zu fällenden Flüssigkeit und davon abhängig ist, ob sie mehr oder weniger sauer sind u. s. w., ist in der Färberei wohl bekannt.

Die Wirkungsweise der Fällungsmittel kann eine sehr mannichfaltige seyn.

Niederschläge können, wie in dem obigen Falle, durch doppelte Zersetzung oder durch directe Verbindung des Fällungsmittels mit der zu fallenden Substanz, ferner durch Entziehung des Lösungsmittels, durch galvanische Action u. a. m. hervorgebracht werden. Bekannte Beispiele der Art liefern die Fällungen von Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff, von Kalk durch Kohlensäure, die Ausscheidung von Eisenoxydhydrat aus seinen sauren Lösungen durch kohlen-sauren Baryt, die Präcipitation von basischem Antimonchlorid oder von Camphor aus dessen weingeistiger Lösung durch Wasser, die Fällung der Kieselerde aus einer gesättigten alkalischen Lösung durch Säuren, der Niederschlag von metallischem Kupfer auf Eisen, oder die Abscheidung von regulinischem Blei, wenn man Schwefelblei mit Eisen zusammenschmilzt u. s. w.

Häufig entstehen Niederschläge durch bloße Störung oder Aenderung der chemischen Verwandtschaft, ohne dass eine fallende Substanz hinzukommt, z. B. durch Wärme, wenn essigsäures Eisenoxyd zum Kochen erhitzt wird. In diesem Falle kann die Wärme als Fällungsmittel betrachtet werden.

Eine andere Art der Präcipitation, welcher große Gebirgsmassen ihre Entstehung verdanken, die Ablagerung des Kalktuffs, wird durch Verdunstung der Kohlensäure bewirkt, welche den kohlen-sauren Kalk im Wasser gelöst hält.

In der Geologie nennt man auch die sich aus dem Wasser absetzenden Thon- und Sandlager Niederschläge, welche ursprünglich nicht aufgelöst, sondern darin nur aufgeschlämmt waren.

Fällungsmittel eigenthümlicher Art bilden poröse Körper, namentlich Thierkohle, insofern sie durch Flächenanziehung wirken. Bekannte hieher gehörige Erscheinungen sind das Entfärben des rothen Weins, das Entfuseln (s. d. Art.) des Spiritus, die Reinigung des Rohzuckers etc. Vrgl. den Art. Kohle.

Je nach dem Ansehen und der äußeren Beschaffenheit der Niederschläge unterscheidet man pulverige (kohlen-saurer Kalk, kohlen-saures Bleioxyd), krystallinische (oxalsaurer Kalk, Weinstein), flockige (Eisenoxydhydrat), käsige (Chlorsilber) und gelatinöse Niederschläge (Kieselsäurehydrat). Sehr schwache Niederschläge, die sich erst nach langer Zeit zu Boden setzen, bewirken eine Trübung.

Manche Niederschläge, namentlich die krystallinischen, besitzen die Eigenthümlichkeit, beim Zusammenmischen der betreffenden Flüssigkeiten nicht sogleich zu erscheinen, besonders wenn diese verdünnt sind. Ihre Abscheidung lässt sich aber, wie vom zweifach-weinsäuren Kali u. s. w. bekannt ist, durch Schütteln und starke Bewegung der Flüssigkeit beschleunigen. Andere Körper wie Chlorsilber, wenn es aus verdünnten Lösungen präcipitirt wird, und schwefelsaurer Baryt pflegen sich in einem so fein vertheilten Zustande niederzuschlagen, dass, wenn man sie unmittelbar filtrirt, die Flüssigkeit milchig durch's Filter geht. Diesem Uebelstande kann auf die eine oder andere Weise leicht vorgebeugt werden. Gewöhnlich genügt es, die trübe Flüssigkeit, besonders an einem warmen Orte eine Zeit lang ruhig stehen zu lassen. Beim Chlorsilber bedarf es nur einer starken Bewegung mit einem Glasstabe, damit die kleinen Partikel zu einem käsigen Niederschlage sich vereinigen. Andere Körper wollen heiß, schwefelsaurer Baryt außerdem aus einer salzsäurereichen Auflösung gefällt seyn.

Ueber die ungleiche Form der Niederschläge sind von Harting¹⁾ Beobachtungen gemacht, deren Resultate wir im Folgenden kurz zusammenfassen. Es giebt nach ihm vier Hauptformen, welche als die Elementarformen der mikroskopischen unorganischen festen Theilchen zu betrachten sind, nämlich die krystallinische, moleculäre, durchscheinend häutige und gelatinöse Form. Alle übrigen Formen lassen sich aus jenen herleiten, und entstehen theils durch Vermischung der primären Formen, theils (bei starker Concentration der sich präcipitirenden Flüssigkeiten) durch Aufeinanderhäufung der kleinsten Theilchen.

Die krystallinische Form, welche beim schwefelsauren Kalk, phosphorsauren Bleioxyd vorkommt, ist die seltenere. Erhöhung der Temperatur befördert immer die Neigung, krystallinische Niederschläge zu bilden, und die Krystalle in denselben werden um so größer, je concentrirter die Lösungen sind.

Bei der moleculären Form, welche durch Eisenvitriol präcipitirtes Gold oder Quecksilberoxyd, aus Sublimat durch Aetzkali gefällt, annehmen, ist schwer zu entscheiden, welche Gestalt die kleinsten Partikel besitzen. Mitunter scheinen sie kugelförmig zu seyn. Man nimmt in der Regel kleine rundliche Theile wahr, deren Durchmesser selten mehr als $\frac{1}{1000}$ Millimeter beträgt. Sie besitzen große Neigung, sich zu Flocken zu vereinigen, oder Lamellen zu bilden.

Die durchscheinend häutige Form zeigt sich beim Eisenoxydulhydrat, welches aus Eisenvitriollösung durch Kali niedergeschlagen wird, ferner bei dem Berlinerblau, dem Ferrocyanquecksilber und kohlen-sauren Kalke, aus concentrirter Chlorcalciumlösung durch kohlen-saures Kali gefällt. Die häutigen Niederschläge sind unmittelbar nach ihrer Bildung vollkommen durchscheinend, aber bald fangen sie an sich zu verändern, werden trübe und es bilden sich durch Vereinigung sehr kleiner, wenig zusammenhängender Theile, Molecüle, wobei das Häutchen selbst merklich dünner und lockerer wird. Solche Niederschläge bildet durch Kali gefälltes Eisenoxydhydrat oder mit Ammoniak präcipitirtes Zinkoxydhydrat. Harting nennt diese Form die häutig moleculäre Form.

Die gelatinöse Form, welche bei der Thonerde und der aus Kieselfluorwasserstoffsäure sich abscheidenden Kieselerde beobachtet wird, steht der häutigen sehr nahe; aber es lässt sich in diesen durchsichtigen Niederschlägen keine Bildung von Molecülen wahrnehmen, sie erleiden überhaupt keine Veränderung.

Wie die häutig moleculären Niederschläge, so ist auch die flockige und lamelläre Form eine secundäre. Sie entsteht durch Vereinigung der Molecüle in einem moleculären Niederschlage oder beim Uebergange der häutigen Form in die moleculare.

Tertiärer Bildung endlich ist die granulöse Form der Niederschläge. Die Granulirung findet gewöhnlich im Inneren der Flocken Statt und entsteht durch Vereinigung von mehreren Molecülen. Die Körner sind kugelförmig, ellipsoidisch oder auch unregelmäßig, mitunter haben sie einen Kern²⁾.

H. K.

¹⁾ Bulletin des sc. phys. et nat. en Neerlande, 1840 p. 287, Berzelius, Jahresbericht, XXII., S. 33.

²⁾ Andere Untersuchungen über diesen Gegenstand von Link und Marchaud finden sich in Poggd. Ann. der Phys. Bd. XXXXVI. S. 298. und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXIII. S. 460.

Färberei (Färbekunst). Die Färberei beschäftigt sich damit, Farben auf Faserstoffe, hauptsächlich auf Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen und auf die daraus gewebten Zeuge zu befestigen. Diese Kunst beruht auf chemischen Gesetzen, welche jedoch keineswegs überall in's Klare gebracht sind. Ohne hier in das Nähere des technischen Verfahrens einzutreten, wollen wir die allgemeinen chemischen Grundsätze, auf welchen dasselbe beruht, entwickeln und dann den zur Darstellung der Farben zu befolgenden Gang im Allgemeinen darlegen.

I. Allgemeine chemische Grundsätze der Färberei.

Die Färberei unterscheidet sich durch die Art, wie sie die Farben aufträgt, wesentlich vom Anstreichen und Malen, wenn schon in beiden Arbeiten viele gleiche Farbstoffe angewandt werden. Beim Anstreichen mit Malerfarben wird die Oberfläche eines Körpers mit dem schon fertig gebildeten Pigmente überzogen und diese Farbe haftet nur durch Adhäsion. In der Färberei dagegen muss das Pigment erst auf und in der zu färbenden Faser diejenige Eigenschaft erhalten, durch welche es zu seinem Zwecke geeignet wird; es muss nämlich im aufgelösten Zustande applicirt und erst auf und in der Faser in unlöslichen Zustand übergeführt werden und muss in diesem Zustande Affinität zur thierischen und vegetabilischen Faser haben.

Dieses ist der Grundbegriff der ganzen Operation. Hiermit ist zugleich die Reihe der möglicher Weise hier anwendbaren natürlichen Farbstoffe umschrieben.

Die Farbstoffe sind theils mineralischen, theils vegetabilischen, theils animalischen Ursprungs.

Die zahlreichen Pigmente unorganischen Ursprungs, fast durchgehends ausgezeichnet durch den Glanz, die Tiefe und die Dauerhaftigkeit ihrer Farben, sind wichtiger für die Malerei als für die Färberei, denn nur wenige besitzen diejenigen Eigenschaften, welche sie in der Färberei anwendbar machen, d. h. Affinität zur Faser und Auflöslichkeit in hier geeigneten Mitteln. Von animalischen Farbstoffen war früher der Purpursaft mehrerer Schnecken, besonders der *Purpura patula*, im Gebrauch, später der Kermes, *Coccus ilicis*, und der polnische Kermes, *Porphyrophora polonica*, jetzt fast allein noch die ächte Cochenille, *Coccus cacti*, und die Secretion der Gummischildlaus, *Coccus lacca*. Bei weitem die wichtigsten für die Färberei sind die vegetabilischen Farbstoffe. Ihre Zahl ist sehr groß. Sie kommen in allen Theilen der Pflanzen vor, in Wurzeln, Bast, Rinden, Holz, Stengeln, Blättern, Blüten u. s. w. Sie sind von Natur theils roth, theils blau, theils grün, in großer Menge gelb, andere falb und braun, selten dunkel bis zum Schwarzen. In ihren chemischen Beschaffenheiten weichen sie sehr von einander ab, sie bilden keine eigene Gattung von bestimmtem Charakter, wie z. B. die Fette, die Zuckerarten u. a. Gemeinsam ist ihnen nur, dass sie eben den färbenden Stoff des Theils der Pflanze ausmachen, worin sie vorkommen. Die meisten sind im Wasser löslich, andere, den Harzen ähnlich, nur in Weingeist. Die meisten sind stickstofffrei, andere stickstoffhaltig; einige sind sehr reich an Kohlenstoff, andere enthalten kaum mehr als die Holzfaser. Wenige lassen sich unzersetzt sublimiren, wie das Indigoblau, das Krapproth. Einige verhalten sich gegen Basen als Säuren, andere sind unstreitig indifferent (Carthamin, Alkannaroth), ohne doch deshalb der Affinität

zur Faser zu entbehren. Viele sind in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es ist längst bekannt, dass viele Pflanzen zu gleicher Zeit verschiedene Pigmente enthalten; ebenso, dass organische Farbstoffe unter den atmosphärischen Einflüssen sich in ihrer Färbung auffallend verändern und aus einem lichter gefärbten Zustande in einen dunkler gefärbten übergehen. Durch die Untersuchungen Chevreul's über Morin und Morein und die auf gleichem Wege über viele andere Farbstoffe ausgebreiteten Arbeiten neuerer Chemiker sind die verschiedenen Pigmente in derselben Pflanze als Modificationen desselben Stoffes, als Producte der Entwicklung und Selbstzersetzung, erkannt worden. Es geschieht diese Entwicklung zunächst in der lebenden Pflanze, welche deshalb ihr Pigment auf verschiedenen Entwicklungsstufen enthalten kann. Die Wurzel der jungen Krapppflanze ist noch arm an Krapproth und Krapppurpur, die sich erst in der zwei- und dreijährigen Pflanze anhäufen. In den Nerineen und Indigoferen geht das Indigoweiss in den Blättern schon zum Theil in Indigoblau über, und färbt diese blaugrün. Diese Veränderung geht aber fort auch nach dem Absterben der Pflanze; sie zeigt sich in dem geschnittenen Holze (die gelbrothe Farbe eines frisch angehauenen Blauholzschentes geht an der Luft in Roth, Purpur, zuletzt in Schwarzbraun über), in der gemahlten Wurzel (das anfangs gelbliche Krapppulver wird durch mehrjähriges Liegen röther, d. h. reicher an Krapproth und Krapppurpur, weiter hinaus verschlechtert es sich durch Ueberhandnahme des Krappbrauns auf Kosten jener). Diese Selbstzersetzung der Pigmente tritt besonders hervor in ihren Auflösungen, zumal beim Kochen derselben; sie wird befördert durch die Gegenwart stickstoffhaltiger Körper (im Krapppulver z. B. und in der Alkannawurzel) und durch Alkalien, besonders durch Ammoniak. Aus diesem an einer Reihe von Farbstoffen erwiesenen Verhalten hat Preifser¹⁾ den Schluss gezogen, dass alle organische Farbstoffe Modificationen und zwar Oxydationsstufen ursprünglich farblos er Verbindungen seyen, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Bleiverbindungen dieser Pigmente wirklich dargestellt zu haben angiebt. Dass hiermit auf einfache und schöne Weise der chemische Charakter aller Farbstoffe unter einen theoretischen Gesichtspunkt zusammengefasst ist, mag Ursache des allgemeinen Beifalls seyn, der dieser Ansicht gezollt wurde. Sie ist in mehrere Compendien übergegangen (Dumas); aber leider hat die Wiederholung der Versuche die Angaben, auf welche Preifser seine Theorie stützte, nicht bestätigt²⁾. Es lassen sich auf dem von ihm angegebenen Wege die Farbstoffe nicht rein und wenn auch einzelne in farblosen Modificationen, doch nicht alle und nicht in fester Gestalt darstellen; auch kann die fortgehende Veränderung der Farbstoffe, ihre Entwicklung in der Pflanze und ihre Selbstentmischung im zubereiteten und aufgelösten Zustande, nicht für alle gleichmäfsig als Oxydation gefasst werden, vielmehr wird die Bildung der Extractabsätze, der Uebergang des Indigoweiss in Blau durch Wasserstoffabgabe, des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure, des Gerbstoffs in Gallussäure und

¹⁾ Journ. de pharm. et de chim. 3te série V.

²⁾ Siehe Arppe über die Cochenille. — Ann. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig LV. S. 101. und Warren de la Rue über den gleichen Farbstoff. Ebenda selbst LXIV. S. I. — Schlieper über den Saflor. LVIII. S. 357. — Bolley über Preifser's Versuche LXII. S. 129.

Kohlensäure u. s. w. Analogien bieten zur Erklärung dieser Veränderungen, welche zusammen die verschiedenen Acte im Verwesungsprocess der Farbstoffe ausmachen. Für den Färber aber ist die Kenntniss dieser Thatsachen vom grössten Belange. Denn seine Kunst besteht eben darin, dieser chemischen Veränderungen in der Constitution und somit auch in der Nüance der Farbstoffe Meister zu werden. Je nachdem er es braucht, wird er sie bald befördern, entweder um in den Farbmaterien eine intensivere Farbe sich entwickeln zu lassen (Netzen des gemahlten Campecheholzes, Gähren der Rothholzbrühen) oder um die auf dem Zeug schon applicirte Farbe weiter abzudunkeln (Blau aus der Indigoküpe, Bräunung der Catechufarben durch Chromsäure), bald wird er sie hemmen und das Pigment mit der Faser so verbinden, dass keine weitere Selbstentmischung mehr stattfindet (türkischrothgefärbte Baumwolle darf nicht an der Luft braun werden, wie das Krapppulver, aus dem sie gefärbt worden ist). Er erreicht dieses einerseits durch Entfernung der disponirenden Ursachen, andererseits durch Anwendung der Beizen, d. h. durch Verbindung des Farbstoffes mit Salzbasen und mit der Faser. Denn die unbeständigsten Pigmente (z. B. das Gelb des Saffors), welche in ihrem einfachen Lösungsmittel, Wasser oder Weingeist, so rasch sich zersetzen, dass eine Analyse derselben fast unmöglich wird, widerstehen den zersetzenden Einflüssen der Luft, wenn sie z. B. an Thonerde oder Bleioxyd gebunden sind. Da aber wiederum andere Basen die weitere Zersetzung auch des auf dem Zeuge fixirten Farbstoffes befördern (z. B. Kupfersalze für's Blauholzpigment), so ist einleuchtend, dass die nähere Erforschung aller dieser Wechselbezüge für die Färberei von grosser Wichtigkeit ist. Die Wissenschaft hat also der Technik noch Vieles vorzuarbeiten, und die Kunst wird ihre Vollkommenheit und Sicherheit nicht erreichen, bis die chemische Analyse die Natur der Farbstoffe auf jeder Entwicklungsstufe kennen gelehrt hat, im reinen Zustande sowohl wie in den Verbindungen mit den als Beizen anwendbaren Salzbasen.

Zur Verwendung in der Färberei können auch unter den vegetabilischen Pigmenten diejenigen nicht mitzählen, welche in den hier anwendbaren Auflösungsmitteln nicht löslich sind, also nicht das Blattgrün, nicht die schwarze Farbe des Ebenholzes und vieler Kryptogamen. Denn für den Gebrauch der Färberei geschieht die Auflösung der Pigmente aus den natürlichen Farbmaterien im Wasser, ausnahmsweise bei wenigen in verdünnten Säuren oder Alkalien oder in Weingeist. Sie wird durch Infusion, durch die hydraulische Extractionspresse, durch Abkochen, oft mittelst eingeleiteten Dampfes, bereitet. Die fabrikmässige Darstellung dieser Auszüge in trockener, teigförmiger und flüssiger Gestalt beschäftigt in neuerer Zeit grosse Etablissements, da diese concentrirten Extracte in der Wollen- und Seidendruckerei vorzugsweise angewandt werden.

Dieser Auszug (Farbbrühe) enthält das Pigment in Verbindung mit seinem Auflösungsmittel und daneben noch alle anderen in diesem Medium auflösbaren Stoffe des Farbmateriens, also Gummi, Extractivstoffe u. s. w. Die chemische Verbindung des Pigments mit dem Auflösungsmittel ist schwach und wird durch alle Körper, welche eine stärkere Anziehung zu demselben haben, leicht wieder aufgehoben. Wie die Kohle rothen Wein und Blauholzabsud entfärbt und das Pigment unverändert in sich aufnimmt, so hat auch die vegetabilische,

mehr aber noch die animalische Faser Neigung, sich unmittelbar mit den Pigmenten zu verbinden. Doch ist eine solche durch Digestion der Faser in der Auflösung des Pigments entstehende Färbung so lose, dass sie durch wiederholte Behandlung mit dem gleichen Auflösungsmittel, besonders warm, wieder aufgehoben, also die Farbe des Blaulozes, des schwefelsauren Indigo's, des in Oxalsäure gelösten Berlinerblau's durch Waschen mit warmem Wasser, die Farbe der Alkannawurzel durch Behandlung mit Weingeist von der Faser wieder weggenommen werden kann. Dann erst heißt der Stoff wirklich gefärbt, wenn das in der Farbbrühe aufgelösete Pigment während seiner Verbindung mit dem Stoff eine solche Veränderung erleidet, dass es in seinem vorigen Auflösungsmittel unauflöslich wird. Die erzeugte Farbe heißt um so mehr eine ächte, je mehr die Verbindung dieses veränderten Pigments mit der Faser auch noch anderweitigen Auflösungsmitteln, insbesondere den sauren und alkalischen, und den Einflüssen von Licht und Luft widersteht. Ganz ächt ist freilich keine Farbe. Alle vegetabilischen Pigmente weichen der Einwirkung des Chlors, Mineralfarben den Säuren oder Alkalien, das solide Indigoblau verschwindet, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Ueberhaupt lässt sich eine bestimmte Grenzlinie zwischen falschen, halb ächten und ganz ächten Farben nicht ziehen.

Die zum Färben nöthige Unauflöslichkeit des Pigments wird auf der Faser hervorgebracht

1) Durch Hinwegnahme des Auflösungsmittels. Hierunter ist aber nicht die bloße Abdunstung des Wassers verstanden, wenn das zurückbleibende Pigment sich durch erneuerte Behandlung mit Wasser wieder lösen lässt; sondern nur die Hinwegnahme des Auflösungsmittels solcher Farbstoffe, welche nicht in Wasser, sondern nur in Säuren oder Alkalien löslich sind. Dieser einfache Weg findet also nur beschränkte Anwendung. So fixiren sich Farbstoffe, welche in Ammoniak löslich sind und in Wasser unlöslich, durch bloße Verdunstung des Ammoniaks. Kupferoxydammoniak aufgedruckt giebt eine schöne hellblaue Farbe, wenn durch Verflüchtigung des Ammoniaks während des Trocknens Kupferoxydhydrat oder drittelschwefelsaures Kupferoxyd auf der Faser zurückbleibt. Auf gleiche Weise wird ein schönes Dunkelbraun durch Aufdruck der löslichen Verbindung von Kupferammoniak mit Catechupigment und Verdampfen des Ammoniaks erzeugt. Auch das Färben mit dem rothen Pigment des Saffors, *Carthamus tinctorius*, geschieht einfach durch Wegnahme des Auflösungsmittels. Ist aus dem Saffor durch Waschen mit reinem oder besser mit angesäuertem Wasser das gelbe Pigment weggeschwemmt, dann durch Alkalien das rothe aufgelöst worden, so wird durch Zusatz von Säuren das alkalische Auflösungsmittel neutralisirt und das ausgeschiedene Pigment verbindet sich, wenn es im Moment der Fällung Baumwolle oder Seide vorfindet, mit dieser. Aehnlich ist ferner der Vorgang bei Fixirung der Metalloxyde, wenn ihr Auflösungsmittel, die Säure, durch ein Alkali weggenommen wird; jedoch kann hier die Färbung nicht, wie beim Safforroosa, so geschehen, dass das Alkali unmittelbar in die Salzlösung geschüttet wird, in welcher sich zugleich das zu färbende Zeug befindet. Der Niederschlag der Metalloxyde ist zu schwer und massenhaft, als dass er in die feinen Zwischenräume der Faser eindringen könnte; die Cohäsion seiner Theile würde die geringe Affinität der Faser zum

Oxyde überwiegen. Hier muss also der zu färbende Stoff zuerst von der Metalllösung durchtränkt und dann in ein anderes alkalisches Bad gebracht werden. So Mineralblau aus Kupfervitriol und Kalkbädern, Nanking aus Eisenoxydösungen und Pottasche oder Sodabädern.

2) Ein zweites Mittel zur Ueberführung des gelösten Pigments in einen unlöslichen Zustand und Fixirung desselben auf der Faser ist die unter dem Einflusse der Luft stattfindende Veränderung des Pigments, die man kurz die *Oxydation* desselben nennen kann. Wird das Zeug mit der Auflösung eines Metallsalzes getränkt, dessen Base in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen im Stande ist, so wird sich durch die bloße Oxydation an der Luft auf der Faser ein unlösliches basisches Oxydsalz bilden. Durch Vereinigung dieses zweiten mit obigem ersten Wege werden die soliden Rost- und Bisterfarben erzeugt. Das Auflösungsmittel des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls wird durch Alkalien weggenommen und der Oxydulniederschlag auf dem Zeug mittelst der Luft oder durch Mitwirkung von Chlor oder doppelt-chromsaurem Kali in Oxydhydrat übergeführt.

Hierher gehören ferner sehr viele vegetabilische Farbstoffe, in denen Gerbsäure einen Hauptbestandtheil ausmacht. Hat eine wässerige oder alkalische Lösung derselben den Stoff durchdrungen, so verändert sich das Pigment an der Luft, wird dunkelbraun und im Wasser unlöslich, so dass es jetzt von der Faser nicht mehr ganz durch Auswaschen entfernt werden kann. Da jedoch diese Oxydation, wenn sie nur durch den Sauerstoff der Luft geschehen soll, langsam und nicht an allen Stellen gleichmäfsig vor sich geht, so muss zur Darstellung satter und equaler Farben auf diesem Wege noch zu kräftiger einwirkenden Oxydationsmitteln gegriffen werden. Vor allen leistet hierzu das doppelt-chromsaure Kali treffliche Dienste. Durch seine Einwirkung auf die gerbsäurehaltigen Pigmente werden diese höher oxydirt, dunkler gefärbt, unlöslich, während es selbst in Chromoxyd zersetzt wird. So lassen sich auf sehr einfachem Wege mannichfache Farbeniederschläge auf dem Zeuge fixiren, welche aufser dem veränderten Pflanzenpigmente zugleich noch Chromoxyd und, wenn Chromsäure im Ueberschuss angewandt wurde, auch noch braunes chromsaurer Chromoxyd enthalten und welche den Vorzug großer Aechtheit haben und den, dass sie sehr egal ausfallen. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen Farbstoff und doppelt-chromsaurem Kali geht besonders rasch und kräftig bei Erlenrinde und Catechu, weshalb jetzt auch allgemein dieser Weg zur Darstellung mehrerer brauner Nüancen eingeschlagen wird. Bei Farbstoffen, wo der Gerbstoff nicht wie bei Catechu, Erlenrinde u. s. w. der Haupttheil des Färbenden, sondern nur gleichsam das Begleitende ist, z. B. Quercitron, besonders aber bei den flüchtigen Pigmenten der Rothhölzer, ist die Färbung mittelst Oxydation durch Chromsäure nicht anwendbar, theils weil die dadurch hervorgebrachten Nüancen trüb und unschön sind, theils weil sie gern mager ausfallen; denn es ist schwer, das richtige Verhältniss zwischen dem Pigmente und dem doppelt-chromsauren Kali zu treffen; ein Ueberschuss des letzteren wirkt gänzlich zerstörend auf die Farbe. Bis jetzt hat, aufser dem oben angeführten Braun, nur das Schwarz aus Blauholz und chromsaurem Kali Anwendung im Großen gefunden.

Eine analoge Erscheinung mit der Fixirung der Pigmente durch Oxydation findet Statt beim Färben in der Indigoküpe. Das aus dem

Indigoblau durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff, in der warmen Küpe mittelst Gährung, in der kalten Küpe mittelst des Eisenvitriols, dargestellte und in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Indigoweiss hat eine grosse Verwandtschaft zur animalischen wie zur vegetabilischen Faser und verbindet sich mit ihr in einer Menge, die mit der Stärke der Küpe und mit der Zeit, welche das Zeug in der Küpe zubringt, in geradem Verhältniss steht. Diese Verbindung wird aber erst dadurch fest, dass das aus der Küpe gelb herauskommende Zeug der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so dass das Indigoweiss auf und in der Faser vergrünt, d. h. durch Abgabe des Wasserstoffäquivalents und Wasserbildung in Indigoblau übergeht, welches jetzt durch das frühere Auflösungsmittel nicht mehr weggewaschen wird.

3) Wird das mit einer Salzlösung getränkte Zeug in eine andere Salzlösung gebracht, oder eine solche aufgedruckt, durch deren doppelte Zersetzung eine unlösliche Verbindung entsteht, so kann diese hiermit auf dem Faden fixirt werden. Auf diesem Wege wird das lebhafteste Blau auf Wolle, Seide und Baumwolle erzeugt durch die Einwirkung des mit einer Säure versetzten eisenblausauren Kalis auf das mit Eisenoxyd getränkte Zeug. So das glänzendste Gelb auf Baumwolle durch Zersetzung von essigsauerm oder salpetersauerm Blei durch doppelt-chromsaures Kali. Auf gleiche Weise hat man längere Zeit das sogenannte Scheel'sche Grün auf Baumwolle fixirt durch wechselnde Behandlung mit Kupfervitriol oder besser noch Kupferammoniak und arsenigsauerm Kali. Auch ein brauchbares Braun lässt sich durch doppelte Zersetzung aus eisenblausauerm Kali oder chromsaurem Kali und Kupferoxydammoniak darstellen.

4) Das letzte und das hauptsächlichste Mittel, durch welches die Ueberführung des Pigments aus dem aufgelösten Zustande in einen unauflöslichen und seine Fixirung auf der Faser bewirkt wird, ist das Beizen. Die animalische und die vegetabilische Faser übt Anziehung zu gewissen Salzen, besonders einigen basischen so, dass sie das neutrale Salz zu scheiden und einen Theil desselben als basisches Salz mit sich zu verbinden vermag. Ferner bewirken viele organische Farbstoffe in Salzlösungen Niederschläge durch Bildung eines sauren löslichen und eines basischen unlöslichen oder schwerlöslichen Doppelsalzes, worin der Farbstoff mit eintritt, in jenem die Rolle der Basis, in diesem die einer Säure übernehmend. Durch diese dreifache gegenseitige Einwirkung des Pigments, des Salzes und der Faser erhält der Färber, was er sucht, nämlich die Verbindung der Faser mit dem Farbstoffe, in Form eines unlöslichen oder schwerlöslichen und zugleich durch die atmosphärischen Einflüsse weniger veränderlichen Doppelsalzes der pigment-sauren Basis und des Salzes. Das Nähere dieses Processes und der dabei concurrirenden Umstände ist in unserem früheren Artikel »Beizen« entwickelt worden, auf welchen wir verweisen. Hier fügen wir nur noch bei, dass die meisten Farbstoffe organischen Ursprungs nur mittelst der Beizen zum Färben anwendbar werden. Selbst viele derjenigen, welche durch Oxydation unlöslich werden, liefern eine gehörig fette und genährte Farbe nur durch Mit Anwendung geeigneter Beizmittel. So werden z. B. für die verschiedenen Nüancen, welche Eichenlohe, Sumach und Catechu mit Chromsäure geben, überdem noch oft Alaun, besonders Kupfervitriol, und für dunkle Nüancen auch Eisensalze mitangewandt.

Dies sind die vier chemischen Prozesse, auf welchen das Färben, d. h. das Ueberführen eines aufgelösten Pigments in unlöslichen Zustand in und auf der Faser beruht. Die zwei ersten dieser Prozesse finden Statt sowohl bei Pigmenten organischen als unorganischen Ursprungs, der dritte hat seine Anwendung nur bei Mineralfarben, der vierte nur bei organischen Pigmenten.

Bankroft theilte alle Farbstoffe nach ihrem Verhalten, ich mögte sagen, nach ihrem Verwandtschaftsgrade zur Faser in substantive und adjective. Jene sollten durch eigene Verwandtschaft zum Zeug ohne weitere Zwischenmittel färben; bei den adjectiven sollte nur durch Beihülfe anderer Substanzen die Färbung erfolgen. Zu den substantiven rechnete er alle mineralischen Farbstoffe und von vegetabilischen hauptsächlich den Indigo, die Curcuma, den Orleans, Saffor; adjective waren ihm die übrigen animalischen und vegetabilischen Ursprungs. Diese Unterscheidung ist, wie so vieles Andere, aus dem Werke des verdienstvollen Bankroft's nachgeschrieben und bis jetzt in allen, das Theoretische der Färberei behandelnden Schriften beibehalten worden, obschon sie, wie obige Darlegung zeigt, weder theoretisch begründet, noch praktisch von einigem Werthe ist. Alle Pigmente, wenn schon verschieden in ihrer Affinität zur Faser, bedürfen irgend eines Mittels, durch welches sie aus dem gelösten Zustande zur Unauflöslichkeit übergeführt, also zum Färben anwendbar gemacht werden, sey dieses Mittel auch nur die Verdunstung ihres Lösungsmittels oder die Oxydation an der Luft.

Wir sind in dem Bisherigen von dem Grundsatz ausgegangen, dass in der Vereinigung des Pigments mit der vegetabilischen oder animalischen Faser nicht blofs Adhäsion und Haarröhrchenanziehung, wie bei der Entfärbung der Farblösungen durch Kohle, wirksam sey, sondern dass auch chemische Verwandtschaften in's Spiel treten. Viele Thatsachen sprechen hierfür. Nicht nur Wolle und Seide, sondern auch Baumwolle und Leinen scheiden die Pigmente und die Beizsalze aus ihren Lösungen und nehmen mehr derselben in sich auf, als in dem Theil der eingesaugten Flüssigkeit enthalten war. Je länger die Berührung dauert, desto mehr wird fixirt, was z. B. in der Indigoküpe und in Eisenbeizen auch ohne Wägung schon durch die Färbung augenfällig wird. Woher auch ohne eine chemische Verwandtschaft der große Unterschied der Anziehungskraft, mit welcher ein und derselbe Stoff, z. B. Baumwolle, verschiedene Beizsalze und Pigmente aufnimmt und bindet? und andererseits der Unterschied der Kraft, mit der ein und dasselbe Pigment vorzugsweise von Wolle oder von Seide oder von Baumwolle aufgenommen wird? — Die Mischung der Beizsalze mit manchen Farblösungen veranlasst nicht die Fällung eines unlöslichen Lackes, z. B. des Alauns mit Rothholz. Will man den Lack erhalten, so muss man ein Alkali zu Hülfe nehmen, durch das die Thonerde zuerst in Freiheit gesetzt wird. Wenn aber Baumwolle, in solche Farbbäder gebracht, die Stelle eines Alkali's vertritt, sich des eben erzeugten Niederschlages bemächtigt und eine intensive Färbung annimmt, so langt die Erklärung durch Haarröhrchenanziehung nicht aus. Auch die interessanten Versuche Chevreul's über die Beständigkeit einiger Farben im Licht, erhöhter Temperatur, Wasserdampf u. s. w. weisen darauf hin, dass bei gleichem Farbstoffe und gleicher Beize die Natur des Zeugs, ob Wolle, Baumwolle oder Seide, auf das Pigment selbst einwirkt und es in seinen physikalischen Eigenschaften verändert. Doch verwechseln wir, wenn wir von Affinität der Faser zu

den Beizsalzen und Pigmenten sprechen, diese Erscheinungen nicht mit der eigentlichen chemischen Verwandtschaft, wie sie bei den in bestimmten Proportionen erzeugten chemischen Verbindungen auftritt, so lange die Frage über die bestimmten Proportionen der Farbverbindungen noch ganz unsicher und unentschieden ist, durch deren Feststellung freilich auch die Färberei zu einem jetzt kaum gehauten Grade von Vollkommenheit und Sicherheit gelangen würde. Die Lösung der Aufgabe ist aber offenbar eine sehr schwierige. Es wird noch leichter seyn und ist der erste Schritt zu Lösung dieser Aufgabe, die Sättigungscapacität der rein gelegten Pigmente gegen die Beizsalze und die Scheidungen der aus verschiedenen Sättigungsstufen gemengten Zwischennüancen in den Laboratorien durch Untersuchung der gefärbten Niederschläge festzustellen. Aber schwierig wird es seyn, in Beziehung auf die Fähigkeit der Wolle-, der Seide- und Baumwollfaser, Beizen und Pigmente aufzunehmen, bestimmte Sättigungsstufen zu finden. Bis jetzt scheint dem Praktiker hier keine Folge fester Verbindungsstufen, sondern eine in fortlaufenden Uebergängen sich steigernde Aufnahmefähigkeit stattzufinden, von den hellsten Grundtönen bis zu dem Punkte, wo das gefärbte Zeug eine gleich tiefe Farbe zeigt, wie der eingetrocknete reine Farbstoff selbst. So färbt die Küpe vom hellsten Perlblau bis zu dem Dunkelblau mit Kupferglanz, welches der Indigo selbst besitzt. So nimmt die Seide in Schwertschwarz eine Masse Farbstoff auf, die 60, 80, ja 100 Proc. ihres eigenen Gewichtes beträgt. (Auf 100 Pfd. rohe Seide hat der Färber, je nach Begehr 160, 180, ja 200 Pfd. schwertschwarzgefärbte abzuliefern.)

II. Darstellung der einzelnen Farben.

Von den Färbern müssen die zu färbenden Stoffe, Garne oder Zeuge, zugerichtet werden, d. i. diejenigen fremdartigen Stoffe, welche im natürlichen Zustande die animalische und vegetabilische Faser umhüllen, und diejenigen zufälligen, d. h. von der vorhergehenden mechanischen Verarbeitung des Spinnens und Webens herrührenden Unreinigkeiten, welche der Aufnahme des Farbstoffes in den Weg treten würden, müssen entfernt werden. Dieses Reinlegen der Faser ist also ein mehr oder weniger vollkommenes Bleichen. Wirklich müssen auch Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen vollkommen ausgebleicht werden, wenn helle und glänzende Farben darauf gefärbt werden sollen. Für dunklere Farben genügt eine mehr oder weniger dem Bleichen sich annähernde Reinigung.

Die Wolle wird entschweifst, d. h. von der fettigen Kaliseife, welche als eine Ausscheidung der Haut, im Schweiß, der Wolle im natürlichen Zustande anhängt, durch Behandlung in schwach ammoniakalischem Wasser ($\frac{1}{4}$ gefaulten Urins auf $\frac{3}{4}$ Wasser), weniger vortheilhaft auch mittelst Seife, welche aber das Haar angreift, bei 35—40° Wärme, und dann durch Auswaschen im Flusse gereinigt, wobei gröbere Wolle 20—25 Proc., feinere über 30 Proc. im Gewicht verliert. Auf gleiche Weise reinigt man auch Wollengarn und Wollenzeuge von dem während des Verspinnens aufgenommenen Fette. Tücher werden durch Walken mit Walkerde und etwas Seife vom Fett befreit. In den meisten Fällen braucht die Wolle vor dem Färben nicht weiter gebleicht zu werden, weil die Farben auf Wolle den Boden vollkommen decken. Ist aber ein Bleichen nöthig, so geschieht es durch schweflige Säure. Seide wird entschält, d. h. der sie umhüllende, Gummi und Wachs enthaltende

Firniss wird weggenommen durch ein- oder mehrmalige Behandlung in 60° heissen Seifenbädern, wobei sie an 25 Proc. vom Gewicht verliert (s. den Art. Bleichen). Von der Baumwolle wird der sie begleitende natürliche Firniss leichter getrennt. Es genügt für Garne ein längeres Sieden mit Wasser für alle dunkleren Farben. Bei Leinengarn mag ein Auskochen mit schwachen Laugen nur für die wenigsten Farben genügen; die meisten bedürfen der Halb- oder Ganzbleiche. Gewebe von Baumwolle und von Leinen, welche nicht ganz gebleicht werden sollen, müssen vor dem Färben wenigstens entschlichtet werden, d. h. durch Einweichen in Wasser und anfangende Gährung wird die hauptsächlich aus Stärkemehl und Fett bestehende Weberschichte zersetzt und dann durch Auskochen und Auswalken entfernt.

Als weitere Zurüstung vor dem eigentlichen Färben kann man auch das Beizen ansehen, wozu auch das Galliren oder Schmacken gehört. Man sehe über diesen Theil der Operation den Art. Beizen, wo auch über die Wirkung der verschiedenen Beizen und die verschiedene Anwendungsweise derselben und den bis zum Ausfärben zu befolgenden Gang das Nöthige gesagt ist.

In der Türkischrothfärberei erhält die Baumwolle noch eine eigenthümliche und sehr zusammengesetzte Vorbereitung, nämlich die sogenannten Oelbeizen, aus Oel mit Pottasche und Wasser bestehend, welche vor dem eigentlichen Beizen mit Alaun und vor dem Krappen gegeben werden. Es ist das in einem eigenthümlich veränderten Zustande mit der Faser und mit dem Pigment verbundene Olivenöl, welchem das Türkischroth die Schönheit, d. h. die Sattigkeit und den Glanz und die ungemaine Solidität seiner Farbe verdankt. Auch andere Farbstoffe gewinnen durch solche vorausgegangene Oelbeizen an Sattigkeit und Glanz. Das Nähere s. in dem Art. Rothfärberei.

Der Weg zur Darstellung der einzelnen Farben ist nicht nur je nach der Natur der Pigmente und der verlangten Farbe ein verschiedener, sondern gestaltet sich auch bei Anwendung des gleichen Pigments und für die gleiche Farbschattirung wieder verschiedentlich a) nach der Natur des Stoffs, der gefärbt werden soll: Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen, Stroh; jedes verlangt nach seiner physischen und chemischen Eigenthümlichkeit ein abweichendes Verfahren, so dass in praxi Wollenfärbereien, Seidenfärbereien u. s. w. stets von einander getrennt gehalten werden; b) nach der äusseren Form des zu färbenden Stoffs, ob in Flocken, in Garnen, oder in Geweben, und c) je nachdem die Farbe gleichmäfsig über das ganze Zeug verbreitet (Färberei) oder auf einzelne Stellen des Gewebes beschränkt werden soll (topische Färberei, Druckerei). Alles dieses in den technischen Betrieb einschlagende Detail hier übergehend, beschränken wir uns auf Angabe der zur Darstellung der Hauptfarben angewandten Mittel und Wege.

Das solideste Blau wird dargestellt durch Indigo, in der Waidküpe für Wolle, in der Pottaschenküpe, warmen Küpe für Wolle, Baumwolle und Leinen, seltener Seide, in der Kalkküpe, kalten Küpe für Baumwolle und Leinen. In der Waidküpe wird Krapp, Wau und Alaun gekocht, zerkleinerter Waid zugesetzt, erwärmt bis die Gährung eintritt, dann Kalk und fein geriebener Indigo zugethan, welcher durch die Gährung Wasserstoff aufnimmt, in Indigoweifs übergeht, als solches sich im Kalkwasser löst und mit hineingebrachtem Zeug sich verbindet. Die Pottaschenküpe beruht gleichfalls auf Gährung, welche aber mit Ausschluss von Wau und

Waid nur durch Krapp und Kleie hervorgebracht wird. Die Pottasche löst neben dem Indigoweiß auch Indigobraun auf, welches nur zum Theil durch etwas zugesetzten Kalk wieder niedergeschlagen wird. Sie färbt daher weniger rein und lebhaft, aber schneller als die Waidküpe. In der kalten Küpe wird der feingeriebene Indigo mit 3 Theilen frischen Eisen-*vitriols* und 4 Theilen Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gemengt. Das Wasser wird durch die gegenseitige Einwirkung des ausgeschiedenen Eisenoxyduls und des Indigos zersetzt und giebt den zur Ueberführung in das Indigoweiß nöthigen Wasserstoff an den Indigo ab. Die darin gefärbte Baumwolle wird zuerst gelblich, vergrünt an der Luft schnell, und giebt, wenn sie getrocknet und mit Schwefelsäure oder Salzsäure vom anhängenden Kalke gereinigt worden ist, ein reines und lebhaftes Blau.

Schwefelsaurer Indigo, Indigocarmin, wird wohl für Hellblau auf Seide, auf Wolle und Baumwolle, aber nur selten für Blau verwandt, weil die Farbe zwar schön, aber sehr flüchtig ist. Die Hauptverwendung ist für Grün.

Eisenblau liefert die schönsten hellen und mittelblauen Nüancen. Es wird für Wolle, Seide und Baumwolle durch Zersetzung eines schwefelsauren oder salpetersauren Eisenoxydsalzes auf dem Garn oder Zeug durch folgende mit Schwefelsäure angesäuerte Bäder von gelbem eisenblausauren Kali dargestellt. Im Tafeldruck wird es durch Aufdrucken des mit Salzsäure angeriebenen oder auch des frisch gefällten, mit essigsaurer Thonerde versetzten und mit Traganthschleim verdickten Pariserblaus, oder auch durch Aufdrucken des mit Weinsteinsäure und Oxalsäure versetzten Cyaneisenkaliums und durch folgende Zersetzung desselben mittelst Wasserdampfes dargestellt. Auf Wolle erzeugt rothes Kaliumeisencyanid mit Zinnsalz, Oxalsäure und Schwefelsäure das brillianteste Blau, wenn es durch Wasserdampf oder Ansieden an der Luft zersetzt wird. — Blauholz liefert mit Kupfersalzen ein zwar gegen Seifen ziemlich ächtes, aber trübes und sich allmählig in Grau zersetzendes Blau, welches sehr wenig Anwendung findet. Das aus Blauholz auf Alaunbasis entstehende Violet dient hauptsächlich, um auf Wolle und Baumwolle auf hellen Indigo-Grund einen dunkleren Aufsatz zu geben (abbräunen, schauen).

Unter den rothen Farbstoffen steht allen an Wichtigkeit voran der Krapp. Für Wolle giebt derselbe auf Alaunsud ein zwar nicht glänzendes, aber solides Roth, welches durch Zusatz von etwas Zinnsolution in die Flotte in's Scharlach nüancirt werden kann. Für die Baumwolle giebt der Krapp auf Alaunbeize durch langsames Ausfärben bei steigender Hitze das sogenannte Gut-Roth der Indiemisten, welches durch schwache kalte Lösungen von kohlen-saurem Natron oder durch schwache Seifenbäder bei 60—70° C. geschönt, d. h. von dem mit aufgefärbten falben Pigmente befreit werden kann. Auf geölte, schmackirte und alaunte Baumwolle giebt der Krapp das durch Sättigkeit und Glanz ausgezeichnete Türkischroth mit solcher Aechtheit, dass es nach dem Ausfärben durch kochende Seifenbäder reingelegt (avivirt) und durch Zinnsalz und Seife bis zu einem reinen Rosenroth geschönt (rosirt) werden kann.

Cochenille wird gebraucht, um auf Wolle mit Alaun und Weinstein Carmoisin, mit Weinstein und Zinnaufflösung und mit Zusatz von einem gelbfärbenden Stoff (Fisetholz oder Curcuma) das köstliche Scharlach zu färben. Aehnliche oder geringere Farben giebt der Kermes und der Lac-dye. Auf Seide wird mit Cochenille auf Alaun und auf Zinnbeizen

das feine Carmoisin und das ächte Rosenroth gefärbt. Auch für Baumwolle wird sie für ähnliche Nüancen, jedoch seltener, angewandt.

Das schönste, leider aber sehr vergängliche Rosenroth auf Seide und Baumwolle liefert der Saffor, wenn er seines gelben Farbstoffs durch Auswässern beraubt, der rothe Farbstoff in schwachen Alkalien aufgelöst und dann durch vegetabilische Säuren niedergeschlagen worden ist.

Die rothen Farbstoffe der verschiedenen Rothhölzer (*Caesalpinia crista*, *sapan*, *vesicaria* u. s. w.) geben für Wolle, Seide und Baumwolle sowohl die rein rothen, als die damit schattirenden Farben, Rosa, Carmoisin u. s. w. auf Alaunbeize und auf Zinnbeize (Carmoisin-Physikbad der Seidenfärber). Doch stehen dieselben den entsprechenden Krapp-, Cochenille- und Safforfarben theils an Aechtheit, theils an Glanz und Reine weit nach, sind jedoch viel wohlfeiler.

Von gelben Farbstoffen, deren das Pflanzenreich eine zahllose Menge liefert, sind im Großen im Gebrauch der Wau, *Reseda lutea*, das Gelbholz, *Morus tinctoria*, die Kreuzbeere, *Rhamnus infectorius*, und vor allen die Quercitronrinde, *Quercus nigra*, welche alle auf Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen auf Alaunbasis das reine Gelb, ziemlich schön, aber nicht fest, liefern. Seide wird auch ohne Alaunbeize mit Berberitzenwurzel unter Seifenzusatz gelb gefärbt und dann in schwefelsaurem Wasser geschönt. Für abschattirte Nüancen werden aufser den genannten auch noch Sumach, *Rus coriaria*, für ein mattes Gelb in's Grünliche, Fiset Holz, *Rus cotinus*, für ein in's Röthliche ziehendes Gelb gebraucht. Der wässerige Absud der *Curcuma longa* (indischer Safran, auch *Terra merita* genannt), welcher ein lebhaftes, reines, aber sehr flüchtiges Gelb giebt, wird weniger für sich allein, als für Nüancirung anderer Farben gebraucht, da dieses Pigment sich mit den sauren Bädern der auf Zinnsolution gefärbten Cochenille- und Rothholzfarben gern mischen lässt.

Das schönste, reinste und solideste Gelb auf Baumwolle wird hervorgebracht durch Bäder von doppelt-chromsaurem Kali auf einen Grund von Bleioxyd, der dargestellt wird durch successive Bäder von essig- oder salpetersaurem Blei und Kalkmilch. Sind in Druckwaaren noch andere Beizen oder Farben aufgesetzt, welche die Kalkmilch nicht vertragen, so passirt man durch Rothholzlösungen, um Chlorblei niederzuschlagen. Dieses Gelb lässt sich vom Hellgelben bis zum Röthlichgelben steigern, doch ist die willkürliche Nüancirung schwieriger als bei den vegetabilischen gelben Pigmenten. Das Orange lässt sich als Chromorange (basisch-chromsaures Bleioxyd) nicht vortheilhaft durch directe Zersetzung des drittelessigsuren Bleies durch einfach chromsaures Kali darstellen. Es ist besser, einem sattgefärbten Chromgelb durch kochende Kalkmilchbäder einen Theil seiner Chromsäure wieder zu entziehen. Noch schöner ist das durch Glühen des chromsauren Bleies mit Salpeter dargestellte Chromroth, welches als Tafeldruckfarbe Anwendung findet. Dieses solide und glänzende Chromorange hat die ehemalige Darstellung dieser Farbe mittelst der alkalischen Auflösung des Orleans, *Bixa orellana*, für Baumwolle ganz verdrängt. Auf Seide aber wird noch mit Orleans gefärbt, und auf Wolle muss Orange und verwandte Schattirungen durch Combination von Gelb und Roth gefärbt werden. Die in Weinstein und Alaun angesottene Wolle wird in einem Gilbebad gefärbt, dem etwas weniges Cochenille, Lac-dye oder Krapp zugesetzt ist.

Durch Solidität und Eigenthümlichkeit der Nuance zeichnen sich aus die mit Eisenoxydhydrat dargestellten Farben, welche durch Zersetzung angemessener Eisenoxydlösungen mittelst alkalischer Bäder und durch Schönung an der Luft oder in sehr schwachen Chlornatriumbädern vom zartesten Nanking bis zum dunkeln Rostgelb geführt werden.

Das Schwarz wird durch gerbsaures oder gallussaures Eisenoxyduloxyd erzeugt. Es ist schwer in vollkommener Schönheit und Dauerhaftigkeit hervorzubringen. Galläpfel, Knoppeln, Sumach, Eichen- und Erlenrinde, Kastanienrinde u. s. w., auf Wolle gewöhnlich mit Eisenvitriol, für Seide und Baumwolle mit essigsauerm, insbesondere salzsaurem Eisen, dann auch Blauholz mit Eisen- und Kupfersalzen werden hierzu verwandt. Durch die Wechselwirkung dieser Pigmente und des Eisenoxyds wird dieses zu der blauen Mittelstufe reducirt, während die Pigmente sich zu einer dunkleren Stufe oxydiren. Anwendung von Wärme befördert zumal beim Blauholz diese Reaction und damit die Hervorbringung eines guten Schwarz. Die Anwendung von Eisenoxydulsalzen mit mineralischen Säuren macht den Stoff hart und brüchig (verbrannt). Das Gleiche bewirkt jegliches Uebermaß an Eisenoxyd, auch ohne Mineralsäuren. Ein Uebermaß dagegen in den gerbstoffhaltenden Theilen giebt dem Schwarzen ein braunes oder röthliches trübes Ansehen. Die Tiefe und der Glanz dieser Farbe verlangen ein Miteintreten von Blau, welches am besten gesucht wird in dem richtigen Verhältniss zwischen der Eisenbasis und dem Gallabsud oder dem Blauholz, da beide mit Eisen eine blauschwarze Verbindung bilden. Doch sucht man mit mehr Sicherheit das Gleiche zu erreichen, indem man einen blauen Farbstoff mitaufnimmt, weshalb man besonders der Wolle einen mehr oder weniger starken Grund in der Indigoküpe giebt. Bei der Seide unterscheidet man Dunstschwarz oder Schwerschwarz (starke Knopper- oder Gallusbäder, Ausfärben im Schwarzkessel, der Eisenoxydul- oder Oxydlösungen, Kupfersalze und Gallabsud enthält), Kohlschwarz (aus Blauholz auf Eisenoxydlösungen, meist mit Zusatz von etwas Gelbholz) und das leichtere Blauschwarz, welches entweder aus Blauholz auf Alaun und salzsaures Eisen oder auch durch Aufsatz eines Violets aus Zinnsolution und Blauholz im sogenannten Physikbade auf einen eisenblauen Grund, aus salpetersaurem Eisen und Kaliumeisencyanür, erzeugt wird. Für Schwarz auf Leinen und Baumwolle dienen die gleichen gerbstoffhaltigen Pigmente und Blauholz mit Eisensalzen; auch lässt sich ein nicht unangenehmes Schwarz darstellen durch Oxydirung des Blauholzpigmentes mittelst chromsauren Kali's.

Die Grau sind nur verschwächtes Schwarz mit mannichfaltigen Abspiegelungen in's Grünliche, Bläuliche und Röthliche. Alle gerbstoffhaltigen Farbstoffe dienen hierzu, mit Eisen, auch je nach Erforderniss mit Zusatz von Kupfersalzen oder Alaun.

Gemischte Farben entstehen, entweder wenn auf dieselben Beizen das Ausfärben in einem aus mehreren Pigmenten zusammengesetzten Bade geschieht, oder wenn auf eine aus mehreren Salzen zusammengesetzte Beize ein Pigment gefärbt wird, welches mit jeder dieser Beizen eine andere Farbe liefert, oder endlich wenn successiv zwei verschiedene Farben aufgefärbt werden (Grund und Aufsatz).

Grün kann nicht mit Vortheil direct dargestellt werden, ob-

obschon gewisse Pflanzenpigmente mit geeigneten Beizen ein Grün liefern, z. B. das Decoct des rohen Kaffees mit Eisensalzen. Grün in seinen mannichfaltigen Schattirungen wird durch Zusammensetzungen von Blau und Gelb hervorgebracht; es wird am lebhaftesten, wenn das Blau obenauf liegt. Seine Schönheit und Solidität hängt ab von der Art seiner Bestandtheile. Das Blau wird als Grund gegeben aus der Indigoküpe, als Aufsatz mittelst des schwefelsauren Indigo's. Nur für geringeres Grün (Bouteillengrün) kann Holzblau (Blauholz mit Kupfersalzen) als Grund dienen. Das Gelb wird durch fast alle obgenannten gelben vegetabilischen Pigmente gegeben auf Alaunbasis; besonders Wau, Kreuzbeeren, Quercitron, Gelbholz.

Die Darstellung eines Grüns aus den zwei glänzendsten Grundfarben, Chromgelb und Eisenblau, ist leichter für den Tafeldruck als für die Färberei auszuführen. Von grünen Mineralfarben ist nur das Scheelsche Grün eine Zeitlang in Uebung gewesen, hat aber abgesehen von seiner Gefährlichkeit, schon wegen seiner eigenthümlichen und dünnen Farbe nur beschränkten Gebrauch. Chromoxyd lässt sich nicht mit Vortheil auf die Faser fixiren; es hat keine Affinität dazu und keine schöne Nüance.

Die Mengungen von Blau und Roth zu Violet, Lilas, Purpur, Amaranth, *paillacat* u. s. w. werden theils direct durch einzelne Farbstoffe, theils durch Mengungen hervorgebracht. Für Wolle besonders Indigoblau und Cochenille, oder Krapproth, für Seide besonders Rothholz und Blauholz, hauptsächlich Blauholz auf Zinnbeizen (das sogenannte Pensé-Physikbad). Weniger solid ist das Lilas, welches auf Wolle und auf weißgekochte Seide, ohne Beize, nur durch ein warmes Orseille oder Persiobad (von verschiedenen pulverisirten Flechtenarten *Lichen Parellus*, *Roccella tinctoria* und anderen, mit etwas Harn ange-macht) erzeugt wird. Für Baumwolle ist das wichtigste das Krapp-Violet in seinen verschiedenen Nüancen; aus Krapp auf Eisenbasis für Violet und Lilas, und auf Mengungen von Eisen und Alaun für *paillacat*. Auf geölten Grund geben auch diese Krappfarben eine dem Türkischroth an Schönheit und Solidität gleichkommende Farbe. Das schönste und glänzendste Lilas auf Baumwolle liefert Alkannatinctur auf Alaunbeize. Schade, dass es nicht so licht- als seifenächt ist.

Gelb mit Grau giebt die verschiedenen Olive- und Bronze-farben, welche theils mit rein gelbfärbenden, theils durch Gemenge gelber und gerbstoffhaltiger Pigmente auf Eisen allein oder auf Mengu-ungen von Eisen und Alaun dargestellt werden.

Die falben und braunen Farben sind aus Gelb und Roth mit Grau oder aus Blau und Roth mit Grau zusammengesetzt. Ihre Dar-stellung geschieht theils direct, theils durch Combination. Alle haupt-sächlichst gerbstoffhaltigen Pigmente liefern auf Alaun und mit Kupfersalzen falbe und braune Farben. Angewandt werden hierzu in der Wollfärberei besonders die Erlenrinde, Weidenrinde, Eichenrinde, die Rinde des Wallnussbaumes und die grünen Schalen der Nüsse desselben. Auf Baumwolle besonders braune (Bengal und Bombay) und das gelbe (Gambir-) Catechu. Alle diese Pigmente werden theils ohne Mit-anwendung von Beizen (bes. in Frankreich auf Wolle die grünen Nusschalen), theils mit Alaun oder Kupfervitriol verfärbt; heisse Bäder von doppelt-chromsaurem Kali erhöhen die Tiefe und den Glanz ihrer Farbe bis zu einem dunklen Braun. Andere Braune werden durch Combination

mehrerer Farbstoffe, besonders des Krapps, des Blauholzes und Rothholzes, Schmalze, Wau, Gelbholzes, Quercitrons, Orleans, Catechu und anderer, auf Eisen- und Alaunbeizen zusammengesetzt. Von braunen Metallfarben ist auf Baumwolle das Bister im Gebrauch, welches erhalten wird durch Niederschlagung des Manganoxyduls aus Manganchlorürbädern auf das Zeug durch folgende sehr starke Aetzkalibäder und darauf folgende höhere Oxydation des Niederschlages an der Luft, besser mittelst Chlors oder Chromsäure. Die Farbe ist sehr ächt, fett, dunkel, ist aber schwierig gleichförmig darzustellen und darum mehr für Zeug- als für Garnfärberei geeignet.

Im Allgemeinen gilt für Darstellung der gemischten Farben die Regel, dass Mengungen verschiedener Beizen, und Mengungen verschiedener Pigmente nie eine reine und ganz einige Farbe hervorbringen, indem jeder dieser Stoffe für sich agirt, auch die gebildeten Niederschläge sich nicht zu einer Farbe vereinigen, sondern nur sich neben und aufeinander lagernd und deckend die vermittelte Nüance erzeugen. Es sollte die Aufgabe eines jeden Färbers seyn, so weit immer möglich, die verschiedenen Nüancen der zusammengesetzten Farben nicht sowohl durch Mischung, als durch die Wahl des richtigen Farbstoffs und der richtigen Beize hervorzubringen.

Unter *Schönen* oder *Schauen* begreifen die Färber alle diejenigen Operationen, welche nach dem Ausfärben noch angewandt werden, um die erzeugte Farbe lebhafter und reiner hervortreten zu machen oder um sie in der Nüance zu verändern. Je nach Erforderniss werden hierzu Säuren, Alkalien oder Salze angewandt.

Durch die Einwirkung dieser Agentien werden entweder Stoffe, die sich aus dem Ausfärbbad zugleich mit dem Farbstoff niedergeschlagen haben und welche die reine Farbe beeinträchtigen, gelöst und weggeschafft, oder auch der Farbstoff selbst wird durch dieselben eigenthümlich nüancirt. So wird das Krapproth der Indiennisten mit Kleie, mit Seife, mit schwachen Chlornatrubädern, das Türkischroth im Avivir- und Rosirkessel mit kochenden Seifebädern und mit Gemengen von Seife und Zinnsalz behandelt, um die aus dem Krappbade mit aufgefärbten, aber weniger soliden, falben Pigmente des Krapps zu entfernen und das reine Krapproth darzulegen (klären, aviviren, schön- und rosiren). In der Wollenfärberei werden die Cochenillefarben nach dem Ausfärben durch Säuren und saure Beizen in's Scharlach, durch Seifen und Alkalien in's Carmoisin schattirt (geschaut). Eine eigenthümliche Art des Schönnens ist das Dämpfen, welches in der Druckerei für Tafeldruckfarben auf Baumwolle, Seide und Wolle von höchster Wichtigkeit ist. Die concentrirten, mit Beizen und mit Verdickungsmitteln, als Senegalgummi, Stärkengummi, Traganth u. s. w. versetzten Farben werden aufgedruckt. Die Tücher werden dann auf hohle kupferne, mit vielen kleinen Löchern durchbohrte Wellen gewickelt und zugebunden. Dann lässt man heißen Dampf in die hohle Welle ein, und durch die Tücher durchströmen. Die aufgedruckten Farben sind zu gleicher Zeit der auflösenden Feuchtigkeit des Dampfes und einer dem Kochpunkt nahen Hitze ausgesetzt. Hierdurch werden diese, sonst so leichten Farben gewissermaßen gelöst, dringen in das Innere des vom Dampf eröffneten Fadens ein, und verbinden sich in dieser hohen Temperatur mit ihm so fest, dass sie auf Seide und Wolle an Haltbarkeit fast den aufgefärbten Farben gleichkommen, an Glanz sie gewöhnlich übertreffen. Auf Baumwolle vermehrt man die Halt-

barkeit und den Glanz der Dampffarben dadurch, dass man vor dem Druck die Tücher in einer Auflösung von Zinnchlorid in Aetzkali beizt, trocknet, dann durch ein Bad von Schwefelsäure, Salmiak und Wasser durchnimmt und dadurch ein basisches Zinnsalz auf der Faser niederschlägt. Dass manche Farben erst durch die Einwirkung des heissen Dampfes sich entwickeln, davon haben wir oben schon beim Färben mit Eisenblau ein Beispiel gegeben.

Von der Tendenz mehrerer Pigmente zu fortgehender Zersetzung hängt der grosse Einfluss der Art ab, wie das Trocknen der gefärbten Waaren vorgenommen wird, ob rasch oder langsam, an der Luft oder mittelst künstlicher Erwärmung. Die Sache ist jedem Praktiker bekannt. Während einige Farben rasch getrocknet werden müssen, wenn sie nicht fleckig werden oder doch in der rechten Nüance leiden sollen (besonders helle, aber Eisenbeizen enthaltende Farben, hellgrau u. s. w.), ist es für andere vortheilhaft, längere Zeit feucht der Luft ausgesetzt zu bleiben, z. B. Catechu mit Kupfervitriol. Einige dürfen nur bei mässiger Wärme getrocknet werden, weil hohe Temperatur sie in unerwünschter Weise verändert, bräunt, z. B. die Blauholzfarben auf Alaun und besonders auf Zinnbeizen; andere gewinnen in der Hitze, z. B. dunkel Indigoblau.

Eine eigenthümliche Art der Färberei ist die Druckerei auf Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen, welche auch die örtliche, topische, Färberei genannt worden ist, da hier die Farben nur auf einzelne Stellen des Gewebes aufgetragen werden, während andere Stellen mit anderen Farben bedeckt werden oder weifs bleiben. Die chemischen Grundsätze, auf welchen diese schwierige Kunst beruht, sind die gleichen, wie für die Färberei; aber die Verschiedenheit der Application bedingt hier ganz eigenthümliche Verfahrensweisen, über welche im Artikel: Druckerei das Nöthigste gesagt ist. O-r.

Färberröthe s. Krapp.

Fäulniss. Die organischen Stoffe, welche dem Pflanzen- oder Thierleben ihre Entstehung verdanken, unterscheiden sich von den unorganischen durch die Zahl ihrer Elemente und besonders durch die grosse Anzahl von Aequivalenten, welche zu einem zusammengesetzten Atom der organischen Substanz vereinigt sind. Diese Elemente, die durch das complicirte Zusammenwirken verschiedener Kräfte (gewöhnlich fasst man dieselben unter dem Namen der Lebenskraft zusammen) vereinigt wurden, behalten die Neigung, in einfacheren Verhältnissen nach den gewöhnlichen Verwandtschaften zusammenzutreten. Sich selbst überlassen, erleiden daher die complexen organischen Materien unter bestimmten, weiter unten zu entwickelnden Bedingungen, Form- und Eigenschaftsänderungen, welche man mit dem Namen der chemischen Metamorphose, der freiwilligen Zersetzung, Fäulniss, unter Umständen auch Gährung, Verwesung, Vermoderung bezeichnet hat. Man hat mit diesen Namen ziemlich willkürlich einzelne hierher gehörige Processe ausgezeichnet, während man sie anderen im Wesentlichen damit übereinkommenden entzog. Erst in neuerer Zeit, wo man die Gesetze, nach welchen Umsetzungen der erwähnten Art vor sich gehen, besser, wenn auch bei weitem noch nicht hinreichend, eruirte, gelang es, die Begriffe, welche man mit den Worten Fäulniss, Verwesung, Vermoderung etc. verbindet, genauer festzustellen.

Liebig bezeichnet mit Fäulniss diejenigen Zersetzungsprocesse, welche unter Wasser vor sich gehen und wobei die Elemente der organischen Substanz sich auf neue Weisen gruppieren, ohne dass eins derselben einzeln frei würde. Meistens nehmen in dieser neuen Ordnungsweise die Bestandtheile des Wassers einen bestimmten Antheil. Der Begriff Verwesung umfasst nach ihm diejenigen Zersetzungen, bei denen der Sauerstoff der Atmosphäre thätig ist, so dass eine wahre Oxydation, eine langsame Verbrennung zu Stande kommt. Gemischte Processe, bei denen nur ein mangelhafter Luftzutritt stattfindet, will Liebig Vermoderung genannt wissen.

Die Alkoholgährung fällt im Wesentlichen mit der Fäulniss zusammen, sie unterscheidet sich von derselben nur dadurch, dass bei ihr geruchlose gasförmige Producte sich entwickeln.

Die saure Gährung kommt, da sie in einer allmäligen Oxydation des Alkohols besteht, mit der Verwesung überein.

Die Zersetzungsprocesse der organischen Substanzen sind zwar im Grunde die nothwendige Folge ihrer chemischen Natur: allein zum wirklichen Eintreten derselben bedarf es der Erfüllung gewisser Bedingungen, ohne welche die Elemente sich nicht in Bewegung setzen und zu neuen Gruppen ordnen. Diese bestehen:

1) In einer gewissen Temperatur.

Dieselbe schwankt zwischen $+ 10$ bis 40° C. Verschiedene Grade sind für bestimmte Umsetzungen günstiger, als andere. Die Alkoholgährung geht am besten in einer Temperatur zwischen 18 und 25° , die saure Gährung dagegen zwischen 25 und 35° vor sich. Unter dem Gefrierpunkte, wo die flüssigen Theile der organischen Stoffe erstarren, hören die meisten Zersetzungsprocesse gänzlich auf.

2. Gegenwart von Wasser.

Wie die chemischen Processe überhaupt nur dann energischer von Statten gehen, wenn die Substanzen gelöst sind und die Elemente diejenige Beweglichkeit haben, welche zum Eingehen neuer Verbindungen erforderlich ist, in derselben Weise bedürfen die organischen Substanzen zu den Umsetzungsprocessen, von denen hier die Rede ist, eines Agens, welches den Molecülen derselben es möglich macht, ihren Verwandtschaften zu folgen. Vollkommen ausgetrocknete Stoffe halten sich, wie Jedermann weiß, lange Zeit unverändert; erst wenn Feuchtigkeit hinzutritt, erlangen die Elemente die Fähigkeit, sich in neuer Weise zu ordnen. Dass zum Eintreten der Fäulniss im engeren Sinne des Wortes die Gegenwart von Wasser Bedingung ist, folgt aus der oben gegebenen Begriffsbestimmung derselben von selbst.

3. Der Zutritt von atmosphärischer Luft.

Die Verwesung, welche im Wesentlichen mit einer langsamen Verbrennung übereinkommt, bedarf während ihres ganzen Verlaufes des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Auch die Fäulniss tritt nicht ein, wenn die organischen Substanzen vor dem Zutritt der Luft geschützt bleiben, zu ihrem Anfange ist die letztere unerlässlich; hat sie einmal begonnen, so ist die Gegenwart der atmosphärischen Luft nicht mehr nöthig, der Process nimmt auch ohne diesen seinen ungestörten Fortgang (Gay-Lussac). Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff der Atmosphäre bei der Einleitung des Fäulnissprocesses spielt, hat man verschiedene Ansichten aufgestellt. Während man von der einen Seite

die Wirkung des Sauerstoffs als eine rein chemische Action betrachtete, erklärten Andere dieselbe aus der Uebertragung einer organischen Materie, welche durch ihre Entwicklung zu Pilzen oder Infusorien die Umsetzung der Elemente zu neuen Verbindungen bewerkstelligen sollte. Diese Letzteren stützen sich auf die Versuche von Schultze, Schwann und Ure ¹⁾, aus welchen sich zu ergeben schien, dass Luft durch Kalilösung oder concentrirte Säuren geleitet oder vorher geglüht, Fäulniss und Gährung nicht veranlasst, während diese sofort eintreten soll, sobald unveränderte atmosphärische Luft eintrete. Da die genannten Mittel den Sauerstoff nicht verändern noch zersetzen, so könne der Zutritt dieses Gases nicht die einzige Ursache des Eintretens der Fäulniss seyn, sondern diese liege in organischen Materien, welche durch obige Agentien zerstört würden. Manche Bedenken stellen sich dieser Theorie entgegen. Einestheils ist nämlich schwer zu begreifen, wie in jedem Luftbläschen die Keime aller der Arten von Pflanzen und Thieren enthalten seyn sollen, die sich möglicher Weise, je nach der chemischen Natur der Substanz, in welche sie gerathen, entwickeln können; andertheils findet man nicht selten faulende Stoffe, in welchen man auch mit den besten Mikroskopen keine organisirten Geschöpfe nachweisen kann. In neuester Zeit prüfte Helmholtz ²⁾ diese Frage durch eine Reihe von Versuchen, in welchen er Fleischstücke, Leimlösung, Traubensaft etc., welche er theils mit geglühter, theils mit ungeglühter Luft in Berührung brachte, längere Zeit aufbewahrte. Diejenigen Portionen, zu denen nur geglühte Luft trat, blieben unverändert, während die anderen schnell in Gährung oder Fäulniss übergingen. Zur Entscheidung der Frage, ob die Wirkung der ungeglühten Luft durch Exhalationen fauliger Stoffe oder durch Keime organischer Wesen, die sich in derselben finden, bedingt sey, stellte er das Gefäß, welches die organische Substanz enthielt, nach Entfernung der atmosphärischen Luft, mit einer Blase überbunden, in Wasser. Fäulniss trat hier jedesmal ein, aber niemals Gährung. Erstere schien also durch Exhalationen fauliger Stoffe, letztere dagegen durch Keime organischer Wesen bedingt zu werden. Döpping und Struve ³⁾, welche die Versuche wiederholten, fanden, dass der Fäulnissprocess bei Zutritt von geglühter Luft zwar später eintrat, jedoch in derselben Weise sich äußert, wie bei beschränktem Zutritt von unveränderter atmosphärischer Luft.

Die Ansicht, dass der Sauerstoff der Luft bei der Einleitung von Fäulniss in rein chemischer Weise wirke, für welche außerdem viele von der Fäulniss nur durch den Sprachgebrauch geschiedene Umsetzungen sprechen, wie des Harnstoffs in kohlen-saures Ammoniak, der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak etc., bei welchen Niemand an organische Potenzen denkt, scheint also nach den bisherigen Erfahrungen die richtigere zu seyn. Die Versuche von Brendecke ⁴⁾, nach welchen die Gährung des Traubenzuckers bei Gegenwart von weinsau-rem Ammoniak durch poröse Körper der verschiedensten Art eingeleitet werden kann, sprechen ebenfalls für diese Ansicht.

¹⁾ Pogg. Ann. XXXIX, 487; the Athenaeum, 1839. Biblioth. univ. de Genève, T. XXIII p. 423.

²⁾ Erdm. u. March. Journ. 1844. Bd. XXXI, Heft 7, S. 429.

³⁾ Bullet. de St. Petersburg. 1847.

⁴⁾ Pharm. Centralbl. 1844, S. 880. u. 1845, S. 856.

Aufser den eben erwähnten bedingenden Momenten ist bei den chemischen Processen, von welchen hier die Rede ist, ein Umstand von großer Wichtigkeit, welchen Liebig in neuerer Zeit besonders hervorgehoben und gewürdigt hat; die Thatsache nämlich, dass ein in Umsetzung begriffener Körper die Elemente eines anderen, mit welchem er in Berührung kommt, zu ähnlichen chemischen Actionen veranlasst, ohne dass hierbei die Gesetze der Verwandtschaft in Betracht kommen, übertrug Liebig auf die Prozesse der Fäulniss, Gährung und analoge Vorgänge, und klärte dadurch eine große Reihe von Erscheinungen auf, welche nach den gewöhnlichen Affinitätsgesetzen ganz unerklärlich waren, und welche man mit Berzelius aus einer eigenthümlichen katalytischen Kraft hergeleitet hatte. Die Bewegung der Molecüle eines in Umsetzung begriffenen Körpers hebt die *vis inertiae*, mit welcher die Elemente in ihrer gegenseitigen Lage verharren, auf und theilt ihnen die Beweglichkeit mit, welche zum Eingehen neuer Verbindungen nöthig ist. Die Wirkung der Hefe bei der Alkoholgährung, die Uebertragung der Fäulniss von faulenden Substanzen auf nahe gelegene organische Stoffe, sowie manche Vorgänge im pflanzlichen und thierischen Organismus, sind uns durch die Liebig'sche Theorie klarer und anschaulicher geworden.

Viele organische Substanzen können ohne eine solche von außen hinzuge tretene Bewegung, auch wenn die gewöhnlichen Bedingungen vorhanden sind, nicht in Zersetzung übergehen. Dahin gehören reines Amylum, Zucker, die organischen Säuren und Pflanzenbasen.

Die einzelnen Vorgänge bei den Zersetzungsprocessen, sowie die Natur der durch sie gebildeten Producte sind höchst mannichfaltig und werden modificirt, einestheils durch die Verhältnisse, unter welchen die Umsetzung vor sich geht, anderentheils durch die Zusammensetzung der organischen Substanzen, welche die Zersetzung erleiden. Die Erforschung der Vorgänge im Einzelnen wird dadurch bedeutend erschwert, dass die zunächst gebildeten Verbindungen weiter zerfallen und zu neuen Verbindungen das Material liefern. Im Allgemeinen lässt sich Folgendes nachweisen.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen gehen unter den aufgestellten Bedingungen am leichtesten in Fäulniss über, eine Eigenthümlichkeit, welche in der chemischen Natur des Stickstoffs, des indifferentesten aller Elemente, begründet ist. Die einzige hervorstechende Affinität desselben, nämlich die zum Wasserstoff, äußert sich bald in der Ammoniakbildung, worauf die übrigen Elemente sich nach ihren Verwandtschaften vereinigen, der Kohlenstoff mit dem frei gewordenen Sauerstoff zu Kohlensäure oder mit überschüssigem Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff. Ist Schwefel und Phosphor vorhanden, so verbinden sich diese mit Wasserstoff zu Schwefel- und Phosphorwasserstoff.

Bei der Fäulniss stickstoffloser Substanzen erleiden die Elemente der organischen Materie und des Wassers eine Umsetzung in der Art, dass Stoffe gebildet werden, von welchen die einen den Wasserstoff des Wassers, die anderen dagegen den Sauerstoff desselben enthalten. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Materie verbindet sich in der Regel mit dem Sauerstoff des Wassers zu Kohlensäure, ein anderer bildet mit dem Wasserstoff einen Kohlenwasserstoff, oder mit einem Theile des Sauerstoffs das Oxyd eines solchen.

Bei der Verwesung stickstoffloser Substanzen vereinigt sich der aufgenommene Sauerstoff zunächst mit dem Wasserstoff der organischen Materie, zu dem er die meiste Verwandtschaft hat. Die rückständige Substanz nimmt hierauf noch mehr Sauerstoff auf, so dass eine höhere Oxydationsstufe eines Kohlenwasserstoffs gebildet wird, oder es scheidet sich Kohlensäure aus, welche sich aus dem Kohlenstoff und Sauerstoff der organischen Materie bildet.

Die Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen geht in analoger Weise vor sich, nur dass sich der Stickstoff, seiner vorwiegenden Verwandtschaft gemäß, mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbindet. Nur bei sehr reichlichem Zutritt von Sauerstoff ändert sich dies Verhalten; der Stickstoff kann dann als solcher entweichen oder bei Gegenwart einer starken Base zur Entstehung von Salpetersäure Veranlassung geben. Im letzteren Falle erleidet das vorher gebildete Ammoniak eine weitere Oxydation zu Wasser und Salpetersäure. F.

Fäulniswidrige Mittel, *Antiseptica* sind im Allgemeinen alle Agentien, welche das Auftreten der sg. freiwilligen Zersetzungen organischer Substanzen hindern oder dieselben, wenn sie schon eingetreten sind, wieder beseitigen. Die Wirksamkeit derselben lässt sich aus dem, was eben über die Bedingungen der Fäulnis, sowie über das Wesen derselben mitgetheilt wurde, ableiten. Die *Antiseptica* zerfallen hiernach in zwei Classen. Sie wirken nämlich entweder dadurch, dass sie die bedingenden Momente der fauligen Zersetzung aufheben oder dadurch, dass sie mit den organischen Stoffen Verbindungen eingehen, in welchen die Elemente die Leichtigkeit, sich zu neuen Gruppen zu combiniren, einbüßen.

Als Bedingungen der Fäulnis haben wir kennen gelernt eine bestimmte Temperatur, die Gegenwart von Wasser und der Zutritt von Sauerstoff der Atmosphäre. Durch Beseitigung dieser Bedingungen können daher die Zersetzungsprocesse verzögert oder ganz verhindert werden. Ein kräftiges *Antisepticum* ist aus diesem Grunde die Kälte. Eiskeller. Die Erhaltung der vorweltlichen Thiere im Eise der Polar-gegenden Sibiriens liefert für die fäulniswidrige Kraft der niedrigen Temperaturgrade ein eclatantes Beispiel.

Der zweiten Bedingung der Fäulnis wirkt das Austrocknen entgegen. Völlig trockene Substanzen erhalten sich lange unverändert. Durch Wasserentziehung scheinen auch die als antiseptische Mittel gebräuchlichen Mittelsalze, wie das Kochsalz, der Salpeter, ferner der Zucker, zum Theil auch der Alkohol, zu wirken.

Die Abhaltung des Sauerstoffs als dritte Bedingung der Fäulnis wird in verschiedener Weise als *Antisepticum* in Anwendung gebracht. Die Conservirung der Eier durch Eintauchen in Kalk, durch welchen die Poren der Schale verstopft werden, ist bekannt. Die Appert'sche Methode der Aufbewahrung von Nahrungsmitteln durch Auskochen und Einschliessen derselben in hermetisch dichten Gefäßen beruht auf diesem Principe. Durch längeres Kochen wird nämlich der in den Speisen vorhandene atmosphärische Sauerstoff vollständig in Kohlensäure umgewandelt.

Aus demselben Grunde wirken die Substanzen antiseptisch, welche den zutretenden Sauerstoff der Atmosphäre begierig an sich ziehen,

wie die schweflige Säure, die Schwefelblumen, Eisenfeilspähne, Stickoxydgas u. s. w.

Die Wirksamkeit einer zweiten Classe von Antiseptics beruht darauf, dass dieselben mit den stickstoffhaltigen, namentlich eiweißartigen Substanzen, welche wegen der lockeren Verbindung ihrer Elemente die hauptsächlichsten Erreger der Fäulniß ausmachen, Verbindungen eingehen, in welchen die Elemente ihre leichte Beweglichkeit verlieren. Die organischen Stoffe gewinnen durch diese Verbindungen in ähnlicher Weise an Beständigkeit, wie die Mangansäure, die unterschweflige Säure u. s. w., welche nur so lange Bestand haben, als sie an Basen gebunden sind, von diesen getrennt aber sofort sich zersetzen. Zu diesen gehören die Mineralsäuren, der Holzessig, die arsenige Säure, die Gerbsäure, ferner das Quecksilberchlorid, das salpetersaure Silberoxyd, die schwefelsaure Alaunerde, Zinkchlorür, Kreosot etc. Beispiele für die Wirkung dieser Substanzen ließen sich in großer Menge anführen. Die Dauerhaftigkeit des Leders beruht bekanntlich auf einer chemischen Verbindung der leimgebenden Gebilde mit Gerbsäure. Die Erhaltung des geräucherten Fleisches ist die Folge von einer Coagulation des Albumins durch Kreosot, wodurch die Fleischstücke mit einer für die atmosphärische Luft undurchdringlichen Schicht umgeben werden.

Die Methode der Einbalsamirung von Leichen nach Gannal besteht der Hauptsache nach in Injection von Auflösungen der schwefelsauren oder essigsauren Alaunerde und arsenigen Säure. Zur Erhaltung von anatomischen Präparaten, welche noch weiter zerlegt werden sollen, reichen die Salze der Alaunerde aus, man läßt hier besser die gefährliche arsenige Säure weg. *Sucquet* empfahl zu diesem Zwecke die Injection einer Auflösung des schwefligsauren Natrons und Eintauchen der Präparate in Zinkchlorür. *Robin* redete dem unterschwefligsauren Zink, welches so leicht dargestellt werden kann, das Wort.

Die Methode, nach welcher die alten Aegypter ihre Leichen einbalsamirten, ist noch nicht hinreichend erforscht. Nachweislich ist es, dass sie außer aromatischen Substanzen besonders die antiseptische Kraft des Austrocknens, an der theilweisen Verkohlung der Mumien kenntlich, in Anwendung brachten.

F.

Fagin. Diese Substanz ist von *Buchner* und *Herberger* in den Bucheln, Bucheckern, den Früchten der *Fagus silvatica* aufgefunden worden. Sie ist aber bis jetzt nur sehr unvollständig gekannt. Nach *Zanon* erhält man dieselbe auf folgende Weise: durch Pressen von Oel befreite Bucheln werden durch Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit Kalkhydrat vermischt und verdunstet, der Rückstand mit Spiritus extrahirt und die Lösung abgedampft. Aus dem zurückbleibenden Extract zieht Wasser das Fagin aus und hinterläßt dasselbe beim Verdampfen als eine schön gelbe, zähe, süßlich und zugleich kratzend schmeckende Masse, die alkalisch reagirt und mit Schwefelsäure ein in Prismen krystallisirendes, graugelbes Salz liefern soll. Das Fagin ist für sich nicht unzersetzt destillirbar, soll aber mit Alkohol und Wasserdämpfen überdestilliren. Alkohol und Wasser sollen es leicht, Aether nur wenig lösen, concentrirte Säuren es zerstören.

V.

Fahlerz (*Cuivre gris.* — *Grey copper*). Zufolge *H. Rose's* zahlreichen Analysen von Fahlerzen kann deren Zusammensetzung durch die Formel $4RS \cdot R_2S_3 + 2(4R_2S \cdot R_2S_3)$ repräsentirt werden, in

welchem Ausdruck RS hauptsächlich $= FeS$ und ZnS (mitunter auch $= HgS$), $R_2S = Cu_2S$ und Ag_2S , $R_2S_3 = Sb_2S_3$ und As_2S_3 zu setzen ist. Dass Klaproth's Analysen zehn verschiedener Fahlzerze keine Resultate gegeben haben, welche mit dieser Formel in genaue Uebereinstimmung zu bringen sind, liegt ohne Zweifel größtentheils an den weniger vollkommenen chemischen Trennungsmethoden der damaligen Zeit. Berzelius hat an der Rose'schen Formel nur das auszusetzen, dass 4 : 3 ein ungewöhnliches Verhältniss der Schwefelmengen in den Basen zu den in den Säuren abgibt. Soll diese Formel sowohl für die silberhaltigen wie für die nicht silberhaltigen Fahlzerze gelten, so scheint dies zu der Annahme zu führen, dass das Atomgewicht des Silbers nur halb so groß sey, als es von Berzelius bestimmt wurde, wodurch sich nämlich AgS zu Ag_2S verändert, in welcher Form dasselbe eine analoge Zusammensetzung mit Cu_2S erhält. Diese Annahme gewinnt allerdings dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass das Product aus der specifischen Wärme des Silbers (Dulong und Petit, Regnault) und dem älteren Atomgewichte desselben sehr nahe die doppelte constante Zahl giebt. Auch kann der Umstand, dass Glaserz (AgS oder also Ag_2S) und Kupferglanz (Cu_2S) nicht dieselbe Krystallform besitzen, nach G. Rose's Untersuchungen nicht länger als ein Einwurf gegen die in Rede stehende Ansicht betrachtet werden, indem der genannte Forscher gefunden hat, dass der Kupferglanz durch Schmelzen und nachmaliges Erstarren seine Form in die des Glaserzes umändert. Auf der anderen Seite aber giebt es Gründe, welche gegen jene Herabsetzung des Silber-Atomgewichtes zu sprechen scheinen. Berzelius wendet nämlich ein, dass zufolge einer solchen Annahme Chlorsilber und Chlorblei, sowie gewisse mit einander isomorphe Silber- und Natronsalze keine analoge Zusammensetzung und dass Mennige und Natriumsuperoxyd die unwahrscheinliche Formel R_4O_3 erhalten würden. Welche dieser Ansichten die richtige sey, bleibt einstweilen unentschieden; jedenfalls hat es aber in neuester Zeit viel Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass zwei Verbindungen RS und R_2S mit einander isomorph seyn können (s. Isomorphie, polymere). — Die Krystallform des Fahlzerzes ist hemiedrisch-tetrahedral; das Tetraëder die vorherrschende Gestalt. Spaltbarkeit: oktaëdrisch, sehr unvollkommen. Bruch: muschlig bis uneben. Härte: zwischen Kalkspath und Flusspath. Spec. Gew.: 4,7 — 5,2. Farbe: stahlgrau bis eisenschwarz. Metallglanz. — Das Fahlzerz findet sich am häufigsten auf Gängen in der Ur-, Uebergangs- und Flötz-Formation, seltener auf Lagern im Urgebirge. — Ein zu den Fahlzerzen gehöriges Mineral ist der Tennantit (s. d.). — Zur chemischen Analyse der Fahlzerze bedient man sich am zweckmäßigsten der H. Rose'schen Methode, nach welcher das gepulverte Mineral in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird. Hierdurch theilt sich die Analyse in die der verflüchtigten und in die der nicht flüchtigen Chlormetalle, was eine große Erleichterung bei der weiteren Trennung gewährt.

Th. S.

Fahlunit, auch Triklasit genannt, ist ein Mineral, welchem nach Bisinger's und Trolle-Wachtmeister's Analysen, die Formel $3RO \cdot 2SiO_3 + 3(Al_2O_3 \cdot SiO_3) + 6HO$ beigelegt wurde. Das Glied RO repräsentirt hier Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Natron und Kali, das Glied RO_3 Thonerde und Eisenoxyd. Die Zusammensetzung dieses Minerals kann jedoch auch auf eine andere

Weise gedeutet werden (s. Isomorphie, polymere). Die Krystallform des Fahlunits ist monoklinoëdrisch (2- und 1gliedrig), anscheinend identisch mit der des Cordierits. Haidinger hält den Fahlunit für eine Pseudomorphose nach dem letzteren Minerale. Bruch: splittrig. Härte: etwas größer als die des Apatits. Spec. Gew. = 2,6. Farbe: grünlich, gelblich, bräunlich bis schwarz. Glanz: schwach, nur auf Krystallflächen deutlich. — Hat sich bis vor Kurzem nur in der Fahluner Gegend gefunden, ist neulich aber in bedeutender Menge in der Nähe der Stadt Krageröe im südlichen Norwegen angetroffen worden. Am erstgenannten Orte findet er sich theils in Bleiglanz und Kupferkies, theils in Talk- und Chloritschiefer, am letztgenannten in Talk-Glimmermassen eingewachsen, welche untergeordnete Zonen des dortigen Urgneuses bilden.

Th. S.

Faradayin s. Caoutschuköl. Bd. II. S. 72.

Farbe. Unter Farbe versteht man die eigenthümlichen Arten des Lichtes, welche bei der Brechung und Interferenz (s. Art. Licht) weißer Lichtstrahlen auftreten und welche die uns umgebenden Körper in unser Auge senden, wenn sie vom Lichte getroffen werden. Die letzteren unterscheidet man auch wohl durch den Namen Farben der natürlichen Körper. — Endlich versteht man unter Farbe nicht selten auch die Farbmateriale, womit man in der Technik solche Substanzen überzieht, welchen eine bestimmte Farbe ertheilt werden soll.

Die Farbe ist für den Chemiker und Mineralogen ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, ferner ist die Erklärung der natürlichen Farben eins derjenigen noch dunklen Probleme der Physik, zu deren Aufhellung die Chemiker und Physiker gleichmäÙig beitragen können, und es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn die dermaligen Kenntnisse und Ansichten über diesen Gegenstand hier dargelegt werden.

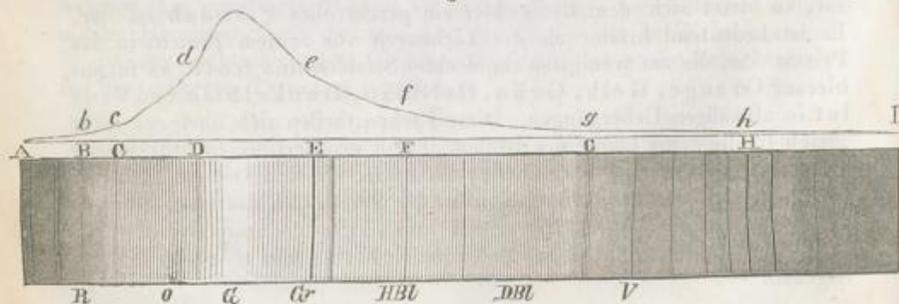
1. Farben durch Brechung oder prismatische Farben. Newton bewies zuerst, dass das weiÙe, ungefärbte Sonnenlicht eine unzählige Menge von Farbenstrahlen enthalte und durch Brechung in dieselben zerlegt werden könne. Wenn man in ein völlig finsternes Zimmer durch eine senkrechte Spalte von etwa 2 Ctm. Höhe und 0,5^{mm}. Breite mittelst eines Heliostates einen Streifen Sonnenlichtes in unveränderlicher wagerechter Richtung eintreten, und auf die eine Seitenfläche eines Flintglasprisma's von 60° brechendem Winkel fallen lässt, so erfährt, wenn die brechende Kante des Prisma's senkrecht steht, jeder einzelne Strahl eine Ablenkung in wagerechter Richtung. Stellt man senkrecht auf die Richtung des mittleren Strahles in dem abgelenkten Lichtbüschel in einiger Entfernung hinter dem Prisma einen weißen Schirm auf, so bietet sich dem Beobachter ein prachtvolles Farbenbild dar. Es ist bedeutend breiter als der Lichtstreif vor seinem Eintritt in das Prisma war; die am wenigsten abgelenkten Strahlen sind Roth; es folgen hierauf Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Dunkelblau und Violet in allmäligen Uebergängen. Diese Farben theilen sich übrigens nicht gleich in die ganze Länge des Bildes. Theilt man letztere in 360 gleiche Theile, so werden etwa 56 Theile von Roth, 27 von Orange, 27 von Gelb, 46 von Grün, 48 von Gelbblau, 47 von Dunkelblau und 109 von Violet eingenommen. Es lassen sich indessen weder die Grenzen des ganzen Farbenbildes, noch die der einzelnen Farben mit absoluter Schärfe angeben. —

Betrachtet man dieses Farbenbild durch ein gleiches Prisma in umgekehrter Lage, so gewahrt man auf dem weissen Schirme nur einen hellen Fleck, zum Beweise, dass die verschiedenfarbigen Strahlen wirklich im weissen Sonnenlicht enthalten waren und dass sie, wie durch verschieden starke Brechung getrennt, so durch eine gleich verschiedene Brechung im umgekehrten Sinn wieder in weisses Licht vereinigt werden können. Diese Analyse des weissen Lichtes durch das Prisma wird *Farbenzerstreuung* genannt.

Davon, dass die ungleiche Brechbarkeit die Ursache der Farbenzerstreuung ist, überzeugt man sich leicht, wenn man in dem Schirm an der Stelle der rothen, der gelben oder blauen Strahlen Oeffnungen anbringt, und die hindurch gehenden Lichtbüschel zum zweitenmal der Wirkung eines Prisma's aussetzt. Je näher ein Strahl am blauen Ende des Farbenbildes liegt, desto stärker wird er abgelenkt. Zugleich aber giebt das zweite Prisma noch eine abermalige Farbenzerstreuung zu erkennen, woraus offenbar hervorgeht, dass an jeder Stelle des ersten Farbenbildes noch Strahlen von ungleicher Brechbarkeit auftreten. Der Grund hiervon ist, dass jede senkrechte Lichtlinie in der angewandten Lichtspalte ein eigenthümliches Farbenlicht giebt, und dass diese verschiedenen Bilder auf dem weissen Schirme sich nur theilweise decken. Je enger man die Lichtspalte wählt, und je weiter man den Schirm von dem Prisma entfernt, desto reiner oder homogener, aber auch desto lichtschwächer wird die Erscheinung.

Bei weitem am reinsten aber erhält man das Farbenbild, wenn man ein Prisma von vollkommen gleichartiger Masse vor dem Objectivglase eines guten Fernrohrs anbringt, nachdem man das Augenglas des Rohrs so eingestellt hat, dass man die Spalte, durch welche das Licht in das dunkle Zimmer dringt, scharf begrenzt erblickt. Indem Fraunhofer auf diese Weise das Farbenbild beobachtete, fand er sämmtliche Theile desselben mit schwarzen Linien von größerer oder geringerer Breite durchschnitten, welche mit der brechenden Kante des Prisma's parallel liefen. Diese dunklen Zwischenräume (nach späteren Beobachtungen Brewster's etwa 2000) beweisen, dass die Farbenstrahlen von der Brechbarkeit, wie sie diesen Stellen zukommt, im weissen Sonnenlichte ganz fehlen. Sie geben diesen Beweis, weil sie unverändert auftreten, so lange man directes oder zurückgeworfenes Sonnenlicht anwendet, die feste oder flüssige Masse des Prisma's mag seyn, welche sie will, während bei Anwendung anderer Lichtquellen diese Streifen entweder fehlen, oder durch andere dunkle oder helle Linien ersetzt sind. Das Farbenbild eines Flintglasprisma's bietet den Anblick, den Figur 1

Fig. 1.



zeigt. Da die schwarzen Linien das einzige Mittel abgeben, bestimmte Stellen im Farbenbilde unzweideutig zu bezeichnen, so wählte Fraunhofer zu diesem Zweck insbesondere die Linien *B* und *C* im Roth, *D* im Orange, *E* an der Grenze von Gelb und Grün, *F* im Grün nahe an der Grenze des Blau, *G* im Dunkelblau und *H* im Violet.

Das Größenverhältniss der Farbenräume zwischen diesen dunklen Linien wechselt mit der Substanz des Prisma's und es ist daher zur vollständigen Ermittlung der Farbenvertheilung, welche die Substanz irgend eines Prisma's giebt, die Beobachtung der Brechungscoefficienten (s. Art. Licht) von wenigstens 6 jener Fraunhofer'schen Linien erforderlich. Die folgende Tabelle enthält die Brechungscoefficienten der jenen Stellen entsprechenden Strahlen für Flintglas. —

	Brechungscoeff. im Flintglase.	Wellenlängen in der Luft. Millim.	Helligkeit.
B	1,627749	0,000688	0,032
C	1,629681	0,000656	0,094
D	1,635036	0,000589	0,640
			1,000
E	1,642024	0,000526	0,480
F	1,648260	0,000484	0,170
G	1,660285	0,000429	0,031
H	1,671062	0,000393	0,006

Die Fortpflanzung des Lichtes beruht auf Wellenbewegung und die verschiedenen Farben sind durch eine verschiedene Schwingungsdauer und demnach auch durch Wellen von verschiedener Länge bedingt (s. Artikel Licht). Die längsten Wellen entsprechen den rothen, die kürzesten den brechbarsten violeten Strahlen. Das Beugungsfarbenbild, welches mit Hilfe von feinen Gittern beobachtet wird und dieselben schwarzen Linien enthält, wie das Farbenbild des Prisma's, gestattet Fraunhofer die genaue Messung der jenen Linien entsprechenden Wellenlängen. Dieselben sind in die obige Tabelle aufgenommen, um bei der Erklärung der Entstehung natürlicher Farben benutzt zu werden. Zu demselben Zwecke hat man auch auf den verschiedenen Grad der Lichtstärke Rücksicht zu nehmen, welchen die einzelnen Theile des prismatischen Farbenbildes darbieten.

Fraunhofer hat, indem er die Lichtstärke der hellsten Stelle zwischen der Linie *D* und *E* als Einheit annahm, die in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen als Maasse der Helligkeit in der Nachbarschaft der dunklen Linien gefunden. Die Zu- und Abnahme der Helligkeit wird durch die in der Figur 1 dargestellte Curve *A, b, c, d, e, f, g, h, I* versinnlicht. Nimmt man die Lichtmenge im Raume *DE* zur Einheit, so ist die im Raume *BC* = 0,021, im Raume *CD* = 0,299, in *EF* = 0,238, in *FG* = 0,185, in *GH* = 0,035. Die Ursache dieser ungleichen Helligkeit kann entweder eine objective seyn, also in größerer Schwingungsweite der mittleren, insbesondere der gelben Strahlen bestehen, oder sie kann eine subjective seyn, und auf einer für gewisse Schwingungsdauer vorzugsweisen starken Resonanzfähigkeit der Netzhaut beruhen, worüber man die Ansichten von Melloni¹⁾ und von A. Seebeck²⁾ nachlesen kann.

¹⁾ Pogg. Ann. LVI., 574.

²⁾ Pogg. Ann. LXII., 571.

Wie schon angeführt, entsteht aus der Wiedervereinigung aller prismatischen Farbenstrahlen weißes Licht. Das Licht nimmt dagegen jedesmal eine Färbung an, sobald man eine oder mehrere Farben von der Vereinigung ausschließt. Unterdrückt man z. B. die rothen Strahlen, so entsteht aus der Mischung der übrigen eine grüne Farbe. Unterdrückt man Roth und Orange, so geht der grüne Ton in's Blaue über. Die grüne Farbe im ersten Fall würde das von der Vereinigung ausgeschlossene Roth, der blaue Ton im zweiten Falle würde die Mischung von Roth und Orange zu Weiß ergänzen. Zwei Farbenmischungen, welche geeignet sind, durch ihre Vereinigung Weiß zu erzeugen, heißen in Beziehung auf einander Complementärfarben.

Die Darstellung des weißen Lichtes aus den sieben Farben, sowie der zu irgend einer Farbe gehörigen Complementärfarbe, kann, wenn auch nicht in größter Vollkommenheit, mittelst des Farbenkreises geschehen. Dieser Farbenkreis muss rasch um eine Axe, welche durch seinen Mittelpunkt geht, gedreht werden können. Er wird in Sektoren getheilt, in welche die sieben Farben möglichst schön und rein so aufgetragen werden, dass das Roth $60\frac{3}{4}^{\circ}$, Orange $34\frac{1}{4}^{\circ}$, Gelb $54\frac{2}{3}^{\circ}$, Grün $60\frac{3}{4}^{\circ}$, Hellblau $54\frac{2}{3}^{\circ}$, Dunkelblau $34\frac{1}{4}^{\circ}$, Violet $60\frac{2}{3}^{\circ}$ einnimmt. Bei hinlänglich schneller Drehung dieser Scheibe vermischen sich die Eindrücke aller Farben zu einem Grauweiß. Bedeckt man dagegen einzelne Farben mit schwarzen Sektoren von Pappe, so erhält man bei der Drehung aus der Mischung der übrigen die entsprechende Complementärfarbe.

2. Interferenzfarben. Wenn zwei homogene, gleichgefärbte Strahlen einen gemeinsamen Eindruck im Auge hervorbringen, so hängt ihre Wirkung nach den einfachsten Grundsätzen der Wellenbewegung (s. Art. Licht) von der Schwingungsphase ab, welche beide Strahlen an einem und demselben Punkte zeigen. Beträgt der Gangunterschied derselben eine halbe Wellenlänge oder irgend eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen, so löschen sie sich, vorausgesetzt dass sie gleiche Lichtstärke haben, vollkommen aus. Sie summiren dagegen ihre Wirkung, wenn der Gangunterschied gleich Null oder gleich irgend einer Anzahl ganzer Wellenlängen ist. Es folgt aus dieser Betrachtung, dass an einem Punkte, an welchem zwei weiße Lichtstrahlen von verschiedener Phase zusammentreffen, jedesmal eine Färbung eintreten muss. Ihr Gangunterschied hat ein verschiedenes Verhältniss zu den Wellenlängen der verschiedenen Farbenstrahlen. Er kann einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen für die eine und einer geraden Anzahl Wellenlängen der anderen Farbe gleichkommen. Die erstere Farbe verlischt, und die Complementärfarbe derselben tritt verstärkt auf. Verschieden große Wege, welche weiße Lichtstrahlen bei der Zurückwerfung an der oberen und unteren Grenze dünner, durchsichtiger Mittel (Newton'sche Farbenringe), oder bei dem Durchgang durch enge Spalten und bei dem Vorbeigehen an den Kanten undurchsichtiger Körper (Beugung; die schillernden Farben mancher Vogelfedern, des Perlmutter, des Opals gehören dahin) zurücklegen, ferner die ungleiche Geschwindigkeit, womit das in zwei Strahlenbüschel gespaltene Licht in krystallisirten Mitteln fortgeht (doppelte Brechung), sind ebenso viele Ursachen des Gangunterschiedes zusammenwirkender Lichtstrahlen und somit auch Ursachen der mannichfachsten und prachtvollsten Farben-

erscheinungen. Man darf dieselben daher unter dem gemeinsamen Namen Interferenzfarben begreifen. —

Unter allen Interferenzfragen dienen vorzugsweise die Newton'schen Farbenringe oder die Farben dünner Blättchen zum Ausgangspunkte für die Erklärung der Farben der natürlichen Körper und es sollen darum die in Artikel Licht erörterten Gesetze dieser Farbererscheinung hier kurz aufgeführt werden.

1. Lässt man auf zwei sehr wenig gegen einander geneigte ebene Glasplatten homogenes rothes Licht senkrecht einfallen, so bemerkt man an dem Ende, an welchem die Platten fest auf einander gedrückt sind, einen schwarzen Streif. Obgleich hier ein Wegunterschied nicht stattfindet, so wird doch die Schwingungsphase des an der oberen Fläche der unteren Platte zurückgeworfenen Lichtes um $\frac{1}{2}$ Wellenlänge geändert, so dass dasselbe das an der unteren Fläche der oberen Platte reflectirte Licht aufhebt. Es folgen nun abwechselnd helle und dunkle Streifen, helle da, wo die zwischen beiden Platten befindliche Luftschicht eine Dicke von $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4} \dots$ Wellenlängen des rothen Lichtes beträgt oder wo dieselbe gleich 0,000172; 0,000516; 0,000860... Millimeter ist. Der Wegunterschied beider Strahlen ist hier $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ Wellenlängen und dazu die um $\frac{1}{2}$ Welle geänderte Phase des unten reflectirten Strahles, giebt für die hellen Streifen Gangunterschiede von 1, 2, 3... ganzen Wellenlängen, so dass man nichts Anderes als verstärktes Licht erwarten kann. Den dunklen Streifen entsprechen die Dicken 0, $\frac{2}{4}, \frac{4}{4} \dots$ Wellenlängen, oder 0; 0,000344; 0,000688 Millimeter, also Phasenunterschiede von $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ Wellenlängen.

2) Im violetten Lichte rücken die Streifen enger zusammen, wie wegen der kürzeren Wellenlänge desselben nicht anders zu erwarten ist; überhaupt stehen die Durchmesser der Ringe in verschiedenfarbigem Lichte im Verhältniss der Wellenlängen.

3) Im durchgehenden Lichte sieht man dieselbe Erscheinung mit dem Unterschiede, dass die hellen und dunklen Streifen ihre Stelle gewechselt haben.

4) Im weißen Lichte decken sich die Streifen der verschiedenen Farben theilweise und in der Farbenreihe, welche hier auftritt, hat man verschiedene Ordnungen unterschieden, welche hier aufgezählt werden sollen, da sie in den meisten Fällen als Normalscala zur Bezeichnung der Farbennüancen dienen. Wenn man auf eine ebene Glasplatte von guter Politur ein convexes Glas von großer Brennweite andrückt, so bemerkt man im zurückgeworfenen Lichte die folgende Farbenreihe.

Erster Ring oder erste Ordnung: Schwarz, sehr blasses Blau, glänzendes Weiß, Gelb, Orange, Roth.

Zweiter Ring oder zweite Ordnung: dunkles Purpurroth oder Violet, Blau, Grün (sehr unvollkommen, ein Gelbgrün), lebhaftes Gelb, Carmoisinroth.

Dritter Ring oder dritte Ordnung: Dunkelblau, Blau, volles Grasgrün, schönes Gelb, Blassroth, Carmoisin.

Vierter Ring oder vierte Ordnung: Grün (matt und bläulich), blasses Gelbroth, Roth.

Fünfter Ring oder fünfte Ordnung: Blasses Blaugrün, Weiß, Blassroth.

Sechster Ring oder sechste Ordnung: Blasses Blaugrün, Blassroth.

Siebenter Ring oder siebente Ordnung: Sehr blasses Blaugrün, sehr blasses Roth.

Es lässt sich genau angeben, in welcher Stärke die Elementarstrahlen des prismatischen Bildes in den hier enthaltenen Mischfarben enthalten sind. Doch wollen wir hier auf diesen Gegenstand nicht weiter eingehen.

5) Im durchgehenden Lichte ist die Erscheinung zu der in Nro. 4 beschriebenen rein complementär.

Seifenblasen oder Blättchen von dünn ausgeblasenem Glase zeigen diese Farben besonders lebhaft. Die Farben des angelaufenen Stahles kommen auf gleiche Weise mittelst einer dünnen durchsichtigen Oxydschicht zu Stande.

3. Die Farben der natürlichen Körper. Farben zeigen die Körper nur, wenn sie dem Lichte ausgesetzt sind, und die Beschaffenheit dieser Farben hängt von der Beschaffenheit des Lichtes ab. Weiße Körper erscheinen, wenn sie den homogenen rothen Strahlen des Farbenbildes ausgesetzt werden, vollkommen roth; in den gelben Strahlen gelb und im blauen Felde blau. Ohnedem würde das prismatische Farbenbild auf dem Schirme gar nicht sichtbar werden. Körper von reiner rother Farbe haben dagegen im gelben und noch mehr im blauen Felde ein dunkles, aschfarbenes Ansehen, und ähnlich verhalten sich blaue Körper in den rothen Strahlen. Es sind dies Beweise genug, dass die Farbe der Körper nicht an denselben haftet, sondern nur durch eine besondere Beziehung des Lichtes zu denselben bedingt wird. Man ist durch die angeführten Thatsachen zu dem Schlusse vollkommen berechtigt, dass ein Theil der im weißen Lichte enthaltenen Farbenstrahlen in der Masse der farbigen Körper erlischt und dass die Mischung der übrigen Strahlen, welche, von dem Körper ausgehend, zum Auge gelangen, jenem seine eigenthümliche Farbe ertheilen.

Es ist hier der Ort, einiger Versuche zu erwähnen, welche den Zweck hatten, zu zeigen, dass die außerordentliche Mannichfaltigkeit der Farben, welche von der Natur geboten wird, durch Mischung prismatischer Farben hervorgebracht werden können. Mayer nahm an, alle Farben seyen Mischungen von Roth, Gelb und Blau und construirte zur Darstellung der Mischfarben das Farbdreieck. Dasselbe ist ein gleichseitiges Dreieck, welches durch Parallellinien mit den Seiten, deren jede in eine Anzahl z. B. 100 gleicher Theile getheilt ist, in eine Menge kleiner gleichseitiger Dreiecke, also in unserem Falle in 4950 zerlegt wird. Mayer legt das ganze Dreieck mit Ausnahme der an einer Seite liegenden Reihe mit einem verdünnten Gummigtton an. Er wiederholt dieses dann, indem er die zwei unteren Reihen freilässt u. s. f., so dass nur das letzte Dreieckchen in der Ecke die volle gelbe Färbung erhält. Dieselbe Operation wird nun mit Berlinerblau und Carmin in Beziehung der beiden anderen Seiten des Dreiecks wiederholt. Die an dem Umfange des Dreiecks zunächst liegenden Felder enthalten zwischen Gelb und Blau 98 Nüancen von Grün, zwischen Blau und Roth ebenso viele Abwechslungen von Violet und zwischen Roth und Gelb die verschiedenen Arten des Orange. Die in der Mitte des Dreiecks liegenden Felder zeigen noch zusammengesetztere Mischfarben. — Zu ähnlichem Zwecke hat Calau eine Farbenpyramide, und Runge eine Farbenkugel construiert. Auf letzterer enthält ein größter

Kreis an drei um 120° von einander entfernten Punkten reines Gelb, Blau und Roth; zwischen diesen Punkten aber dieselben Mischungen, welche am Umfange des Mayer'schen Dreiecks auftreten. Nach dem einen Pole dieses großen Kreises hin gehen die Farbennüancen desselben allmählig in Schwarz, nach dem anderen Pole allmählig in Weiß über.

Wenn man auch mit Hülfe eines dieser Mittel leicht die 30000 Farben darstellen kann, welche die römischen Künstler in der Mosaik unterscheiden, so wird man doch begreiflicher Weise nie die Reinheit und Mannichfaltigkeit der Farben der Natur erreichen.

Indessen sieht man auch ohnedem ein, dass die Anzahl der Farbentöne, welche aus den prismatischen Bildern, die uns unsere verschiedenen Lichtquellen liefern, zusammengesetzt werden können, unbegrenzt ist, und die Erklärung der Bildung der natürlichen Farben wird vielmehr darin bestehen, nachzuweisen, auf welche Art einzelne Strahlen des weißen Lichtes in den farbigen Körpern ausgelöscht werden.

Ehe wir die bis jetzt gemachten Versuche einer solchen Erklärung mittheilen, führen wir noch eine von Newton gegebene empirische Regel an, wornach die Farbe einer Mischung gefunden wird, wenn ihre Bestandtheile bekannt sind. Diese Regel beruht zwar nicht auf wissenschaftlicher Grundlage, bewährt sich aber in der Erfahrung so gut, dass sie in der Farbentheorie mit Nutzen gebraucht werden kann. Man theilt eine Kreislinie in 7 Theile, und trägt in jeden derselben eine der 7 prismatischen Farben ein, so dass dem Roth, dem Grün, dem Violet Bogen von $60^\circ 45'$, dem Orange und Dunkelblau von $34^\circ 11'$ und dem Gelb und Hellblau von $54^\circ 41'$ entsprechen. Es versteht sich übrigens, dass nur die Mitte dieser Bogen die genannten Farben ganz rein enthalten, dass von da aus zu den nächsten Farben aber gerade so gut Uebergänge stattfinden, wie in dem prismatischen Farnebilde. Wenn nun aus Elementarfarben eine Mischfarbe gebildet werden soll, so denkt man sich auf die Schwerpunkte der entsprechenden Bogen des Farbkreises Gewichte gesetzt, welche den Intensitäten der zu mischenden Elementarfarben proportional sind. Man bestimmt alsdann den Schwerpunkt dieser Gewichte und verbindet denselben mit dem Mittelpunkt des Kreises. Die Verbindungslinie weist auf die Mischungsfarbe hin, und letztere nähert sich um so mehr dem Weiß, je kürzer die Verbindungslinie ist. Fällt der gesuchte Schwerpunkt in den Mittelpunkt des Kreises selbst, so ist die Mischung reines Weiß.

Der einfachste Ausdruck, in welchen man die Entstehung natürlicher Farben gewöhnlich zu fassen pflegt, ist der, dass man sagt, es werden nur gewisse Farbenstrahlen des weißen Lichtes von dem farbigen Körper zurückgeworfen, und die übrigen, welche eine complementäre Farbe bilden, dringen in die Masse des Körpers ein und werden, wenn derselbe undurchsichtig ist, vollständig verschluckt oder absorbirt. Man muss nebenbei als ausgemacht betrachten, dass die Farbe eines Körpers nur erst bei einer bestimmten Dicke desselben zu Stande kommt; denn alle Körper nehmen, wie stark sie auch gefärbt seyn mögen, durch Verminderung der Dicke einen helleren Ton an. Der Strich gefärbter Mineralien ist immer blasser als die eigenthümliche Farbe derselben. Gefärbte durchsichtige Gläser und Flüssigkeiten werden farblos, wenn sie in hinlänglich dünnen Schichten angewandt werden. Scheinbar farblose Körper, wie Luft und Wasser,

nehmen in sehr tiefen Schichten Farbe an, wie z. B. Luft die blaue, das Wasser die grüne Farbe.

In jedem Falle müssten, der obigen Ansicht über die Entstehung der Farben gemäß, die gefärbten durchsichtigen, sowie die undurchsichtigen Mittel, letztere bei hinlänglich dünner Schicht im durchgehenden Lichte jedesmal die complementäre Farbe zu derjenigen zeigen, welche man beim reflectirten Lichte beobachtet. Die Luft, welche, wie man bei untergehender Sonne beobachtet, vorzugsweise die rothgelben Strahlen durchlässt, dagegen, wie bekannt, die blauen reflectirt; das Meerwasser, welches im zurückgeworfenen Lichte grün, und nach dem Berichte der Taucher purpurroth erscheint; das Gold, welches das gelbe Licht zurückwirft und in dünnen Schichten das blaue durchlässt, scheinen diese Ansicht zu bestätigen. Die meisten durchsichtigen gefärbten Mittel aber zeigen im durchgehenden Licht dieselbe Farbe wie im zurückgeworfenen und nöthigen zu der Annahme, dass ein Theil der im weissen Lichte enthaltenen Strahlen entweder in der Masse des Körpers eine vollständige Vernichtung oder Absorption erleidet, oder dass der Zustand des Lichtäthers in diesen Körpern der Art sey, dass er die in jenen Strahlen entsprechenden Schwingungsbewegungen weder aufzunehmen, noch fortzupflanzen vermöge.

Manche durchsichtige, gefärbte Körper bieten die besondere Eigenthümlichkeit dar, dass sie bei zunehmender Dicke nicht blofs wie andere Körper dunkler werden, sondern auch ihre Farbe wechseln. Solche zweifarbige oder dichromatische Mittel sind z. B. die gelben Gläser, deren Farbe bei zunehmender Dicke durch Braun in Roth übergeht; ferner Auflösungen von Saftgrün und salzsaurem Chromoxyd, welche in dünneren Schichten grün sind, bei wachsender Dicke aber durch eine schwarzgelbe, bräunliche Färbung in Bluthroth übergehen, endlich das Smalteglas, welches in geringen Dicken rein blau ist, bei sehr grossen Dicken aber eine tiefrothe Farbe zeigt.

Zur Erklärung des Phänomens, welches z. B. das salzsaure Chromoxyd darbietet, reicht hin, eine sehr starke Absorption der orangen, gelben, blauen und violeten Strahlen, eine weniger starke für die grünen und nur eine sehr geringe Absorption für die äussersten rothen Strahlen anzunehmen, so dass, wenn man eine Curve construirte, deren Ordinaten den Grad der Durchsichtigkeit für die verschiedenen Farbenstrahlen des Spectrums darstellen, diese zwei Maxima, eines für die grünen und ein zweites höheres für die äussersten rothen Strahlen erhalten würde. Herschel¹⁾ wählt zur Erläuterung das folgende Zahlenbeispiel: Es sey für das salzsaure Chromoxyd und die Einheit der Dicke die Absorption der äussersten rothen Strahlen 0,1; der mittleren rothen, orangen und gelben 0,9; der grünen 0,5; der blauen, dunkelblauen und violeten 0,9; ferner bestehe ein Bündel weissen Lichtes aus 10000 gleich stark leuchtenden Strahlen, welche in die verschiedenen Farben so vertheilt sind, wie die erste Spalte der folgenden Tabelle angiebt; so zeigen die folgenden Spalten derselben, wie viele jener Strahlen nach Durchlaufung der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6fachen Dickeinheit noch übrig sind.

¹⁾ Vom Licht, übersetzt von Schmidt, Seite 248.

	Aufangs.	1fache Dicke.	2fache Dicke.	3fache Dicke.	4fache Dicke.	5fache Dicke.	6fache Dicke.
Äußerstes Roth	200	180	162	146	131	118	106
Roth und Orange	1300	130	13	1	0	0	0
Gelb	3000	300	30	3	0	0	0
Grün	2800	1400	700	350	175	87	43
Blau	1200	120	12	1	0	0	0
Dunkelblau	1000	100	10	1	0	0	0
Violet	500	50	5	0	0	0	0

Durch die starke Absorption der orangen, gelben und blauen Strahlen wird anfänglich etwa bis zur dritten und vierten Schicht das Grün überwiegend. Nach Durchlaufung der fünften und sechsten Schicht aber macht sich der Einfluss der rothen Strahlen geltend, welche fast ungeschwächt durchgehen, während von den grünen Strahlen nur noch etwa 2 Proc. von der anfänglichen Menge übrig sind.

Um zu erfahren, aus welchen Elementarbestandtheilen irgend eine Farbe gemischt ist, muss man einen Strahlenbüschel derselben durch das Prisma analysiren. Am besten eignen sich hierzu die gefärbten durchsichtigen Substanzen. Man kann einen Streifen weissen Sonnenlichtes, welcher durch eine Spalte in's dunkle Zimmer tritt, durch ein gefärbtes Glas oder durch eine farbige Flüssigkeit gehen lassen und dann mit dem Prisma zerlegen, oder man kann dieses Licht zuvor zerlegen und es dann durch das gefärbte Mittel betrachten; es wird dies für das Resultat der Beobachtung gleichgültig seyn. Man bemerkt alsdann immer, dass einzelne Theile des prismatischen Farbenbildes geschwächt, wie mit einem Schatten überzogen sind, oder auch, dass an die Stelle der Farben völlig dunkle Räume treten, oder endlich, dass scharf begrenzte senkrechte schwarze Linien meist in größerer Zahl, ähnlich den von Fraunhofer gefundenen Linien die Farben durchschneiden. Diese Erscheinungen sind so mannichfaltig, wie die Farbtöne der Natur. Sie ändern sich nicht nur mit der Art, sondern auch mit der Dicke des durchsichtigen Mittels.

Analysirt man z. B. das Licht, welches durch ein Smalteglas von $\frac{1}{2}$ Millimeter Dicke gegangen, so findet man das äußerste Roth und das Violet besonders stark, weniger stark das mittlere Roth und mittlere Gelb, noch schwächer Orange und Grün. Bei Anwendung eines Glases von 1 mm. Dicke wird ein Theil des rothen Lichtes vom anderen durch einen breiten, völlig schwarzen Streifen getrennt, übrigens reicht das Roth in völliger gleicher Färbung fast bis zur Linie D des Farbenbildes. Eine schmale schwarze Linie trennt hier das Roth vom Gelb, welches ein gut begrenzter Streif von großem Glanz und reiner Farbe ist. Das Grün ist schwach und schlecht begrenzt, das Violet geht fast ohne Verlust hindurch. Bei 2 mm. Dicke behält fast nur das äußerste Roth und Violet seine Lichtstärke, während die mittleren Farben fast ganz verschluckt werden.

Der eben erwähnte und ähnliche Versuche führten Brewster¹⁾ zu einer Ansicht über die Mischung der Farben, welche hier erwähnt zu werden verdient. Da nämlich das durch Smalteglas betrachtete Farbenbild eine Menge rother und gelber Strahlen von ganz gleicher Färbung, aber sehr verschiedener Brechbarkeit zeigt, so glaubte Brewster hier-

¹⁾ Edinburgh Philosophical Transactions, Vol. IX.

aus schliessen zu dürfen, dass Farbe und Brechbarkeit in keiner nothwendigen Beziehung ständen, und dass also auch Strahlen von verschiedener Farbe eine gleiche Brechung durch das Prisma erleiden könnten. Da in dem Farbenbild, welches man durch Smalteglas betrachtet, Roth von Gelb durch eine schwarze Linie getrennt und das Orange verschwunden ist, so sah Brewster hierin eine Bestätigung seiner Ansicht, dass die Zerlegung des Lichtes durch das Prisma nicht die einzig mögliche sey, sondern noch durch die Absorption in gefärbten Mitteln vervollständigt werden könne.

Da drei Farben, Grundfarben, zur Erzeugung aller möglichen Mischungen ausreichen, so glaubte Brewster auch nicht mehrere annehmen zu müssen, und gestützt auf seine Absorptionsversuche, wählte er hierzu Gelb, Roth und Blau. — Bemerkenswerth ist noch der Umstand, dass Brewster eine über das ganze Farbenbild verbreitete Menge weissen Lichtes gefunden zu haben angiebt, welches durch das Prisma nicht weiter zerlegbar sey.

Was nun die Erklärung der Art betrifft, wie die Absorption gewisser Farbenstrahlen in den gefärbten Mitteln zu Stande kommt, so könnte man annehmen, dass der besondere Zustand des Lichtäthers in diesen Körpern entweder die Fortpflanzung der Schwingungsbewegung einzelner Farbenstrahlen gar nicht oder doch nicht in der Stärke gestatte, dass dieselben einen wirksamen Eindruck auf das Auge hervorzubringen vermögen. Diese Hypothese wird indessen äusserst unwahrscheinlich, wenn man die Menge von Absorptionen in's Auge fasst, welche Brewster und Miller in dem durch Jod- und Bromgas und in noch größerer Ausdehnung in dem durch salpetrigsaure Dämpfe gegangenen Lichte entdeckt haben. Die letztere Gasart z. B. bringt 2000 schwarze Linien in dem prismatischen Farbenbilde einer Lichtflamme hervor, und es möchte schwer seyn, sich einen solchen Zustand des Lichtäthers in dem salpetrigsauren Gase zu denken, dass 2000 verschiedene Lichtgattungen nicht, die dazwischen liegenden aber mit Leichtigkeit fortgepflanzt würden.

Es mag übrigens bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass die Absorptionserscheinungen in den genannten Gasen die Vermuthung rechtfertigen, dass auch die etwa 2000 Linien, welche man in dem Sonnenlichte aufgefunden hat, von einer Absorption in der Sonnen- und Erdatmosphäre herrühren. Diese Vermuthung erhält eine Bestätigung in der Wahrnehmung Brewster's, dass die Linien von der Höhe über der Meeresfläche, sowie von der Tages- und Jahreszeit nicht ganz unabhängig sind. — Andere Lichtquellen zeigen in dieser Beziehung auch andere Erscheinungen. Das Licht des Sirius hat drei breite Streifen, einen im Grünen und zwei im Blauen. Der Stern Pollux zeigt viele schwache Linien. Das Kerzenlicht hat einen sehr hellen Streifen zwischen Roth und Gelb und einen weniger scharfen im Grünen, überhaupt zeigen die Flammen verschiedener brennbarer Stoffe und das Licht glühender fester Körper die grösste Mannichfaltigkeit in der Vertheilung von Hell und Dunkel in ihrem prismatischen Farbenbilde. Die meisten Salzarten, mögen sie flüchtig seyn oder nicht, ertheilen den Flammen besondere Farben. Kalksalze z. B. geben Ziegelroth, Strontiansalze ein prächtiges Carmoisin, Baryt- und Kupfersalze Grün oder Blaugrün, Sodasalze, wie namentlich Kochsalz, ein homogenes Gelb.

Eine andere Hypothese über die Natur der Absorption ist zuerst von Newton aufgestellt und neuerdings von Wrede weiter ausgeführt und

mit Glück auf die Erscheinungen angewandt worden, welche Jod- und Bromgas darbieten. Die Ansicht besteht darin, dass die Farben der natürlichen Körper aus der Interferenz der an der Oberfläche und der in verschiedenen Tiefen innerhalb der Substanz zurückgeworfenen Strahlen hervorgehen.

Nimmt man vorläufig an, dass das Licht, welches ein farbiger Körper uns zusendet, aus zwei Theilen bestehe, deren erster von der Oberfläche, der zweite im Inneren der Substanz in einer gewissen Tiefe b zurückgeworfen sey, und dass dabei, wie bei jeder Zurückwerfung, ein gewisser Lichtverlust stattfinde, so wird der zweite schwächere Theil gegen den ersteren einen Gangunterschied $2b$ erhalten haben, und es werden im weissen Lichte alle die Farbenstrahlen geschwächt erscheinen, deren halbe Wellenlängen in ungerader Anzahl in dem Verzögerungsraume enthalten sind. *Wrede* zeigte nun durch sehr einfache mathematische Entwicklungen, dass eine Schwächung des Lichtes dieselben Stellen des prismatischen Lichtes trifft, wenn, wie es in der Natur immer der Fall seyn wird, eine große Menge von Zurückwerfungen zwischen der Oberfläche und der ersten Schichte im Inneren stattgefunden hat. Er bewies ebenso, dass die dunkeln Stellen dieselben bleiben, wenn man eine große Menge gleichdicker Schichten hinter einander annimmt und deren gemeinsame Wirkung auf das eindringende Licht betrachtet. Nur der Unterschied zwischen der größten und kleinsten Lichtstärke der verschiedenen Stellen nimmt mit der Dicke des absorbirenden Mittels zu. Es ergiebt sich, dass wenn der Verzögerungsraum $2b \frac{1}{20}$ der Wellenlänge des rothen Lichtes gleich ist, alle Farben nur wenig und sehr nahe gleich stark absorbirt werden, so dass das Mittel durchsichtig und farblos erscheint.

Nimmt man $2b = \frac{1}{4}$ Wellenlänge des rothen Lichtes, so kommt das ganze Farbenbild einem Minimum der Lichtstärke näher, insbesondere das violete Ende, so dass der Körper wenig durchsichtig ist und eine in's Rothe gehende Farbe annimmt. Wählt man dagegen den Verzögerungsraum gleich der halben Wellenlänge des grünen Lichtes, so haben alle Farben ein Minimum der Lichtstärke, und wenn dasselbe unter der Grenze der Empfindlichkeit unseres Auges liegt, so ist der Körper undurchsichtig. Je größer der Vergrößerungsraum wird, desto mehr Abwechselungen von Hell und Dunkel werden auftreten. Für eine Verzögerung $= 0,1$ mm. erhält man so viel Absorptionen, als durch das Jodgas.

Da in den verschiedenen Körpern sowohl die Größe des Verzögerungsraumes, als auch die Stärke des Lichtverlustes, welcher bei jeder Reflexion eintritt, verschieden angenommen werden kann; da es ferner denkbar ist, dass in einem und demselben Körper zwei oder mehrere Verzögerungsursachen verbunden vorkommen, so scheint es allerdings, als ob aus dieser Hypothese sich alle Abstufungen der Farben der natürlichen Körper, sowie die größere oder geringere Durchsichtigkeit derselben abgeleitet werden könne.

Wrede hat zur Bestätigung seiner Theorie verschiedene Absorptionserscheinungen mittelst Glimmerblättchen nachgeahmt, indem er Lichtstrahlen zum Theil an der hinteren Fläche reflectiren ließ, ehe er sie prismatisch zerlegte. Der Verzögerungsraum des einen Theils gegen den anderen ist hier der in dem Glimmer durchlaufene Weg. Das Farbenbild ist dann von einer um so größeren Zahl dunkler Linien durchzogen, je

dicker das Glimmerblatt ist. Wählt man ein schwach beilförmiges Blättchen und biegt es so zu einem Cylinder, dass seine Dicke in wagerechter Richtung abnimmt, so kann man durch Drehen dieses Cylinders die allmähliche Vermehrung der schwarzen Linien beobachten. Auch gab Wrede Anleitung dazu, aus der Beschaffenheit des prismatischen Bildes, insbesondere aus der Lage der schwarzen Linien, einen Rückschluss auf die Art und Größe der Verzögerungsursachen zu machen. Es zeigte sich, dass zur Erklärung der Farbenbilder im Jod- und Bromgase eine Verzögerungsursache ausreicht; dagegen in dem Gas der salpetrigen und chlorigen Säure mehrere angenommen werden müssen, was übrigens, da die letzten Gase zu den zusammengesetzten gehören, nicht auffallen kann. — Erman hat neuerdings die Entwicklungen Wrede's noch etwas weiter ausgeführt und Müller die Nachahmung der Absorptionserscheinungen mittelst Gypsblättchen wiederholt.

Die Wärme ist nicht ohne Einfluss auf die Absorptionserscheinungen. Das rothe Quecksilberoxyd wird in der Hitze dunkelbraun, Auflösungen von Eisenchlorid und der Eisenoxydsalze werden dunkler etc.

Wenn gefärbte flüssige Substanzen in den Gaszustand übergehen, so ändert sich im Allgemeinen der Farbenton nur wenig, dagegen treten aber in dem Farbenbild des Gases nicht selten eine große Menge schwarzer Linien auf, welche die Flüssigkeit nicht zeigte.

4. Die natürlichen Farben der krystallisirten Körper. Die Krystalle des regulären Systems unterscheiden sich, wie in ihrem optischen Verhalten überhaupt, so in Betreff der Lichtabsorption oder Färbung insbesondere in keiner Weise von den nicht krystallisirten Körpern.

Die Krystalle des ein- und einaxigen oder quadratischen, sowie die des drei- und einaxigen oder hexagonalen Systems bilden die Gruppe der optisch einaxigen Körper, d. h. es findet sich in denselben eine Richtung, nach welcher ein Lichtstrahl durchgehen kann, ohne in zwei senkrecht gegen einander polarisirte Lichtstrahlen zerlegt zu werden (S. doppelte Brechung im Artikel Licht), und diese Richtung oder die optische Axe fällt immer mit der krystallographischen Hauptaxe zusammen. — Die meisten einaxigen Krystalle zeigen zwei verschiedene Farben, je nachdem das Licht parallel der optischen Axe, also senkrecht gegen die Endflächen, oder senkrecht zur optischen Axe durch zwei Seitenflächen geht. Haidinger hat diese Farben mittelst eines eigens hierzu construirten Instrumentes, der dicroskopischen Loupe, analysirt. Dieselbe besteht aus einem Spaltungsstück von Doppelspath, Fig. 2, an

Fig. 2.



welches beiderseits Glasprismen von 18° brechendem Winkel, und auf der Seite, die zunächst vor das Auge gehalten wird, eine Loupe, auf der anderen Seite ein Schirm mit einer kleinen quadratischen Oeffnung angebracht sind.

Betrachtet man einen optisch einaxigen Krystall senkrecht gegen seine gerade Endfläche mit dieser Loupe, so erhält man zwei Bilder von gleicher Farbe mit derjenigen, welche man mit bloßem Auge wahrnimmt. Haidinger nennt sie Farbe der Basis. Fällt das Licht durch zwei

Seitenflächen, so zeigt das Bild des ordinären Strahles noch die Farbe der Basis, das außerordentlich gebrochene Bild dagegen eine zweite Farbe, welche von Haidinger Axenfarbe genannt wird, und mit der Basisfarbe gemischt, den Farbenton erzeugt, welchen die Seitenflächen dem unbewaffneten Auge darbieten.

Es beruhen diese verschiedenen Farben auf einer ungleichen Absorption des ordentlichen und außerordentlichen Strahles, welche demnach von der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes abhängig zu seyn scheint. — Ein sehr auffallendes Beispiel bietet in dieser Beziehung der Turmalin dar, welcher alles senkrecht zur Axe schwingende Licht, also z. B. jeden parallel der Axe fortgehenden Strahl schon in geringen Dicken vollständig verschluckt. Es können daher parallel der Axe geschnittene Platten dieses Krystalls zur Darstellung polarisirter Strahlen benutzt werden.

Die Farben, welche die einaxigen Krystalle in mittleren Richtungen zeigen, sind Mischfarben aus den Farben der Basis und der Axe.

Wie die optisch einaxigen Krystalle Dichroismus zeigen, so bieten die Krystalle des ein- und einaxigen oder rhombischen, des zwei- und eingliedrigen oder schiefrhombischen und die des ein- und eingliedrigen Systemes, also mit einem Wort die optisch zwei-axigen Krystalle nach drei zu einander senkrechten Richtungen (den Elasticitätsaxen, s. Art. Licht) dem unbewaffneten Auge drei verschiedene Farben dar, eine Eigenschaft, welche Haidinger Trichroismus genannt hat. Bezeichnet man die eine dieser drei Flächenfarben mit *A*, und die Töne, in welche sie von der dichroskopischen Loupe zerlegt werden, mit *b* und *c*, so wird die Flächenfarbe *B* in die Farbe *c* und einen anderen Ton *a*, endlich die Flächenfarbe *C* in die Farben *a* und *b* zerlegt. Diese drei Axenfarben *a*, *b*, *c* entsprechen den Schwingungen der polarisirten Strahlen in Richtung der drei Elasticitätsaxen und beweisen, dass für jede derselben ein anderes Absorptionsverhältniss stattfindet. Für den Cordierit z. B. (Dichroit) ist die Farbe *A* ein schönes Blau, wenigstens in's Graue ziehend, *B* ein blosses Blaugrau, *C* ein blosses Grau, mit wenig Blau; die Axenfarbe *a* ist gelblichgrau, *b* rein bläulichgrau, *c* ein reines Dunkel-Berlinerblau.

Ein zwei-axiger Krystall, welcher sich ähnlich dem Turmalin verhält, ist der durchsichtige Andalusit; die eine seiner Axenfarben (dunkelblutroth) wird bei einiger Dicke des Krystalls gänzlich absorbirt, so dass die Flächenfarben nur noch aus *b* (olivengrün) und *c* (ölgrün) und aus Mischungen beider gebildet sind.

5. Die subjectiven oder physiologischen Farben. Die Beziehungen des Auges zu den Farben können hier nur kurz angedeutet werden. Nicht alle Personen sehen das prismatische Farbenbild von gleicher Länge, namentlich gilt dies in Beziehung des violetten Theiles, welcher für manche Augen nur zur Hälfte sichtbar ist. — Die Augen mancher Personen besitzen nur eine sehr beschränkte Unterscheidungsgabe für die Farben. Namentlich kommt die Verwechslung von Roth und Violet mit Grün und Blau nicht selten vor, während Gelb stets richtig erkannt wird. —

Unter subjectiven Farben begreift man solche Farbeneindrücke auf das Auge, welche nicht durch die Gegenwart der entsprechenden Farbe selbst, sondern durch anderweite vorhergegangene oder gleich-

zeitige Eindrücke bedingt sind. — Die bemerkenswerthesten Erscheinungen dieser Art sind die complementären Nachbilder und die farbigen Schatten. — Hat man einen Streifen gefärbten Papiers auf weißem Grunde und bei guter Beleuchtung einige Zeit unverwandten Blickes betrachtet, so erscheint, wenn das farbige Papier beseitigt wird, ein Bild von gleicher Größe in lebhafter complementärer Färbung. Die Stelle der Netzhaut, welche das erste farbige Bild aufnahm, ist gegen den Eindruck dieser Strahlenart abgestumpft und nimmt demnächst aus dem weißen Lichte die complementären Strahlen vorzugsweise wahr.

Bei farbiger Beleuchtung sieht man die Schatten mit complementärem Tone gefärbt, wie z. B. die Schatten der gelb-roth untergehenden Sonne blau erscheinen. — Man nennt diese Erscheinungen, welche noch keineswegs genügend erklärt sind, Contrastfarben. Z.

Farbenchemie, Lehre von der Zubereitung der Farben nach chemischen Principien.

Farbenzerstreuung s. Farbe und Licht.

Farbstoffe (Pigmente) s. Färberei Bd. III. S. 4.

Farinzucker s. Zucker.

Farnkrautwurzelöl s. fette Oele unter Fette.

Faser, Faserstoff s. Pflanzenfaser.

• Faserstoff (thierischer) s. Blut Bd. I. S. 879 und Hämatogenkörper.

Fatisciren, — von *fatiscere*, auseinandergehen, zerfallen. — Mit diesem Ausdrücke bezeichnet man vorzugsweise eine Art der Verwitterung, welche krystallisirte wasserhaltige Verbindungen dadurch erleiden, dass sie ihr Krystallwasser ganz oder zum Theil verlieren, in Folge dessen die vorher festen mehr oder weniger klaren Krystalle eine undurchsichtige und lockere Beschaffenheit annehmen, oder sich in eine voluminöse pulverige Masse verwandeln. Bekannte Beispiele hiervon liefern krystallisirtes neutrales kohlen-saures und schwefelsaures Natron, essig-saures Kupferoxyd u. a. m.

Nach Watson¹⁾ hält die Verwandtschaft fatiscirender Salze zum Krystallwasser in einer trockenen oder unvollkommen mit Wassergas gesättigten Atmosphäre dem Bestreben, denselben sich mit Wasserdampf zu sättigen, bis zu gewissen Temperaturgrenzen das Gleichgewicht. Er hat vom kohlen-sauren und schwefelsauren Natron gezeigt, dass zwischen dem Thaupunkt und der Temperatur der Luft gewisse Verhältnisse existiren, bei denen jene Salze unverändert bleiben, dass über oder unter diesen Grenzen, wenn bei gleichbleibender Temperatur der Thaupunkt sinkt, oder bei constantem Thaupunkt die Temperatur steigt, das Fatisciren beginnt, umgekehrt aber die fatiscirten Salze ihr Krystallwasser wieder aufuehmen. Krystalle von kohlen-saurem Natron beginnen z. B. zu fatisciren, sobald bei einer Temperatur von 14,4^o C. der Thaupunkt sich unter 9,4^o C. erniedrigt, oder wenn bei einem Thaupunkte von — 9,4^o die Temperatur der umgebenden Luft 14,4^o C übersteigt. Für das schwefel-

¹⁾ Phil. Mag. Jan. 1838 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XIV. S. 112.

saure Natron ist bei der nämlichen Temperatur der Luft die Grenze des Thaupunktes, bis zu dem die Krystalle noch nicht fatisciren, = 10° C.

Im nächsten Zusammenhange mit dem Fatisciren stehen die Erscheinungen des »Effloresciren«, das Ausblühen oder Auswittern von Salpeter, schwefelsaurem Natron und anderen Salzen aus feuchten Mauern und Gesteinen (s. Auswittern, Bd. I. S. 649 und 770).

H. K.

Fayalit hat C. G. Gmelin ein vulcanisches, schlackenartiges Product von der azorischen Insel Fayal benannt. Die nämliche, oder doch wenigstens eine ganz ähnliche Mineralsubstanz von demselben Fundorte ist durch v. Fellenberg untersucht worden, welcher ihr den Namen Eisenperidot beilegte. Durch concentrirte Salzsäure wie durch Schwefelsäure wird nur eine theilweise Aufschliessung des Minerals bewirkt; dasselbe besteht nämlich aus einem zusammengeschmolzenen Gemenge von Silicaten, von denen einige durch jene Säuren zerlegt werden, andere nicht. Gmelin fand in dem durch Behandlung mit erwärmter Salzsäure aufgeschlossenen Theile des Minerals: 24,93 Kieselerde, 65,84 Eisenoxydul, 2,94 Manganoxydul, 1,84 Thonerde, 0,60 Kupferoxyd, 2,77 Schwefeleisen (FeS), in dem nicht zerlegten, durch Glühen mit kohlen-saurem Baryt aufgeschlossenen Theile dagegen: 58,11 Kieselerde, 18,55 Eisenoxydul, 6,67 Manganoxydul, 12,53 Thonerde und 2,28 Kupferoxyd. v. Fellenberg's Analyse gab hiervon bedeutend abweichende Resultate, was die schon durch die äußeren Kennzeichen des Minerals motivirte Annahme, dass es nur ein zusammengeschmolzenes Gemenge sey, zur Gewissheit bringt. Die Zusammensetzung des Fayalits hat übrigens viel Aehnlichkeit mit der einer Eisenfrischschlacke, wie v. Fellenberg nachgewiesen hat.

Th. S.

Fayence. Mit diesem Namen bezeichnet man eine feinere, aus mehr oder weniger farbigem, geschlammten Thone angefertigte Töpferwaare, welche mit einer undurchsichtigen, zinnoxydhaltigen Bleiglasur überzogen ist. Auf dem Bruche stellt sich die Fayence meist als eine erdige, Wasser ansaugende Masse dar; jedoch giebt es auch stark zusammengesinterte Fayence-Sorten. Der zur Fayence angewandte Thon ist meistentheils kein sehr feuerfester, sondern ein mehr oder weniger kalkhaltiger (Mergel-) Thon. Nachdem derselbe geschlamm't ist, und sich in den Schlamm-Sümpfen oder -Bottichen abgesetzt hat, wird er bis zur Erlangung der erforderlichen Plasticität getrocknet. Dies geschieht in einigen Fabriken in gebrannten, porösen Thongefäßen, welche einen Theil des im Thonschlamm'e enthaltenen Wassers aufsaugen. Die aus solchem Thone gefertigten Waaren werden zuerst schwach gebrannt, dann in die Glasurmasse getaucht, getrocknet, und darauf stärker gebrannt. Zur Anfertigung der Glasur bedient man sich auf den verschiedenen Fabriken verschiedener Vorschriften. Zwei Compositionen einer guten Fayence-Glasur sind z. B. die folgenden. I. 100 Thle. zinnoxydhaltiges Bleioxyd, 18 Thle. Kochsalz, 5 Thle. Mennige, 100 Thle. Sand. II. 100 Thle. zinnoxydhaltiges Bleioxyd, 6 Thle. Kochsalz, 6 Thle. Mennige, 100 Thle. Sand. Das zinnoxydhaltige Bleioxyd wird durch Zusammenschmelzen von 100 Thlu. Blei mit 22—30 Thlu. Zinn und oxydirender Behandlung dieser Legirung erhalten. Die Glasurcomposition wird, nach erfolgter feiner Zertheilung und guter Mischung, zu einem Glase geschmolzen, welches dann auf den Glasurmühlen nass ge-

mahlen wird. In den hierdurch erhaltenen dünnen Schlamm werden die zuvor schwach gebrannten Fayence-Waaren eingetaucht. Zum nachmaligen stärkeren Brennen wendet man den untersten Raum eines sogenannten Etagen-Ofens an, während jenes erste, schwächere Brennen in der oberen Etage eines solchen geschah. In einigen Fabriken bedient man sich älterer, weniger vollkommener Ofen-Constructionen. — Da die Fabrikation der Fayence große Aehnlichkeit mit der des englischen Steingutes und des Porzellans hat, so kann, hinsichtlich der Details, auf diese beiden Artikel verwiesen werden.

Th. S.

Fayanceblau, **Englischnblau**, nennt man blaue Muster auf weißem Grunde, die in der Kattundruckerei auf eigenthümliche Art aus Indigo erzeugt werden. Das Zeug wird nämlich mit einem durch Gummi oder Stärke verdickten Gemisch von fein zerriebenen Indigo mit Eisenvitriollösung bedruckt, dann getrocknet, hierauf, an einem Rahmen ausgespannt, in ein alkalisches Bad getaucht und dann der Luft ausgesetzt. Durch das Alkali wird dabei der aufgedruckte Eisenvitriol zersetzt, und an den bedruckten Stellen Eisenoxydul ausgeschieden, welches seinerseits das Indigblau zu farblosem Indig reducirt; letzterer durchdringt durch Vermittelung des Alkali, worin er sich auflöst, an den bedruckten Stellen die Fasern des Gewebes, und wird bei darauf folgender Einwirkung der Luft wieder in Indigblau verwandelt, welches sich auf diese Art in den Fasern absetzt, und an den bedruckten Stellen eine dauerhafte blaue Färbung bewirkt. Indem man den Indiggehalt der aufzudruckenden Mischung mehr oder weniger groß nimmt, kann man auf demselben oder auf verschiedenen Zeugstücken hellere oder dunklere blaue Muster darstellen. Die Menge des aufgedruckten Eisenvitriols ist jedoch nicht hinreichend, die Reduction des Indigblau und die Färbung des Zeugs in genügendem Maße zu bewirken, deshalb wird das Zeug nach der Einwirkung des alkalischen Bades und dem Aussetzen an die Luft, in eine Auflösung von Eisenvitriol gesenkt, darin kurze Zeit gelassen und dann wieder in das Alkalibad getaucht, welches aufs Neue Eisenoxydul ausscheidet, wodurch an den bedruckten Stellen wieder Indigblau reducirt wird u. s. w. Diese abwechselnde Behandlung mit einer alkalischen Flüssigkeit und einer Eisenvitriollösung wird 3 — 4 oder mehrere Male wiederholt. Als Alkali nimmt man in der Praxis meistens Kalkmilch und zugleich in einer andern Küpe verdünnte Kali- oder Natronlauge, indem man im Anfange das Zeug bloß in erstere eintaucht, die letzten Male dagegen auch die Alkalilösung zu Hülfe nimmt oder es dann bloß in letztere eintaucht. Damit die Operation gelinge, muss das Zeug in jeder Flüssigkeit eine bestimmte Zeit verweilen, und ebenso jedesmal eine gewisse Zeit der Luft ausgesetzt werden. Um ferner zu verhindern, dass der gebildete schwefelsaure Kalk sich als feste Rinde auf dem Zeug ansetzt, muss der Rahmen, an welchem dasselbe befestigt ist, so lange er sich in der Kalkmilch befindet, öfter gelinde bewegt werden. Nach beendigter Operation zieht man das Zeug, um das anhängende Eisenoxydhydrat zu entfernen, durch verdünnte Schwefelsäure, und spült und wäscht es dann in reinem Wasser.

Schn.

Federalaun, **Federsalz** oder **Haarsalz**, nennt man sowohl einige in haarförmigen Krystallen natürlich vorkommende Alaunarten, wie auch ein Mineral von der Formel $\text{AlO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 18\text{HO}$ und ähnl-

chem Aeuferen. Der haarförmig krystallisirende Alaun ist in seiner chemischen Zusammensetzung dadurch vom gewöhnlichen (Kali-, Natron- oder Ammoniak-) Alaune verschieden, dass in ihm anstatt des Alkali's meist entweder Eisenoxydul oder Talkerde mit Manganoxydul auftritt; obwohl auch mitunter der gewöhnliche Alaun von ähnlicher faseriger Structur angetroffen wird. Am richtigsten ist es wohl, nur das erwähnte, natürlich vorkommende Hydrat von schwefelsaurer Thonerde unter obiger Benennung zu begreifen, weil sonst chemisch verschiedene Stoffe unter demselben Namen vereinigt werden. — Die Structur des haarförmigen Alauns wie die des eigentlichen Haarsalzes hat ihren Grund darin, dass beide Salze die Producte von Verwitterungen sind. Sie verdanken ihre Entstehung der Zersetzung von schwefelkiesreichen und thonhaltigen Gebirgsarten. Die durch Verwitterung des Schwefelkieses gebildete Schwefelsäure verbindet sich mit den basischen Bestandtheilen der durch ihre Einwirkung aufgeschlossenen Gebirgsart, und das gebildete Salz wittert nach und nach aus dem Gesteine, besonders an solchen Stellen, wo die erforderliche Feuchtigkeit diesen Process unterstützt, und das Auswitterungs-Product gegen zerstörende Einflüsse geschützt ist. Dass bei der Auswitterung dieser Salze, wie überhaupt bei Auswitterungen, stets haarförmige Krystalle gebildet werden, ist wahrscheinlich darin begründet, dass bei dieser Art der Krystallbildung nur ein Wachsthum von einer Seite (der auswitternden Fläche) her stattfindet, während Krystalle, die sich aus einer Solution absetzen, einen mehr oder weniger allseitigen Zuwachs an Stoff erhalten. — Der haarförmige Alaun und das Haarsalz werden in fast allen Gegenden angetroffen, wo schwefelkieshaltige Thonschiefer (Alaunschiefer), Steinkohlen oder Braunkohlen vorkommen. Sehr häufig werden sie von anderen Zersetzungs-Producten begleitet, wie Eisenvitriol, Gyps, basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd u. s. w.

Th. S.

Federerz ist nach H. Rose's Analyse $PbS \cdot SbS_3 + PbS$. Es kommt in büschelförmig und filzartig gruppirten, haarförmigen Krystallen vor, von schwärzlich bleigrauer Farbe, zuweilen bunt angelaufen. Stets findet es sich in Begleitung von Grauspießglanzerz, besonders da wo dieses Mineral zugleich mit Bleiglanz vorkommt, was durch die Zusammensetzung des Federerzes sehr erklärlich wird, indem man dasselbe als aus 1 Atom Grauspießglanzerz (SbS_3) und 2 Atomen Bleiglanz (PbS) bestehend betrachten kann. — Auf Gängen in der Ur- und Uebergangsformation in der Harzer, Freiburger, Schemnitzer Gegend u. s. w.

Th. S.

Federharz s. Caoutschnk. Bd. II. S. 566.

Federkraft s. Elasticität. Bd. II. S. 804.

Federsalz s. Federalaun.

Federwismuth s. Wismuth.

Feigenzucker s. Zucker.

Feilen s. Korkbohren.

Feinbrennen s. Abbrennen. Bd. I. S. 77.

Feinmachen des Silbers s. Affiniren. Bd. I. S. 146.

Feldspath. (Orthose. — Felspar.) Der mineralogische Chemiker versteht unter diesem Namen eine Gruppe von Mineralien, deren Zusammensetzung durch die Formel $RO \cdot SiO_3 + RO_3 \cdot 3SiO_3$ dargestellt werden kann. In diesem Ausdrucke repräsentirt das Glied RO hauptsächlich Kali oder Natron, nebst geringen Mengen von Kalkerde und Talkerde, das Glied RO_3 hingegen fast ausschließlich Thonerde, mit einem meist nur sehr kleinen Antheile Eisenoxyd. Je nachdem Kali oder Natron das vorherrschende Alkali einer Feldspathart ausmacht, nennt man dieselbe Kali- oder Natron-Feldspath. In krystallographischer Hinsicht bietet sich ein noch schärferes Erkennungsmittel beider Arten.

Alle Kali-Feldspathe (Orthoklase) krystallisiren nämlich nach dem monoklinoëdrischen (2- und 1gliedrigen), und alle Natron-Feldspathe (Albite) nach dem triklinoëdrischen (1- und 1gliedrigen) Krystallsysteme. Die folgende tabellarische Uebersicht wird zeigen, in welcher Beziehung die Zusammensetzung der Feldspathe zu deren Krystallform steht. Es ist hierbei natürlich nur auf die Beschaffenheit des Gliedes RO Rücksicht genommen, weil diese, bei der Sonderung der beiden Feldspathgruppen, allein die entscheidende ist.

Kali-Feldspathe oder Orthoklase.

Krystallform: monoklinoëdrisch.

Fundort.	analysirt von	Spec. Gew.	RO besteht aus:			
			KO	NaO	CaO	MgO
Baveno	Abich	2,555	14,02	1,25	0,34	Spur
St. Gotthardt	"	2,575	13,99	1,01	Spur	—
Epomeo	"	2,597	8,27	4,10	1,23	1,20
Monte Somma	"	2,650	6,68	2,86	3,16	1,40

Natron-Feldspathe oder Albite.

Krystallform: triklinoëdrisch.

Drachenfels	"	2,622	3,71	5,62	2,09	0,41
Pantellaria	"	2,595	2,53	7,99	1,26	0,51
Zöblitz	C. Gmelin	2,641	2,41	9,99	0,15	—
St. Gotthardt Thaulow		2,641	—	11,47	0,20	—

Es ergibt sich aus dieser Uebersicht, dass man bisher noch keinen krystallisirten Kali-Feldspath analysirt hat, welcher weniger als 6,68, und keinen dergleichen Natron-Feldspath, welcher mehr als 3,71 Proc. Kali enthielt. Dieser Abstand zwischen 6,68 und 3,71 Procent ist noch unausgefüllt. Nicht kleiner wird derselbe, wenn man annimmt, dass im vorliegenden Falle Kali mit Kalkerde und Natron mit Talkerde isomorph sey, indem nämlich dann der Feldspath von Epomeo als der am wenigsten kalihaltige (10,3 Proc.) der Orthoklase, und der vom Drachenfels als der am meisten kalihaltige (7,2 Proc.) der Albite zu betrachten seyn würde. Es ist jedoch sehr möglich, dass die Natur diese scheinbare Lücke nicht unausgefüllt gelassen hat; aber wahrscheinlich treten solche Feldspathe nicht mit deutlicher Krystallinität auf, sondern bilden z. B. die Grundmasse von Porphyren. Kali und Natron stehen sich in den Feldspathen gewissermaßen streitend gegenüber: nur das Uebergewicht

des einen von ihnen bestimmt die Krystallform; das des Kali's die monoklinoëdrische, das des Natrons die triklinoëdrische. Der Indifferenzpunkt, d. h. dasjenige Verhältniss zwischen Kali und Natron, bei welchem ein Gleichgewicht ihrer streitenden, krystallognomischen Kräfte eintritt, es also wahrscheinlich nicht zur Entwicklung scharf individualisirter Krystallgestalten kommen kann, wird daher innerhalb der Grenzen jener vorgedachten Lücke zu suchen seyn. Zugleich scheint es jedoch, dass der unterdrückte Bestandtheil nicht ganz ohne Wirkung auf die Achsenneigungen sey. Sowohl aus Breithaupt's als Naumann's Beobachtungen geht es hervor, dass es Orthoklase giebt, welche, durch geringe Abweichungen von der für den Orthoklas normalen Achsenneigung, in das diklinoëdrische und vielleicht selbst in's triklinoëdrische System hinüberspielen. —

Diese Annahme von der krystallbedingenden Wirkung durch das Uebergewicht des einen von zweien Bestandtheilen ist nicht ohne Analogia; man sehe z. B. Glanzkobalt, Labrador.

Durch Vergleichung der in obiger Tabelle angeführten specifischen Gewichte ergibt es sich, dass den Orthoklasen im Allgemeinen ein geringeres specifisches Gewicht zukommt, als den Albiten. Jedoch kann dieses Kriterium wohl nicht als entscheidend gelten, da es scheint, als ob auch ein vermehrter Kalkgehalt eine Erhöhung der specifischen Schwere bewirke.

Die gewöhnlichste Krystallform des Orthoklases ist eine rhombische Säule mit abgestumpften Seitenkanten, einer basischen und einer hinteren schiefen Fläche, welche beide eine dachförmige Zuspitzung bilden. Spaltbarkeit: sehr vollkommen parallel der basischen Fläche und parallel der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten. Diese Spaltungsflächen schneiden sich unter rechten Winkeln; daher der Name: Orthoklas. Bruch: unvollkommen muschlig, auch wohl splittrig oder uneben. Farbe: sehr verschieden, zum Theil Anlass zu verschiedenen Benennungen gebend. Der farblose, wasserhelle Orthoklas wird Adular, Mondstein genannt. Er hat Perlmutterglanz und pflegt zuweilen mehr oder weniger zu opalisiren. Der lebhaft spangrüne Orthoklas (Ural und Südamerika) heisst Amazonenstein. Eine sehr gewöhnliche, man kann sagen charakteristische Färbung des Orthoklases ist fleischroth, wiewohl es auch mitunter ganz ähnliche gefärbte Albite giebt. Diese Färbung rührt nicht immer von Eisenoxyd her, denn manche fleischrothe Feldspathe werden vollkommen weiß durch Brennen. Alle undurchsichtigen Orthoklase haben Glasglanz. Eine durchsichtige, stark glasglänzende Abart, welche in verschiedenen vulcanischen Gesteinen eingewachsen vorkommt, hat man: glasiger Feldspath genannt.

Der Albit (auch Tetartin genannt) kommt in ganz ähnlichen Krystallen wie der Orthoklas, nur mit kleinen Winkel-Verschiedenheiten, vor. Fast stets sind die Krystalle des Albits zu Zwillingen verwachsen. Die Neigung des Albits zur Zwillingsbildung ist so groß, dass selbst einfach scheinende Krystalle oder Krystallstücke meist aus einer großen Menge lamellenartiger Zwillinge bestehen, wodurch auf gewissen Bruchflächen feine, für den Albit charakteristische Streifungen sichtbar werden. Die Albite pflegen meist farblos (weiß oder wasserhell) zu seyn. Einen porzellanartig aussehenden, krystallisirten Albit, von dem man annahm, dass er vorzugsweise nebea dem Natron auch Kali enthielt, hat man Periklin genannt. Durch Thaulow's Untersuchung dieses Minerals hat es sich

jedoch ergeben, dass dasselbe vom Albit chemisch nicht verschieden ist.

Eine merkwürdige Art von Afterskrystallen des Orthoklases, welche zu Ilmenau am Harze vorkommen, hat Crasso untersucht. Dieselben bestehen nach ihm aus 49,46 kohlenurem Kalk, 23,17 Kieselerde, 12,53 Eisenoxyd, 7,30 Thonerde, 0,61 Talkerde, 0,17 Manganoxydul, 2,12 Kali, 0,21 Natron. Die Art der Zersetzung (Verwitterung), welche diese Krystalle erlitten haben, dürfte durch Infiltration von kohlenurehaltigem Wasser, welches kohlenuren Kalk aufgelöst enthielt, bewirkt worden seyn. —

Ein wichtiger Beitrag zur Ergründung der Feldspathgenese ist das von Heine beobachtete Factum: die Bildung von Feldspathkrystallen in den Mansfeldischen Kupferschmelzöfen. Wir erhalten hierdurch Aufklärung über die Bildung des Feldspathes (namentlich des glasigen) in manchen vulcanischen Gesteinen, aber dieses Factum vermag nichts hinsichtlich der Genese der in den Urgesteinen auftretenden (von Quarz begleiteten) Feldspathe aufzuhellen. Die völlig klar und unzweideutig ausgesprochene Thatsache, wie sie sich besonders schön an vielen Orten des südlichen Norwegens (Arendal, Hitteröen u. s. w.) beobachten lässt, dass nämlich der Feldspath eher erhärtet und krystallisiert sey als der Quarz, ist durchaus unvereinbar mit einem früheren, rein feurig flüssigen Zustande der Gebirgsmassen. Eine solche Annahme wird sogar schon durch das bloße Vorhandenseyn des Quarzes widerlegt, da es nicht ein einziges evident vulcanisches Gestein giebt, in welchem sich Kieselerde als Quarz ausgeschieden hätte. (S. Granit.)

Der Krystallograph, welchem die Form das Bedingende ist, rechnet zu den Feldspathen noch mehrere ähnlich krystallisirte, aber anders zusammengesetzte Verbindungen, nämlich Anorthit, Labrador, Ryakolit, Andesin und Oligoklas. Das Nähere über diese Mineralien ist aus den entsprechenden Artikeln zu entnehmen. Hier nur Folgendes. Auch von chemischer Seite lässt sich eine Verwandtschaft derselben mit den Feldspathen (im engeren Sinne) nachweisen, wie folgende Betrachtung zeigen wird. Sowohl Orthoklas und Albit, wie die genannten fünf Mineralien bestehen alle aus einer gleichen Anzahl Atome von RO und RO₃, nur mit verschiedenen Mengen Kieselerde, nämlich:

Name des Minerals.	Specif. Gew.	Zusammensetzung:		
		RO Atome	RO ₃ Atome	SiO ₃ Atome
Anorthit	2,763	3	3	4
Labrador	2,714	3	3	6
Ryakolit	2,678	3	3	6
Andesin	2,732	3	3	8
Oligoklas	2,668	3	3	9
Albit	2,614	3	3	12
Orthoklas	2,555	3	3	12

Es scheint zugleich, als sey diese Reihe geschlossen, und die Möglichkeit erschöpft, eine neue Feldspathart aufzufinden. Weder ein größerer Kieselerdegehalt als 12 Atome, noch ein kleinerer als 4 ist annehmbar. Zwischen den Gliedern der Reihe 4, 6, 8, 9 und 12 noch andere Zahlen einzuschalten, geht allerdings an; es können möglicher Weise noch 4½ und 5 auftreten. Alle übrigen Zahlen, wie 7, 10, 11 u. s. w., führen zu unwahrscheinlichen Formeln. Es sind aber bereits

wirklich schon zwei Mineralien bekannt, welche nach dem Schema $3\text{RO} + 3\text{R O}_3 + 4\frac{1}{2}\text{Si O}_3$ und $3\text{RO} + 3\text{R O}_3 + 5\text{Si O}_3$ zusammengesetzt sind; allein dieselben tragen nicht die sonstigen Eigenthümlichkeiten der Feldspathe an sich. Das Mineral, dessen Zusammensetzung durch das erste Schema repräsentirt wird, ist der Nephelin, während das zweite Schema dem Barsowit (und vielleicht auch Bytownit) zukommt.

Die Vergleichung der specifischen Gewichte ist auch in diesem Falle von Interesse. Es ergiebt sich, dass, im Allgemeinen, eine Feldspathart desto schwerer ist, je mehr Basen und je weniger Kieselerde sie enthält. —

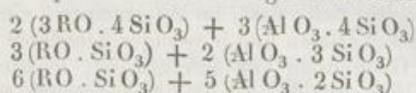
Da es für den Geognosten von Interesse ist, leichte Erkennungsmittel für die als Gemengtheile so vieler Gebirgsarten vorkommenden Feldspathe zu besitzen, so ist man schon seit längerer Zeit bemüht gewesen, solche aufzufinden, aber bisher immer noch nicht ganz mit erwünschtem Erfolge, so dass in manchen zweifelhaften Fällen die chemische Zerlegung das einzige sichere Entscheidungsmittel bleibt. A. Erdmann hat für Orthoklas, Albit, Oligoklas und Labrador — die in den scandinavischen Graniten am häufigsten vorkommenden Feldspathe — folgende unterscheidende Kennzeichen angegeben.

- 1) Orthoklas. Spec. Gewicht = 2,5—2,6. Schmilzt vor dem Löthrohre mehr oder minder schwierig zu einem blasigen oder unebenen Glase.
- 2) Albit. Spec. Gew. = 2,59—2,65. Schmilzt etwas leichter zu einem blasigen, halbklaren Glase.
- 3) Oligoklas. Spec. Gew. = 2,616—2,69, bei dem kalkreichen selbst über 2,7. Schmilzt leicht und ruhig zu einer blasenfreien, bald klaren, bald opalisirenden, bald emailweisen Glasteile.
- 4) Labrador. Spec. Gew. = 2,67—2,73. Schmilzt noch leichter zu einer klaren oder opalisirenden Perle. Sein Pulver wird von Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Letzteres ist bei keiner anderen Feldspathart der Fall.

Sämmtliche Feldspatharten bilden ein wichtiges, integrirendes Glied in dem Felsgebäu unseres Erdkörpers, indem sie als wesentliche Gemengtheile der gneus- und glimmerschieferartigen, granitischen und porphyrartigen Gesteine auftreten. Feldspath (besonders Orthoklas), Glimmer und Quarz setzen fast allein die gewaltige Schicht des Urgebirges zusammen, welche die Erde umgiebt. Bis zu welcher Tiefe diese Schicht in's Innere der Erdmasse fortsetzt, und welche anderen Gesteine unter ihr gelagert sind, darüber hat man bisher kaum Vermuthungen äußern, viel weniger etwas Näheres bestimmen können. Diejenigen Geologen, welche, mit Humphry Davy, einen ursprünglich weichen oder flüssigen Zustand der Erdmasse annehmen, werden leicht auf die Idee geführt, dass die Hauptanordnung der verschiedenen, jetzt krystallinischen Gebirgsarten nach der specifischen Schwere geschah, weshalb also unterhalb des (sogenannten) Urgebirges andere, specifisch schwerere Gebirgsarten als Granit, Gneus und Glimmerschiefer gelagert seyn müssten. Diese Gebirgsarten sind nicht gänzlich unserer Beobachtung entzogen; es dürfte der Fall seyn, dass wir durch Eruptionen einige Proben, wenigstens von den sich dicht unter dem Gneuse befindenden, also später als dieser erhärteten Gesteinen erhalten hätten. Wirklich sind auch, wenigstens im Allgemeinen, die älteren eruptiven Gebirgsarten alle specifisch schwerer als Granit, Gneus und Glimmerschiefer, indem sie theils Hornblende

führen, theils aber in ihnen hauptsächlich die specifisch schwereren Feldspathe wie Albit, Labrador u. s. w. angetroffen werden. —

Zufolge neuerer Untersuchungen von Svanberg kommen als Gemengtheile einiger schwedischen Granite Mineralien vor, welche, obwohl sie wie Feldspath aussehen — und deshalb bisher dafür gehalten wurden — nicht die Zusammensetzung desselben besitzen. Die Analysen von dreien dieser Feldspathe führten zu folgenden Formeln:



Es wäre sehr interessant, etwas Näheres über die krystallographischen Verhältnisse dieser Mineralien zu erfahren. Erst hierdurch wird es sich bestimmen lassen, ob dieselbe zu den Feldspathen oder zu den denselben verwandten Mineralien zu rechnen sind. —

Bisher ist der Feldspath hauptsächlich nur zur Porzellan-Fabrication angewandt worden. In neuester Zeit hat Dr. Turner in Newcastle upon Tyne ein Patent auf die Benutzung des Feldspathes (Orthoklases) zur Alaunbereitung genommen. Der Feldspath wird nämlich in Pulverform mit neutralem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen, wodurch, nachdem die Schwefelsäure durch einen Theil der Kieselerde des Feldspathes ausgetrieben worden ist, eine Masse entsteht, welche, durch Auslaugen mit Wasser, eine Auflösung von kieselurem Kali liefert, und ein Silicat von Thonerde und Kali zurücklässt, das genau die Zusammensetzung des *Eläolithes* [$2\text{KO} \cdot \text{SiO}_3 + 2(\text{AlO}_3 \cdot \text{SiO}_3)$] besitzen soll. Diesen Rückstand zersetzt man vermittelst Schwefelsäure in Alaun und Kieselerde. Die Auflösung des kieselurem Kali's kann dadurch, dass man sie durch eine Schicht von gebranntem Kalk filtrirt, kaustisch gemacht werden, indem hierbei die Kieselerde vom Kalke gebunden wird, und ein zu mancherlei Zwecken nutzbares Kalksilicat entsteht. Bei dieser in mehrfacher Hinsicht äußerst vortheilhaften Art der Alaungewinnung wird also gewissermaßen die Kieselerde des Feldspathes durch Schwefelsäure substituirt, und dessen ganzer Thonerde- und Kali-Gehalt auf Alaun benutzt.

Th. S.

Feldstein nennt man den derben — keine deutliche krystallinische Structur zeigenden — Feldspath. Nicht selten bezeichnet man jedoch mit diesem Namen auch Gesteine, welche zufolge ihrer chemischen Zusammensetzung eigentlich zum Petrosilex (Eurit, Hälleflint, s. d.) gerechnet werden müssen.

Th. S.

Fellansäure s. Galle.

Fellinsäure s. Galle.

Fenchelöl, das ätherische Oel des Fenchels (*Anethum Foeniculum L.*), wird aus den Samen durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist farblos oder gelblich, von starkem Fenchelgeruch und angenehm süßlichem Geschmack. Sein spec. Gew. ist = 0,985 bis 0,997. Nach der Analyse von Blanchet und Sell enthält es 77,19 Proc. Kohlenstoff, 8,49 Proc. Wasserstoff und 14,32 Proc. Sauerstoff. Es ist ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen flüchtigen Körpern, von denen der eine bei gewöhnlicher Temperatur starr, der andere flüssig

ist. Der erstere, das Fenchel-Stearopten, scheidet sich bei 10° oder noch niedrigerer Temperatur aus dem Oel ab und bewirkt dadurch das Erstarren desselben; letzteres soll die Eigenschaft, bei niedriger Temperatur zu erstarren, mit der Zeit verlieren. Durch Pressen zwischen Fließpapier kann das Stearopten von dem flüssigen Oel getrennt werden. Letzteres, welches dann noch Stearopten aufgelöst enthält, ist flüchtiger und weit leichter in Wasser auflöslich, als dieses, wurde übrigens bis jetzt nicht näher untersucht. Ueber das Stearopten s. d. folgenden Artikel.

Das Bitterfenchelöl (*Essence de fenouil amer*, von *Phellandrium aquaticum*?) ist ein Gemenge zweier Oele von verschiedenem Siedepunkt. Das weniger flüchtige wird rein erhalten, wenn man das rohe Oel destillirt, bis der Siedepunkt auf 225° gestiegen ist, und das von da an gebildete Destillat für sich sammelt. Es schwimmt auf Wasser, und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Fenchel-Stearopten, giebt auch mit Salpetersäure dieselben Producte wie dieses, wird aber selbst bei -10° nicht starr. Der flüchtigere Theil des rohen Oels, durch fractionirte Destillation desselben möglichst rein dargestellt, enthält nach der Analyse 87,86 Proc. Kohlenstoff, 11,37 Proc. Wasserstoff und 0,77 Proc. Sauerstoff, scheint also im reinen Zustande die Zusammensetzung C_5H_4 zu haben. Er absorhirt Stickoxydgas, und bildet damit eine eigenthümliche Verbindung, die man rein erhält, wenn man das Oel mit Stickoxydgas sättigt, und dann mit Alkohol vermischt, wodurch sie sich in feinen weissen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{12} + 2NO_2$. Sie zersetzt sich beim Erhitzen, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether und in concentrirter Kalilauge, aus welcher sie durch Säuren wieder abgeschieden wird (Cahours).

Schn.

Fenchelstearopten (Fenchelcamphor). Formel: $C_{20}H_{12}O_2$ (Blanchet und Sell, Dumas, Cahours). Es ist vollkommen identisch mit dem Stearopten aus Anis- und Sternanisöl, und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Caminol. Nach Gerhardt stimmt es auch mit dem Esdragonöl in der Zusammensetzung überein. Seine Darstellung im reinen Zustande und seine Eigenschaften sind im Art. Anisstearopten, Bd. I. S. 410 bereits angegeben. Im reinen Zustande schmilzt es indess erst bei 18° und siedet bei 222° , wobei es sich in geringem Maasse zersetzt. Durch Kochen mit Alkalien erleidet es keine Veränderung. Es absorhirt Salzsäuregas und bildet damit eine flüssige Verbindung, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_2 + HCl$ (Cahours). Beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt es sich in eine harzähnliche Masse, die, durch Kochen mit Wasser von der anhängenden Säure möglichst befreit, und dann für sich der Destillation unterworfen, einen flüchtigen Körper giebt, welchen Cahours Anisoin nannte, und der mit dem Fenchelstearopten gleich zusammengesetzt ist. Er bildet sich auch, wenn man wasserfreie Phosphorsäure, oder die wasserfreien Chloride von Zinn oder Antimon auf das Stearopten wirken lässt. Er ist starr, weiß, geruchlos und schmilzt bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur. In Wasser sinkt er zu Boden. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Er löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Nach

Gerhardt¹⁾ können aus dem Fenchelstearopten ohne Aenderung der Zusammensetzung drei verschiedene Körper entstehen. Einer derselben, *a*, wird gebildet durch Behandlung des Stearoptens mit Zinnchlorid, Antimonchlorid oder concentrirter Schwefelsäure und Vermischung mit Wasser. Am besten nimmt man Zinnchlorid, mit welchem man das Anisöl (das reine Stearopten?) vermischt, wodurch eine salbenartige, mit einzelnen feinen Krystallen untermengte Masse entsteht. Man vermischt sie mit Wasser, sammelt die dadurch ausgeschiedene flockige Substanz, und reinigt sie durch Auflösen in Aether und Verdunstung. Sie bildet eine harzartige durchsichtige Masse von gelber Farbe, in welcher sich oft mikroskopische Krystalle bilden. Dieselbe Substanz entsteht auf gleiche Weise aus dem Esdragonöl. Zwei andere Körper von gleicher Zusammensetzung mit dem Fenchelstearopten werden gebildet, wenn man dieses oder das Esdragonöl tropfenweise auf erwärmtes Zinnchlorid fallen lässt, und wiederholt davon abdestillirt. Der eine derselben, *b*, welcher vorzüglich aus dem Anisöl und zu Anfang der Einwirkung sich bildet, setzt sich im Retortenhalse in feinen Krystallen an. Bis über 100° erhitzt, schmilzt er und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Wahrscheinlich ist er das Anisoin von Cahours. Der andere, *c*, welcher flüssig ist, entsteht in größter Menge aus dem Esdragonöl und stimmt der Beschreibung nach in seinen Eigenschaften mit diesem wesentlich überein. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe, und bildet damit eine gepaarte Säure, eine Eigenschaft, die nach Cahours auch dem unveränderten Stearopten zukommt. Die beiden Modificationen *b* und *c* entstehen auch, wenn der Körper *a* destillirt wird.

Die durch Auflösung des Stearoptens in concentrirter Schwefelsäure entstehende gepaarte Säure, von Gerhardt Sulfanetholsäure genannt — weil er Esdragonöl, Fenchelstearopten und die daraus entstehenden isomeren Körper gewissermaßen als Arten einer Gattung betrachtet, die er Anethol nennt — bildet mit Baryterde ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Salz, welches nicht krystallisirbar ist, sondern zu einer gummiartigen Masse austrocknet. Seine Auflösung giebt mit einem aufgelösten Eisenoxyd-Salze eine dunkel violette dintenähnliche Färbung. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{BaO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2, \text{S}_2\text{O}_3 + \text{aq}$. Durch Erhitzen des Anis-, Fenchel-, oder Esdragonöls mit Kalikalk scheint nach Gerhardt Cuminsäure zu entstehen.

Lässt man auf Anisstearopten bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Brom wirken, so wird es unter Bildung von Bromwasserstoffsäure flüssig, und verwandelt sich dann in eine feste Masse, welche, durch Waschen mit Aether von überschüssigem Brom und einem zugleich entstehenden ölartigen Körper befreit, und durch Auflösen in siedendem Aether und Krystallisation gereinigt, große, glänzende, farblose Krystalle bildet, die bei einer über 100° liegenden Temperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure sich zersetzen. Nach der Analyse, in welcher der Bromgehalt nicht bestimmt wurde, besteht sie aus $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2$; sie erhielt den Namen Bromanisal. Chlorgas wird von dem Stearopten in großer Menge absorhirt, unter Entwicklung von Salzsäure. Das Product der Einwirkung ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, die bei der Destillation sich in Salzsäure und andere Producte zersetzt, und

¹⁾ Compt. rend. Mai 1845.

in einer gewissen Periode die Zusammensetzung $C_{20}H_9Cl_3O_2$ besitzt, welche aber durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor in $C_{20}H_{15}Cl_3O_2$ (?) übergeht, worauf das Chlor bei Abschluss des directen Sonnenlichts keine weitere Veränderung zu bewirken scheint (Cahours).

Durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Stearopten Essigsäure, Anisinsäure (s. u.) und eine Substanz, die dem Anschein nach Camphor ist (Hempel).

Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Fenchel- oder Anisstearopten, nach Cahours¹⁾. Wird das Stearopten mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gekocht, so verwandelt es sich im Anfange in eine ölartige röthliche Materie, die im Wasser zu Boden sinkt, und ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern ist. Bei Behandlung mit einem Alkali theilt sie sich nämlich in eine neugebildete krystallisirbare Säure, die Anisinsäure (s. u.), und einen neutralen ölartigen Körper. Dieser Körper kann als die Wasserstoff-Verbindung eines eigenthümlichen Radicals betrachtet werden, und wurde deshalb Anisylwasserstoff genannt. Durch weitere Oxydation geht er in Anisinsäure über, die zu ihm in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie die Benzoësäure zum Benzoylwasserstoff. Lässt man daher die Einwirkung der Salpetersäure auf das im Anfange gebildete ölartige Product sich fortsetzen, so wird dasselbe nach und nach aufgelöst und gänzlich in Anisinsäure verwandelt. Letztere geht bei fernerer Behandlung mit Salpetersäure, namentlich wenn diese concentrirter ist, in eine andere Säure, die Nitranisinsäure, über. Neben diesen Producten entsteht Oxalsäure, und in größerer oder geringerer Menge ein gelb gefärbter Körper von harzähnlichem Ansehen, Nitranisid genannt, wovon ein kleiner Theil sich in der Salpetersäure auflöst und beim Verdünnen mit Wasser ausgeschieden wird. Er entsteht in größter Menge bei Anwendung rauchender Salpetersäure. So dargestellt, enthält er nach der Analyse 51,61 bis 53,54 Proc. Kohlenstoff, 4,28 bis 4,69 Proc. Wasserstoff, und 11,25 Proc. Stickstoff. Durch Kochen mit Alkalien wird er zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung einer schwarzen humusartigen Substanz.

Anisylwasserstoff (anisylige Säure). Formel: $C_{16}H_8O_4 = C_{16}H_7O_4 + H$. Entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Anisstearopten.

Um diesen Körper rein zu erhalten, ist es am besten, das bei Behandlung des Stearoptens mit Salpetersäure im Anfange entstandene schwere ölartige Product mit verdünnter Kalilauge zu behandeln, welche die Anisinsäure auflöst, mit Zurücklassung von Anisylwasserstoff, den man durch darauf folgendes Waschen mit Wasser und zwei- bis dreimalige Rectification rein darstellt.

Er bildet ein Liquidum von schwach bernsteingelber Farbe, die mit der Zeit dunkler wird, von gewürzhaft heuartigem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe hat bei 20° ein spec. Gewicht von 1,09 und siedet bei 253° bis 255°. Von Wasser wird es sehr wenig aufgelöst, mit Aether und Alkohol ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe auf. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es 2 At. Sauerstoff und verwandelt sich nach und nach in wasserhaltige

¹⁾ Journ. l. pract. Chem. Bd. XXIV. S. 337, Bd. XXVII. S. 232, Bd. XXVIII. S. 52, Bd. XXXVI. S. 421.

Anisinsäure = $C_{16}H_7O_5 + aq.$ Dasselbe geschieht rascher durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Setzt man es im Gemisch mit Kalilösung der Luft aus, oder lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so bildet es anisinsaures Kali, im letzteren Fall unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

Bromanisyl. Formel: $C_{16}H_7BrO_4 = C_{16}H_7O_4 + Br.$ Dieser Körper bildet sich, wenn man wasserfreies Brom tropfenweise zu Anisylwasserstoff mischt, wobei derselbe unter starker Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zu einer festen Masse erstarrt. Man wäscht dieselbe mit etwas Aether, presst sie zwischen Fließpapier, und löst sie dann in Aether auf, aus welchem beim Verdunsten reines Bromanisyl krystallisirt.

Dasselbe bildet weiße seidenglänzende Nadeln, ist ohne Veränderung sublimirbar, und bildet beim Kochen mit concentrirter Kalilösung anisinsaures Kali und Bromkalium.

Anishydramid. Formel: $C_{38}H_{24}NO_6.$ Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Anisylwasserstoff. 2 Aeq. des ersteren ($=NH_3$) zersetzen sich dabei mit 3 At. des letzteren in Anishydramid und 6 At. Wasser. Um es darzustellen, vermischt man den Anisylwasserstoff mit dem 3- bis 5fachen Volumen gesättigter wässriger Ammoniaklösung, und lässt das Gemisch in einer verschlossenen Flasche ruhig stehen, wobei das Anishydramid sich nach und nach in glänzenden Krystallen ausscheidet, die durch Pressen zwischen Fließpapier gereinigt werden. Es sind harte, leicht pulverisirbare Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Aether, und in concentrirter Salzsäure.

Anisinsäure (Anisylsäure, Anissäure). Formel der krystallisirten Säure: $C_{16}H_7O_5 + aq.$ Identisch mit Esdragonsäure (s. d. Art.), und mit der Umbellin-, und wahrscheinlich auch der Badiansäure von Persoz, welche derselbe durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Anisstearopten erhielt. Sie hat dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht wie Mandelsäure und salicylsaures Methyloxyd.

Aus dem Anisstearopten erhält man diese Säure durch Kochen desselben mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bis der im Anfang entstandene Anisylwasserstoff sich wieder aufgelöst hat, worauf sie beim Erkalten krystallisirt. Zur Reinigung wird sie dann in Ammoniaksalz verwandelt, dieses einige Male umkrystallisirt, und hierauf mit essigsauerm Bleioxyd zersetzt, wodurch schwerlösliches anisinsaures Bleioxyd entsteht, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff reine Anisinsäure erhalten wird.

Die Eigenschaften der Anisinsäure und ihrer Salze sind in dem Art. Esdragonsäure Bd. II. S. 976 bereits angegeben. Nur ihre Verbindungen mit Aethyl- und Methyloxyd, die von Cahours dargestellt wurden, sind hier noch zu beschreiben.

Anisinsaures Aethyloxyd (Anisinäther). Formel: $C_{20}H_{12}O_6 = (C_4H_5O + C_{16}H_7O_5).$ Um ihn darzustellen, löst man Anisinsäure in dem 5- bis 6fachen Gewicht wasserfreien Alkohols, und sättigt die Flüssigkeit bei 60° bis 80° mit Salzsäure-Gas, wobei ein Gemenge von Alkohol und Chloräthyl überdestillirt. Nach beendeter Sättigung wechselt man die Vorlage und destillirt, bis der Rückstand trocken ist, worauf man aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser unreinen Anisinäther als schwere ölarartige Flüssigkeit abscheidet. Durch Waschen mit kohlen-

saurem Natron und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation über Bleioxyd wird er rein erhalten.

Er ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 250° bis 255° siedet und in Wasser zu Boden sinkt, von aromatischem Geschmack und dem Geruch des Anisöls. Von Aether und Alkohol wird er leicht aufgelöst, durch Kochen mit Kalilösung in Alkohol und Anisinsäure zersetzt. Aus seiner Lösung in flüssigem Ammoniak scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallisirter Körper ab.

Anisinsaures Methyloxyd. Formel: $C_{18}H_{10}O_6 = (C_2H_3O + C_{16}H_7O_5)$. Man stellt es dar durch Destillation eines Gemisches von Anisinsäure mit 2 Thln. wasserfreiem Holzgeist und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat, im Anfange bloß aus Holzgeist bestehend, wird für sich gesammelt, sobald ein schweres, in der Vorlage bald erstarrendes Oel überzugehen anfängt, welches das anisinsäure Methyloxyd ist. Dasselbe wird durch Waschen mit kohlen-saurem Natron und Wasser und Krystallisation aus Alkohol oder Aether rein erhalten. Es bildet weiß-glänzende Schuppen von schwachem anisartigen Geruch, die bei 46° bis 47° schmelzen, und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Unlöslich in Wasser, durch Alkalien leicht in Holzgeist und Anisinsäure zersetzbar.

Anisol (Dracol). Formel: $C_{14}H_8O_2$. Das Anisol entsteht aus der Anisinsäure auf dieselbe Weise, wie das Benzol aus der Benzoësäure, nämlich durch Destillation der wasserhaltigen Anisinsäure mit überschüssiger wasserfreier Kalk- oder Baryterde, wodurch sie in $C_{14}H_8O_2$ und 2 At. Kohlensäure zerfällt. Auf dieselbe Weise bildet es sich auch aus salicylsaurem Methyloxyd. Es ist ein farbloses dünnflüssiges, angenehm aromatisch riechendes Liquidum, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei einer über 150° liegenden Temperatur. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erleidet es keine Veränderung. Rauchende Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf. Aus dieser Auflösung wird durch Wasser ein Körper in feinen seidenglänzenden Nadeln gefällt, dessen Zusammensetzung nicht untersucht wurde. Die wässrige Flüssigkeit enthält eine gepaarte Säure, deren Barytsalz krystallisirbar und nach der Formel $C_{14}H_8O_2, 2SO_3 + BaO$ zusammengesetzt ist. Durch Einwirkung von Brom auf Anisol entsteht im Anfang Bromanisol = $C_{14}H_7BrO_2$, welches nicht leicht rein zu erhalten ist, und dann Bibromanisol = $C_{14}H_6Br_2O_2$. Letzteres ist in siedendem Alkohol unlöslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen. Von rauchender Salpetersäure wird das Anisol unter lebhafter Einwirkung aufgelöst. Durch Zusatz von Wasser wird aus dieser Auflösung ein ölartiger, bald erstarrender Körper ausgeschieden, welcher durch Auflösung in siedendem Alkohol und Erkalten farblose nadelförmige Krystalle bildet. Dieser Körper, das Binitranisol, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$.

Anisinsalpetersäure (Nitranisinsäure, Nitroanisylsäure, Anisalpetersäure), Formel: $C_{16}H_6O_4, NO_5 + aq$. Identisch mit der Nitrodragonisinsäure von Laurent (Bd. II. S. 977), von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht mit nitrosalicylsaurem Methyloxyd (s. Salicylsäure).

Aus dem Anisstearopten wird diese Säure dargestellt durch Kochen desselben mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, worauf durch Zusatz von Wasser die Säure im unreinen Zustande als gelbliche Flocken gefällt wird. Man verbindet sie mit Ammoniak, und reinigt das Ammoniaksalz durch wiederholtes Auflösen

und Krystallisiren, um dann durch Zersetzung derselben mit Salpetersäure die reine Säure darzustellen. Ueber ihre Eigenschaften und das Verhalten ihrer Salze vergl. Bd. II. S. 977. Hier ist noch zu beschreiben das von Cahours dargestellte anisinsalpetersaure Aethyloxyd. Formel: $C_{20}H_{11}NO_{10} = (C_4H_5O + C_{16}H_6O_4, NO_3)$. Man stellt es dar, indem man eine Auflösung von Anisinsalpetersäure in wasserfreiem Alkohol bei 60° bis 70° mit Salzsäure-Gas sättigt, oder indem man Anisinsäure-Aether in rauchender Salpetersäure auflöst, und in jedem Fall die Flüssigkeit hierauf mit Wasser vermischt, wodurch es in gelblichen Flocken sich ausscheidet. Diese werden mit Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen, und hierauf in Alkohol aufgelöst, aus welchem beim Verdunsten die Verbindung sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle sind grose, glänzende, bei 98° bis 100° schmelzbare Tafeln, die sich nicht in Wasser auflösen und durch Kali in Alkohol und Anisinsalpetersäure zersetzt werden.

Anisinsalpetersaures Methyloxyd. Wird dargestellt durch Kochen eines Gemisches von Anisinsalpetersäure, Holzgeist und Schwefelsäure, oder durch Auflösen von anisinsauerm Methyloxyd in rauchender Salpetersäure und Vermischen mit Wasser, wodurch es als Niederschlag sich ausscheidet, den man aus Alkohol krystallisiren lässt. Es bildet blättrige Krystalle von gelblicher Farbe, die bei 100° schmelzen, und ohne Zersetzung sich verflüchtigen.

Chlor- und Bromanisinsäure, die mit der Chlor- und Bromdragonesinsäure von Laurent (Bd. II. S. 978) identisch und mit dem chloro- und bromosalicylsaurem Methyloxyd gleich zusammengesetzt sind, erhält man auf die a. a. O. angegebene Art. Die Bromanisinsäure giebt durch Destillation mit überschüssiger Kalkerde ein ölartiges Product, das Bromanisol = $C_{14}H_7BrO_2$ (s. o.). Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf wasserfreien Anisinäther und Krystallisation des erhaltenen Products aus Alkohol, oder indem man die Alkohol-Auflösung der Chlor- oder Bromanisinsäure mit Salzsäure-Gas behandelt, erhält man den Chlor- oder Bromanisinäther und durch Kochen der Bromanisinsäure mit wasserfreiem Holzgeist und concentrirter Schwefelsäure des bromanisinsäure Methyloxyd.

Chloranisinäther = $C_{20}H_{11}ClO_6 = (C_4H_5O + C_{16}H_6ClO_5)$ bildet glänzende nadelförmige Krystalle, wird durch Alkalien in Alkohol und Chloranisinsäure zersetzt. Der Bromanisinäther hat ähnliche Eigenschaften und eine entsprechende Zusammensetzung.

Bromanisinsäures Methyloxyd = $C_{18}H_9BrO_6 = C_2H_3O + C_{16}H_6BrO_5$. Krystallisirt in kleinen durchsichtigen Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, schwer löslich in Aether. Schn.

Fergusonit. Die Zusammensetzung dieses Minerals bestimmte Hartwall zu 47,75 Tantalsäure, 41,92 Yttererde, 4,68 Ceroxydul, 3,02 Zirkonerde, 1,00 Zinnoxyd, 0,95 Uranoxyd. Eine Formel für dasselbe lässt sich hiernach nicht mit Sicherheit aufstellen, jedoch ergiebt sich hierdurch die Verschiedenheit des Fergusonits vom Yttrotantalit (s. d.), mit welchem er früher verwechselt wurde. Der erstere enthält eine weit grössere Mengen Basen, im Vergleich zur Tantalsäure, als der letztere. Der Fergusonit krystallisirt in quadratischen Octaëdern, mit unvollkommenen Spaltungsrichtungen parallel den Flächen der Grundform.

Bruch: muschlig. Glanz: fettartig bis halbmatt. Farbe: pechschwarz. Spec. Gew. 5,8. Härte: zwischen Apatit und Feldspath. — Hat sich bisher nur im Quarze von Kikertaursak, in der Gegend des Cap Farwel, auf Grönland gefunden. Th. S.

Ferment, Fermentation s. Gährung.

Fermentöle. Bei der Gährung und Fäulniss neutraler Pflanzensäfte erzeugen sich, wie bekannt, stets flüchtige, meist übelriechende Substanzen. Wenn aber manche Pflanzen einer Gährung unterliegen, so bilden sich dabei ätherische wohlriechende Oele. Büchner beobachtete zuerst, dass, wenn das zerstoßene Kraut von *Gentiana Centaureum* mit Wasser übergossen, einige Zeit stehen gelassen, und dann destillirt wird, ein eigenthümliches Oel übergeht, was man durch Destillation des frischen Krautes mit Wasser nicht erhält. Man hat später bei mehreren Pflanzen durch dasselbe Verfahren verschiedene ätherische Oele erhalten, die man alle mit dem allgemeinen Namen Fermentöl belegt. Aus vielen riechenden Pflanzen, den Veilchen, Hollundern, Lindenblumen, hat man durch Destillation noch kein ätherisches Oel gewinnen können, obwohl bei den meisten Pflanzen der Geruch von einem ätherischen Oele herrührt. Es wäre wohl möglich, dass der Geruch auf ähnlicher Bildungsweise, noch während des Lebens der Pflanzen beruht. Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem ganzen Gemenge einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist; so pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch Salvee dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten. Wahrscheinlich findet hier ebenfalls eine solche Fermentölbildung Statt.

Fermentoleum Centaurei minoris. Man macerirt die Pflanze 24 bis 48 Stunden mit Wasser, destillirt, giebt das Destillat zurück, sammelt die obenaufschwimmenden Oeltröpfchen, und gießt das Wasser so oft zurück, als noch Oeltropfen sich auf dem Destillate zeigen; man erhält ein ätherisches Oel von starkem, aber nicht angenehmem Geruch, das leicht reducirbare Metalloxyde ihres Sauerstoffs beraubt.

Fermentoleum Querci. Die Blätter von *Quercus Robur* werden zerstoßen, mit Wasser übergossen der Gährung überlassen, dann destillirt, das Destillat cohobirt mit Aether geschüttelt, der Aether abgenommen und abdestillirt. Es bleibt ein grünliches wohlriechendes Oel zurück, welches brennend schmeckt, ein specif. Gew. = 0,795 hat, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen schwer löslich ist, sich mit fetten und ätherischen Oele mischt, Harz leicht auflöst, Lackmus röthet und durch Schwefelsäure geschwärzt wird.

Fermentoleum Millefolii. Aus 22 Pfund des Krautes erhielt auf dieselbe Weise Bley 20 Gran des Fermentöles. Es war nicht blau und roch nicht wie das gewöhnliche ätherische Oel von *Millefolium*, sondern war gelbbraun und von aromatisch bitterlichem Geschmack. Ferner erhielt derselbe aus 24 Pfund blühendem *Herba Echii vulg.* 80 Gran Fermentöl, was nach Traubenblättern roch, leichter als Wasser war, eine reingelbe Farbe hatte und mit rufsender Flamme brannte. 46 Pfund blühender *Herba Urticae urens* lieferten $\frac{1}{2}$ Loth Fermentöl von scharfem betäubenden Geruch.

Fermentoleum Salicis et Plantaginis. Aus den Blättern der Weiden und des Wegerigs hat Ble y später ebenfalls durch Gährung, Destillation und Sättigen des Wassers mit Kochsalz sehr flüchtige ätherische Fermentöle erhalten, die sich mit concentrirter Schwefelsäure rothbraun färben und verharzen, mit Jod nicht fulminiren, mit Salpetersäure sich unter starkem Schäumen zerlegen, und eine bitterschmeckende Substanz hinterlassen, Eigenschaften, die allen Fermentölen zukommen.

60 Pfund *Chaerophyllum silvestre* lieferten Ble y 1 Drachme Fermentöl. Chlor entfärbte das braungelbe, stark riechende, kratzend schmeckende Oel unter Abscheidung gelber Flocken, ohne seinen Geruch zu zerstören.

Fermentöl der Aepfel (Maloile). Das Zellgewebe der Reinette- und Calville-Aepfel soll sich beim Liegen mit einer wässerigen Flüssigkeit füllen, welche ein moschusähnlich riechendes Oel enthält, bei 109° siedet, mit heller Flamme brennt, sich in Aether und Weingeist leicht löst, von Chlor zersetzt wird, mit Salzsäure eine krystallisirende Verbindung giebt. Es enthält 64,15 Kohlenstoff, 20,65 Wasserstoff, 15,20 Sauerstoff (Rossignon). V.

Fernambuk s. Rothholz.

Fernambukpapier s. Reagenspapier.

Ferridcyan, Ferridcyanmetalle. Entsprechend den Verbindungen des Eisencyanürs mit anderen Cyanmetallen, giebt es eine Gruppe von Körpern, die nach ihrer Zusammensetzung als Eisencyanid-Doppelsalze angesehen werden können, deren Verhalten aber anzudeuten scheint, dass das Eisen in ihnen in einer anderen Verbindungsweise enthalten ist, insofern es nämlich durch Alkalien, lösliche Schwefelmetalle und andere Substanzen, welche es sonst aus seinen Salzen abscheiden, aus diesen Verbindungen durchaus nicht frei gemacht wird, und nur dadurch seine gewöhnlichen Eigenschaften wieder erlangt, dass die Verbindung durch Glühhitze oder andere Mittel gänzlich zerstört wird. Dieses Verhalten, welches dem der Eisencyanür-Doppelsalze ganz gleich ist, hat viele Chemiker veranlasst, auf diese Körper dieselbe Betrachtungsweise anzuwenden, welche im Artikel *Ferrocyan, Ferrocyanmetalle, in Bezug auf die Eisencyanür-Doppelsalze* angegeben ist. So wie man nämlich diese als Verbindungen von Metallen mit einem eigenthümlichen eisenhaltigen Radical, dem *Ferrocyan*, betrachtet, so nimmt man auch in Bezug auf die sogenannten Eisencyanid-Doppelsalze an, dass sie keine Cyan-Doppelverbindungen sind, sondern einfache Haloïdsalze, bestehend aus einem Metall und einem eigenthümlichen, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Eisen zusammengesetzten Radical oder Salzbilder. Dieses Radical nannte J. L. Ferridcyan; die Körper, welche von Berzelius und anderen Chemikern als Eisencyanid-Doppelsalze angesehen werden, sind hiernach Ferridcyanmetalle. Das Ferridcyan besteht aus 2 At. Eisen und den Bestandtheilen von 6 Aeq. Cyan, oder aus $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_6$; es stimmt in der Zusammensetzung mit dem Ferrocyan überein, hat aber ein doppelt so großes Atomgewicht, und wird deshalb durch das Symbol 2 Cfy bezeichnet. Die Mehrzahl seiner Verbindungen besteht aus

1 At. Ferridecyan und 3 At. Metall, entsprechend der Formel $2\text{Cfy} \cdot 3\text{M}$. Hat jedoch ein Metall außer dem Oxyd MO , welchem dieses Verbindungs-Verhältniss entspricht, noch andere basische Oxyde, z. B. M_2O , MO_2 , so bildet es auch im Allgemeinen die entsprechenden Ferridecyanverbindungen $2\text{Cfy} \cdot 6\text{M}$ und $4\text{Cfy} \cdot 3\text{M}$, wenn gleich diese bis jetzt wenig oder gar nicht bekannt sind. Als Doppelcyanide betrachtet, erhalten diese Verbindungen die Formeln $3\text{M}\text{Cy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$, $3\text{M}_2\text{Cy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$, $3\text{M}\text{Cy}_2 + 2\text{Fe}_2\text{Cy}_3$, und stimmen darin mit einander überein, dass das Eisencyanid und das andere Cyanmetall gleich viel Cyan enthalten. Ihre Benennungen nach dieser Ansicht ergeben sich von selbst; Ferridecyanalkium wird z. B. Kalium-Eisencyanid, Kupferferridecyanür wird Kupfercyanür-Eisencyanid, Zinnferridecyanid wird Zinncyanid-Eisencyanid genannt u. s. w.

Durch Behandlung mit einer Wasserstoffsäure oder mit einer Sauerstoffsäure bei Gegenwart von Wasser, z. B. durch Salzsäure oder wässrige Schwefelsäure, werden diese Salze zersetzt, indem das Metall in Chlormetall oder schwefelsaures Salz übergeht, und an seiner Stelle 3 Aeq. Wasserstoff mit dem Ferridecyan in Verbindung treten. Dadurch entsteht ein Körper von saurem Geschmack und überhaupt allen Eigenschaften einer Säure, welcher in Berührung mit einem Metalloxyd wieder Wasser und ein Ferridecyanmetall bildet, und dieses Streben so entschieden zeigt, dass er Kohlensäure und selbst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen austreibt. Dieser Körper wird daher als eine Wasserstoffsäure $= 2\text{Cfy} \cdot 3\text{H}$, angesehen und Ferridecyanwasserstoffsäure genannt (s. d. Art.). Berzelius betrachtet ihn dagegen als eine Verbindung von Blausäure und Eisencyanid $= 3\text{H}\text{Cy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$ und nennt ihn Wasserstoff-Eisencyanid. Seine Eigenschaften scheinen offenbar der ersteren Ansicht günstiger zu seyn, für und gegen welche sich im Uebrigen ungefähr dasselbe sagen lässt, was bei den Ferrocyanverbindungen in Bezug auf diese angeführt ist.

Die Ferridecyanverbindungen der Alkalimetalle sind auflöslich in Wasser, krystallisirbar, und von schöner rubinrother Farbe; die Radicale der Erden und die Schwermetalle bilden mit dem Ferridecyan meist unlösliche Verbindungen von verschiedener Farbe, die durch Alkalien in Metalloxyd und eine lösliche Ferridecyanverbindung zersetzt werden. Erstere lassen sich wahrscheinlich durch Auflösung des Eisencyanids in der Cyanverbindung des betreffenden Metalls, z. B. in Cyankalium, darstellen; da indess das Eisencyanid schwierig darstellbar und wenig bekannt ist, so wird dieser Weg zur Darstellung der Ferridecyanmetalle nicht eingeschlagen. Man lässt sie vielmehr immer aus den Ferrocyanverbindungen entstehen, dadurch, dass man denselben durch Behandlung mit geeigneten Substanzen $\frac{1}{4}$ ihres Metallgehaltes entzieht, wobei 2 At. Ferrocyanmetall $= 2\text{Cfy} \cdot 4\text{M}$ in 1 At. der entsprechenden Ferridecyanverbindung $= 2\text{Cfy} \cdot 3\text{M}$ übergehen. Mancherlei Substanzen, z. B. Chlor und andere Salzbilder, Chromsäure, Superoxyde u. s. w. sind im Stande, diese Umwandlung zu bewirken, welche, und mit ihr die Existenz der Ferridecyanverbindungen überhaupt, von L. Gmelin entdeckt wurde. Die in Wasser nicht auflöslichen Ferridecyanmetalle werden jedoch gewöhnlich dadurch dargestellt, dass man ein aufgelöstes Salz des betreffenden Metalls mit Ferridecyanalkium niederschlägt, wobei 3 At. des ersteren den Sauerstoff und die

Säure oder den Salzbildern an das Kalium abtreten. Die so gebildeten Niederschläge enthalten indess oft Ferridcyankalium in unlöslicher Doppelverbindung, weshalb, wenn die Verbindung ganz rein seyn soll, Ferridcyanwasserstoffsäure ein besseres Fällungsmittel ist.

In starker Hitze werden alle Ferridcyanverbindungen zersetzt. Sie gehen dabei, wie es scheint, im Allgemeinen zuerst in Ferrocyanmetalle über, indem $\frac{1}{4}$ des Ferridcyans unter Entwicklung von Cyangas und Stickgas in Eisencyanür und dann in Kohlenstoffeisen verwandelt wird; die Ferrocyanmetalle erleiden dann bei stärkerem Erhitzen die bei diesen angeführte Zersetzung. Säuren zersetzen die Ferridcyanmetalle auf angeführte Art, und bilden Ferridcyanwasserstoffsäure, die, wenn man die saure Mischung einige Zeit stehen lässt, oder erwärmt, in Blausäure und einen hellblauen oder grünen unlöslichen Körper zerfällt. Manche von ihnen, namentlich die in Wasser nicht löslichen, werden indess durch Säuren nur schwer und unvollständig zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure lassen die meisten sich ohne Zersetzung mischen, indem sie damit ähnliche Verbindungen bilden, wie die Ferrocyanmetalle. Auch beim Erhitzen zeigt die Mischung das bei diesen angeführte Verhalten. Durch Salpetersäure, Königswasser oder Chlor werden sie mehr oder weniger vollständig zerstört, durch letzteres unter Abscheidung grüner unlöslicher Cyaneisenverbindungen. Viele von ihnen lassen sich durch desoxydirend wirkende Mittel leicht in Ferrocyanverbindungen zurückführen (vgl. Ferridcyankalium).

In Bezug auf die Erkennung der Ferridcyanmetalle, die übrigens aus den angegebenen Eigenschaften sich ergibt, kann noch bemerkt werden, dass die wässrige Auflösung derselben mit Eisenoxydulsalzen einen tief blauen Niederschlag von Ferridcyaneisen (s. d.) hervorbringt, mit Eisenoxydsalzen dagegen ein klares dunkelbraunes Gemisch (S. 61) bildet.

Ferridcyanammonium, $2\text{Cf}y \cdot 3\text{NH}_3$. Es kann, nach Bette, aus Ferrocyanammonium durch Behandlung mit Chlor auf ähnliche Art wie das Kaliumsalz dargestellt werden. Es bildet sich auch in der wässrigen Lösung desselben, wenn man dieselbe längere Zeit stehen lässt, indem ein Theil des Ammoniaks entweicht. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen von schön rubinrother Farbe, leicht löslich in Wasser; die Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Die Krystalle enthalten nach Bette 6 At. Wasser, von welchem bei 100° nur ein kleiner Theil, und unter partieller Zersetzung, ausgetrieben werden kann. Das Salz zersetzt sich sonst weit weniger leicht als das Ferrocyanammonium.

Ferridcyanbaryum, $2\text{Cf}y \cdot 3\text{Ba}$, ist ein unauflösliches, bis jetzt nicht näher untersuchtes Salz, welches durch Sättigen der Ferridcyanwasserstoffsäure mit kohlen-saurer Baryterde dargestellt werden kann. Ferridcyanbaryum-Ferridcyankalium, $2\text{Cf}y \cdot 3\text{Ba} + 2\text{Cf}y \cdot 3\text{K}$, bildet sich, nach Bette, wenn das entsprechende Ferrocyan-doppelsalz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Chlor gesättigt wird. Der Ueberschuss desselben wird dann abgedunstet, und die Flüssigkeit mit etwas Alkohol vermischt, wodurch sich ein blauer Niederschlag ausscheidet, den man durch Filtriren entfernt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich das Salz dann bei freiwilliger Verdunstung in kleinen schwarzen Krystallen aus, gemengt mit rothgelben Nadeln von Ferridcyankalium, von denen es durch Auslesen befreit wird. Es wird dann in wenigem Wasser wie-

der aufgelöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten gelassen. Dabei krystallisirt es in Blättern, die sich wie Glimmerkrystalle zu kurzen sechsseitigen Prismen vereinigen. Diese sind schwarz und undurchsichtig, aber die einzelnen Blätter sind, gegen das Licht gehalten, dunkelroth und durchsichtig. Das Salz giebt ein dunkelbraunes Pulver und enthält 12 At. Wasser. In Wasser ist es leicht löslich; durch Zusatz von vielem Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt.

Ferridcyanblei, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Pb}$, erhält man nach Gmelin, wenn wässerige Lösungen von Ferridcyankalium und salpetersaurem Bleioxyd vermischt und das Gemisch stehen gelassen wird. Es scheidet sich dann in dunkelbraunrothen, kammförmig vereinigten Krystallen aus, die in Wasser, namentlich warmem, etwas löslich sind. Die wässerige Lösung setzt beim Kochen ein blauweißes Pulver ab.

Ferridcyancalcium, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Ca} + 10\text{aq}$. Wird nach Bette auf dieselbe Art wie das Natriumsalz dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen rothen Nadeln, die an der Luft sich unverändert erhalten, während das zu Pulver zerriebene Salz leicht zerfließt. Durch Alkohol wird es aus seiner wässerigen Lösung nicht gefällt.

Ferridcyaneisen. a) Eisenferridcyanür, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Fe}$, oder $3\text{FeCy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$. Durch Vermischen von aufgelöstem Ferridcyankalium mit einer Auflösung von Eisenchlorür oder einem Eisenoxydulsalz entsteht ein tief blauer, dem eigentlichen Berlinerblau (s. Ferrocyaneisen) durchaus ähnlicher Niederschlag, welcher, namentlich in England, häufig als Berlinerblau benutzt wird, und den Namen *Turnbull's blue* führt. Er scheint zwar im Allgemeinen aus Ferridcyaneisen zu bestehen, jedoch fast immer eine gewisse Menge Ferridcyankalium in unlöslicher Verbindung zu enthalten, so dass es durch Behandlung mit Wasser nicht vollständig daraus abgeschieden werden kann. Lässt man den Niederschlag durch Eintröpfeln von aufgelöstem Ferridcyankalium zu überschüssigem Eisenchlorür entstehen, und wird derselbe mit siedend heißem Wasser ausgewaschen, so enthält derselbe nach Wr. und Völckel im lufttrockenen Zustande noch über 5 Proc. Kalium, und seine Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von 4 At. Ferridcyaneisen mit 1 At. Ferridcyankalium. Durch Digeriren mit aufgelöstem Eisenchlorür kann man ihm nach Williamson das Ferridcyankalium noch mehr und fast vollständig entziehen, so dass er bei der Analyse nur noch einen fast unmerklichen Kaliumgehalt zeigt, und seine Zusammensetzung — im wasserfreien Zustande gedacht, denn er enthält, wie das eigentliche Berlinerblau, eine beträchtliche Menge Wasser, welches nicht ohne beginnende Zersetzung der Verbindung daraus ausgetrieben werden kann — mit der Formel $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Fe}$ übereinstimmt. Im frisch gefällten Zustande mit Kali behandelt, zersetzt er sich mit demselben in Eisenoxyd-Oxydul und Ferrocyankalium, eine Reaction, durch welche er sich von dem eigentlichen Berlinerblau, welches mit Kali Eisenoxyd giebt, wesentlich unterscheidet, und die aus der Einwirkung von 4 At. Kali auf 1 At. Ferridcyaneisen sich leicht erklärt. — Der mit überschüssigem Ferridcyankalium erzeugte Niederschlag verliert nach Williamson durch Waschen mit Wasser nicht seinen Kaliumgehalt, und hat eine Zusammensetzung, die ungefähr einer Verbindung von 5 At. Ferridcyaneisen und 1 At. Ferridcyankalium entspricht, woraus, bei Berücksichtigung der Analyse von Wr. und Völckel, zu folgen scheint, dass diese Niederschläge im Allgemeinen leicht Gemenge mehrerer Verbindungen sind. Nach dem

Abfließen der Salzlösung scheint dieser Niederschlag sich in dem Waschwasser aufzulösen, und färbt dasselbe blau; filtrirt man ihn indess mit Anwendung eines hydrostatischen Druckes durch mehrfach zusammengelegtes Papier, so bleibt er vollständig auf dem Filter zurück und das Waschwasser ist farblos. Die blaue Flüssigkeit enthält also den Niederschlag blofs in Suspension und bei Anwendung heißen Wassers, wodurch derselbe dichter wird, lässt er sich auch durch ein einfaches Filter von der Flüssigkeit absondern.

Nach einem von J. L. angestellten Versuche erscheint es indess als möglich, dass diese Körper gar kein Ferridcyaneisen enthalten, sondern Gemenge sind von Eisenferrocyanid ($3 \text{ Cfy} \cdot 4 \text{ Fe}$) mit Ferrocyaneysenkalium ($\text{Cfy} \cdot \begin{cases} \text{K} \\ \text{Fe} \end{cases}$, s. u.), oder Eisenferrocyanür ($\text{Cfy} \cdot 2 \text{ Fe}$), und in jedem Fall scheinen sie nach diesem Versuche mehr oder weniger von diesen Verbindungen eingemengt zu enthalten. Vermischt man nämlich eine siedend heiße Lösung von Ferridcyankalium mit Eisenoxydullösung in einem solchen Verhältniss, dass es zur vollständigen Zersetzung des ersteren nicht ausreicht, so entsteht nach J. L. und Williamson¹⁾ ein Niederschlag von Eisenferrocyanid, und die Flüssigkeit enthält nach dem Filtriren Ferrocyanalkalium. Diese Zersetzung erklärt sich aus der Wechselwirkung von z. B. 4 At. schwefelsaurem Eisenoxydul auf 2 At. Ferridcyankalium, wodurch 1 At. Eisenferrocyanid, 1 At. Ferrocyanalkalium und 4 At. schwefelsaures Kali entstehen können. Durch Zersetzung des so gebildeten Ferrocyanalkaliums mit einem anderen Theile des Eisenoxydulsalzes entsteht nun Ferrocyaneysenkalium, oder vielleicht auch, bei Ueberschuss an Eisensalz, Eisenferrocyanür, welche sich dann dem Eisenferrocyanid beimischen, wodurch ein gemengter Niederschlag entsteht, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie eine Verbindung von 5 At. Ferridcyaneisen mit 1 At. Ferridcyankalium, oder wie reines Ferridcyaneisen, so dass das wahre Sachverhältniss durch die Analyse allein nicht entschieden werden kann. Um diese Entscheidung zu erlangen, müssten die ersten Portionen des Niederschlages von den später entstehenden abgesondert, und jeder Antheil für sich analysirt werden, auch wäre namentlich zu entscheiden, ob die Umwandlung des Ferridcyankaliums in Blutlaugensalz durch Eisenoxydulsalz auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, und ob das Ferrocyanalkalium durch Behandlung mit überschüssigem Eisenoxydulsalz in der That kaliumfreies Eisenferrocyanür giebt, welches die letztere Betrachtungsweise voraussetzt, da der Niederschlag aus Ferridcyankalium mit überschüssigem Eisensalz nach Williamson fast kaliumfrei ist. Diese Zersetzungs-Erscheinungen werden übrigens noch complicirter durch die Beobachtung von Williamson, dass Ferrocyanalkalium, bei Siedhitze mit etwas Eisenchlorid vermischt, mit dem entstandenen Niederschlag erwärmt und dann davon abfiltrirt, zum Theil in Ferridcyankalium verwandelt ist, dadurch gebildet, dass entweder das Eisenchlorid in Chlorür überging, und $\frac{1}{4}$ des im Blutlaugensalz enthaltenen Kaliums in Chlorkalium verwandelte, oder, nach Williamson, dass 3 At. Blutlaugensalz sich mit 1 At. Eisenchlorid in 3 At. Chlorkalium, 1 At. Ferridcyankalium und 1 At. Eisenferrocyanür zersetzte, welches letztere dann im Niederschlage enthalten seyn müsste.

Blau gefärbte Körper, die nach ihrer Entstehungsweise Ferridcyan-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII. S. 225.

eisen seyn oder enthalten können, sind ferner noch 1) der Niederschlag, welcher durch Ferridcyanwasserstoffsäure in Eisenoxydulsalzen erzeugt wird; 2) der in einer Auflösung von Eisenoxyd-Oxydul ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) oder in einer Mischung aus 1 At. Eisenchlorür und 1 At. Eisenchlorid durch Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag. Ein solches Gemisch kann nämlich mit 2 (Cfy . 2K), 4 At. Chlorkalium und einen Niederschlag geben, der die Elemente von 2 At. Ferrocyan und 3 At. Eisen enthält. Der so entstandene Niederschlag hat eine schönere violetblaue Farbe, als das mit bloßem Eisenoxydsalz und Ferrocyankalium gefällte Berlinerblau, und nach J. L.¹⁾ kommt im Handel ein ausgezeichnet schönes kupferfarbiges Berlinerblau vor, welches bereitet wird, indem man 11 Thle. (4 At.) Eisenvitriol in Wasser löst, mit 4 Thln. Salzsäure und dann allmählig mit so viel Chlorkalk versetzt, dass es völlig in Oxydsalz verwandelt wird, hierauf eine Lösung von 11 Thln. (4 At.) Eisenvitriol hinzufügt und dann die Mischung durch 20 Thle. (fast 5 At.) Blutlaugensalz niederschlägt, worauf man den Niederschlag auswäscht, mit Gummiwasser anrührt, auspresst und trocknet. 3) Durch Vermischen einer Auflösung von Ferridcyankalium mit concentrirter Schwefelsäure wird nach *Williamson* ein grüner Körper abgeschieden, der kaliumhaltig ist und nicht näher untersucht wurde. Wird er längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, so ändert er seine grüne Farbe in eine blaue um, indem ein Theil Cyan zerstört und in Ammoniak und wahrscheinlich Kohlenoxydgas verwandelt wird. Der blaue Körper besitzt dann noch einen sehr geringen Kaliumgehalt, enthält aber im Uebrigen auf 5 At. Eisen die Bestandtheile von 6 Aeq. Cyan und 13 At. Wasser, so dass man ihn als wasserhaltiges Ferridcyaneisen betrachten könnte. Im frisch gefällten Zustande mit Kali behandelt, zersetzt er sich mit demselben in Ferrocyankalium und Eisenoxyd-Oxydul, nach dem Trocknen an der Luft giebt er aber mit Kali fast bloß Eisenoxyd, indem nach *Williamson* beim Trocknen durch die Bestandtheile des Wassers und den Sauerstoff der Luft Eisenoxyd und Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet wird, die dann unter Blausäure-Entwicklung sich weiter zersetzt. Der aus Ferridcyankalium durch Eisenoxydulsalz gefällte Niederschlag erleidet beim Trocknen dieselbe Veränderung. 4) Der in einer Mischung von Ferridcyankalium und einem Eisenoxydsalz durch Schwefelwasserstoff und andere reducirende Substanzen erzeugte Niederschlag, der aber ebenso gut Eisenferrocyanid seyn kann (vergl. S. 61).

Es wurde angeführt, dass das Ferridcyaneisen bei seiner Fällung aus Ferridcyankalium immer einen Theil dieses Salzes mit sich niederschlägt und damit eine unlösliche Verbindung bildet. Eine, wie es scheint, constant zusammengesetzte Verbindung dieser Art wurde auf anderem Wege von *Williamson* dargestellt, welcher dieselbe Ferridcyaneisenkalium nannte. Sie besteht aus $(2\text{Cfy} \cdot 3\text{K}) + 2(2\text{Cfy} \cdot 3\text{Fe}) + 12\text{aq.}$ oder aus $2\text{Cfy} \cdot \begin{matrix} \text{K} \\ 2\text{Fe} \end{matrix} + 4\text{aq.}$ und bildet sich, wenn man das Ferrocyanisenkalium ($\text{Cfy} \cdot \begin{matrix} \text{K} \\ \text{Fe} \end{matrix}$, s. unten) der Luft oder der Wirkung anderer oxydirender Agentien aussetzt, wodurch die Hälfte des Kaliums ihm entzogen und oxydirt wird. Man stellt sie dar, indem man das Ferrocyanisenkalium in Berüh-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XXIV. S. 364.

rung mit verdünnter Schwefelsäure (welche die Umwandlung beschleunigt) der Luft aussetzt, oder besser durch Behandlung desselben mit einem Gemisch aus 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 20 Vol. Wasser. Man erhitzt das Ferrocyan-eisenkalium mit diesem Gemisch, bis die Flüssigkeit dem Sieden nahe ist, und das Salz unter Entwicklung von Stickoxydgas sich lebhaft blau zu färben beginnt. Dann wird, um eine zu weit gehende Oxydation zu verhüten, die Mischung vom Feuer entfernt, worauf die Einwirkung der Säure gewöhnlich ohne weitere Erwärmung sich fortsetzt und beendigt. Die vollständige Umwandlung des weissen Salzes in das blaue Ferridcyan-eisenkalium erkennt man daran, dass eine Probe desselben beim Kochen mit Kali blofs Eisenoxyd und nicht Eisenoxydul giebt; eine bereits begonnene Zersetzung des Ferridcyan-eisenkaliums zeigt sich dadurch, dass die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nicht blofs Blutlaugensalz, sondern auch Ferridcyan-kalium enthält. Ist eine solche eingetreten, so kann die Verbindung nicht mehr rein erhalten werden, sondern die Bereitung muss mit einer neuen Portion angefangen werden. Das Ferridcyan-eisenkalium wird durch Filtriren und Auswaschen von der Salzlösung getrennt, welche blofs salpetersaures Kali, kein Eisensalz enthält. Es besitzt eine prachtvoll violettblaue Farbe, zeigt aber in trockenem Zustande wenig oder gar nichts von dem dem Berlinerblau eigenthümlichen Kupferglanz. Durch Behandlung mit Kali wird es in Ferrocyan-kalium und Eisenoxydhydrat zersetzt; $2 \text{Cfy.} \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ 2\text{Fe} \end{array} \right\}$ geben nämlich mit 3 At. Kali 1 At. Eisenoxyd und 2 At. Ferrocyan-kalium. Erwärmt man es mit einer Auflösung von Blutlaugensalz, so wird es hellblau und das Blutlaugensalz geht in Ferridcyan-kalium über, so dass man nach Williamson dieses Salz mit Vortheil so darstellen kann. Es entzieht hierbei dem Blutlaugensalz wieder 1 At. Kalium, verwandelt sich aber dabei nicht gänzlich wieder in Ferrocyan-eisenkalium, sondern scheint in eine Verbindung $2(\text{Cfy.} \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Fe} \end{array} \right\}) + 2\text{Cfy.} \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ 2\text{Fe} \end{array} \right\}$ überzugehen. Durch oxydirende Mittel wird diese wieder in Ferridcyan-eisenkalium verwandelt.

Durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure wird das Ferridcyan-eisenkalium in einen Körper von dunkel sammetgrüner Farbe verwandelt, der am Lichte blau wird, und so wenig Kalium enthält, dass dasselbe als unwesentlicher Bestandtheil anzusehen ist. Er enthält nach Williamson auf 5 At. Eisen nahezu die Elemente von 7 Aeq. Cyan und 5 At. Wasser, und giebt bei der Zersetzung durch Kali Eisenoxyd und ein Gemisch von Ferro- und Ferridcyan-kalium. Dasselbe Verhalten zeigt auch die grüne Materie, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Ferridcyan-kalium oder einer anderen Ferro- oder Ferridcyan-Verbindung anhaltend mit Chlor behandelt, und die rothe Flüssigkeit dann erwärmt. Sie besteht aber nach Pelouze aus $\text{Fe}_3 \text{Cy}_4 + 4 \text{aq.}$ und wurde als Eisencyanür-Cyanid Bd. II. S. 772 bereits aufgeführt. Ein ähnlicher grüner Körper, der aber aus $\text{Fe}_2 \text{Cy}_3 + 3 \text{aq.}$ besteht, bildet sich ferner durch Zersetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure (s. d.). Alle diese Körper, mit Ausnahme etwa des letzten, haben eine solche Zusammensetzung, dass sie nicht als Ferro- oder Ferridcyan-Verbindungen betrachtet werden können; vielleicht sind sie als die eigentlichen Cyaneisen-Verbindungen anzusehen. Eine grüne Materie entsteht ferner auch noch, wenn in wässrige Blausäure Chlorgas geleitet und die Flüssigkeit dann

mit einem aufgelösten Eisensalz, hierauf mit Kali und endlich mit einer Säure vermischt wird, und, nach anderen Angaben, durch Behandlung von Blutlaugensalz mit Chlor und darauf folgende Fällung mit einem Eisenoxydsalz, so wie unter gewissen Umständen beim Abdampfen der Lösung des Ferrocyanammoniums und anderer Ferrocyanverbindungen.

b) Eisenferridcyanid, $6\text{Cfy} \cdot 6\text{Fe}$ oder $2\text{Cfy} \cdot 2\text{Fe}$. Vermischt man Ferridcyanwasserstoffsäure, Ferridcyankalium oder eine andere aufgelöste Ferridcyanverbindung mit Eisenchlorid oder einem Eisenoxydsalz, so entsteht eine klare dunkelbraune Flüssigkeit, von welcher man gewöhnlich annimmt, dass sie Eisencyanid, Fe_2Cy_3 , aufgelöst enthält; dieses kann aber seiner Zusammensetzung und Entstehung nach auch als Eisenferridcyanid oder die dem Oxyd entsprechende Ferridcyanverbindung des Eisens angesehen werden. Es ist wenig bekannt und sehr leicht zersetzbar. Das Gemisch aus Ferridcyankalium und Eisenchlorid bedeckt sich nach Gmelin allmählig mit einer blauen Haut, indem Chlor oder Cyan entweicht, je nachdem das Eisenchlorid oder das Kaliumsalz im Ueberschuss vorhanden ist. Schwefelwasserstoff, schwellige Säure und andere desoxydirend wirkende Körper fallen aus der Flüssigkeit ebenfalls ein blaues Pulver, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. In reinerer Form erhält man es, nach Berzelius, indem man aus der Auflösung des Ferridcyankaliums das Kalium durch Kiesel-Eisenfluorid ($\text{Fe}_2\text{F}_3 + 2\text{SiF}_3$) genau ausfällt. Man erhält es dann als dunkel braungelbe Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, die beim Verdunsten allmählig blau wird und sich fast gänzlich in eine blaue Materie verwandelt. Eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Eisencyanids besitzt, entsteht übrigens auch durch Zersetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure (s. d.). — Durch Vermischen von Cyankalium und Eisenchlorid entsteht Chlorkalium, freie Blausäure und Eisenoxydhydrat, welches nach und nach durch die Blausäure partiell reducirt wird, und etwas Blutlaugensalz bildet.

Ferridcyanadmium. Ferridcyankalium erzeugt in der Auflösung der Kadmiumsalze einen blassgelben, in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslichen Niederschlag.

Ferridcyankalium, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{K}$; Kaliumeisencyanid = $3\text{K} \cdot \text{Cy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$ (Berzelius); rothes Cyaneisenkalium, rothes Blutlaugensalz, blausaures Eisenoxydkali. Dieses Salz, welches gewöhnlich zur Darstellung der übrigen Ferridcyanverbindungen dient und von L. Gmelin zuerst dargestellt wurde, entsteht, wenn zwei Atomen Blutlaugensalz (= $2\text{Cfy} \cdot 4\text{K}$) ein Atom Kalium entzogen wird, was durch mancherlei oxydirende Agentien geschehen kann (s. Ferrocyankalium). Gewöhnlich dient dazu Chlorgas, welches man, durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, in eine kalte wässrige Auflösung von Blutlaugensalz leitet, bis eine Probe der Flüssigkeit mit einem aufgelösten Eisenoxydsalz, welches vollkommen frei von Oxydul ist, keine blaue Fällung mehr giebt, sondern damit eine klare braune Flüssigkeit bildet. Durch mehr hineingeleitetes Chlor wird das gebildete Salz wieder zersetzt, wodurch Chlorcyan und eine dunkelrothe Flüssigkeit entsteht, die beim Erhitzen grünes Eisencyanür-Cyanid (s. S. 60. u. Bd. II. S. 772) absetzt, welches dann die Reinigung des Salzes sehr schwierig macht. Die Behandlung mit Chlor muss daher nur bis zur vollständigen Umwandlung des Blutlaugensalzes in Ferridcyankalium fortgesetzt, und während derselben die Flüssigkeit beständig in Bewe-

gung erhalten werden, damit das Chlor sich nicht stellenweise anhäufe, und die Zersetzung des gebildeten Salzes bewirke, die gleichwohl gewöhnlich nicht ganz vermieden wird. Die Flüssigkeit wird hierauf in etwas hochwandigen Gefäßen, weil sie gern efflorescirt, abgedampft, bis sie beim Erkalten krystallisirtes Ferridcyankalium absetzt, welches dann durch Abwaschen mit kaltem Wasser, wiederholtes Auflösen, Filtriren und Krystallisation von anhängendem Kochsalz und dem ausgetriebenen Cyaneisen befreit wird. Aus der Mutterlauge lässt sich durch geeignete Behandlung noch mehr von dem Salz gewinnen.

Um das grüne Cyaneisen, welches leicht mit durch das Filter geht, und die Krystalle verunreinigt, zu entfernen, ist es nach *Posselt* am besten, die Flüssigkeit abzudampfen, bis sie beim Erkalten Krystalle absetzen würde, und sie dann siedend heiß mit etwas Kali zu vermischen, wodurch der grüne Körper zersetzt und Eisenoxydhydrat gebildet wird, welches sich dann leicht abfiltriren lässt. Dabei muss aber ein Ueberschuss an Kali vermieden werden, weil dadurch beim Abdampfen wieder Blutlaugensalz entstehen würde, welches jedoch auch schon durch Zersetzung des grünen Cyaneisens mit Kali (s. S. 60) sowie nach *Gmelin* durch anhaltendes Kochen des aufgelösten Ferridcyankaliums in geringer Menge gebildet wird, weshalb man die Krystalle desselben mit einem Eisenoxydsalz auf Blutlaugensalz prüfen, und, wenn sie solches enthalten, nochmals mit Chlor behandeln muss. Nach *Berzelius* ist es vielleicht besser, zur Auflösung des Cyaneisens statt Kali etwas Cyankalium hinzuzufügen.

Statt Chlor können zur Bereitung des Ferridcyankaliums auch andere Substanzen dienen, welche im Stande sind, dem Blutlaugensalz $\frac{1}{4}$ seines Kaliumgehaltes zu entziehen, und diese können vor dem Chlor Vorzüge haben, weil bei ihrer Anwendung die Bildung der grünen Cyanverbindung nicht stattfindet. Eine solche mit Vortheil anzuwendende Substanz ist nach *Smee* fein zerriebener Braunstein, welcher durch Digestion mit aufgelöstem Blutlaugensalz dieses in sehr reines Ferridcyankalium überführt. Nach *Williamson* ist ferner das Ferridcyaneisenkalium (s. S. 60) ein sehr geeignetes Mittel, dieses Salz darzustellen, indem man eine Auflösung von Blutlaugensalz mit einem Ueberschuss desselben digerirt. Man erhält es so ganz frei von jeder Verunreinigung, und dem abfiltrirten hellblauen Körper kann man durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure das Kalium wieder entziehen, so dass er wiederholt zur Darstellung des rothen Salzes dienen kann. Nach *A. und C. Walter* kann man Ferridcyankalium zweckmäÙig dadurch darstellen, dass man eine siedend heiÙe Auflösung von Blutlaugensalz in 12 bis 15 Thln. Wasser mit festem Chlorkalk vermischt, bis die Flüssigkeit Eisenchlorid nicht mehr bläut, dann rasch filtrirt, die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction mit kohlen-saurem Kali vermischt, und dann das Salz krystallisiren lässt.

Das Ferridcyankalium bildet große durchsichtige Krystalle von schöner rubinrother Farbe, deren Form dem rhombischen System angehört, und die kein Krystallwasser enthalten. Sie geben ein pomeranzengelbes Pulver von salzigem, schwach zusammenziehendem Geschmack. Von kaltem Wasser erfordern sie 3,8 Thle., nach anderen Angaben 2 Thle. zur Lösung; in siedend heißem Wasser sind sie weit leichter löslich. Die Auflösung besitzt eine braungelbe, oder bei größerer Verdünnung eine gelbe Farbe, und reagirt neutral. Durch Weingeist, worin das

Salz fast unlöslich ist, wird es aus dieser Flüssigkeit als gelbes Pulver gefällt. Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft entwickelt es Cyangas und etwas Stickgas und lässt Ferrocyankalium und Cyankalium zurück, gemengt mit Kohlenstoffeisen und etwas Berlinerblau. In einer Kerzenflamme erhitzt, verbrennt es mit Lebhaftigkeit und sprüht glänzende Eisenfunken umher. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak zeigt es eine lebhaftere Verpuffung und dabei entsteht im Anfange Ferrocyankalium. Dies geschieht auch nach Schönbein, wenn man das aufgelöste Salz der Wirkung des galvanischen Stromes aussetzt, wobei am negativen Pol Blutaugensalz abgeschieden wird, sowie unter Freierwerden von Blausäure und Absatz einer rothgelben Materie, durch Einwirkung des Sonnenlichts, in diesem Fall jedoch nur langsam. Dass auch durch anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung etwas Blutaugensalz entsteht, ist schon erwähnt; der Vorgang dabei scheint noch nicht bekannt zu seyn. Bei Gegenwart von Kali findet diese Umwandlung etwas leichter Statt, und dabei soll sich nach Boudault Cyangas entwickeln (?) und neben Blutaugensalz Eisenoxyd und Cyankalium entstehen.

Die Umwandlung des Salzes in Ferrocyankalium geschieht vorzüglich leicht durch maucherlei Substanzen, welche man desoxydirende nennen könnte, welche aber insofern verschieden wirken, als sie entweder einem Atom des Salzes 1 At. Kalium zuführen, oder zwei Atomen desselben 1 At. Ferrocyan entziehen, wodurch dann im ersteren Fall 2 At., im letzteren 3 At. Ferrocyankalium entstehen. Die erstere Wirkungsart findet nach Boudault Statt, wenn man die Auflösung des Salzes mit Kali vermischt, und diese Mischung mit einem Metalloxyd oder einer anderen Substanz erwärmt, welche geneigt ist, noch Sauerstoff aufzunehmen, den sie dann dem Kali entzieht. Chromoxyd, in Kali gelöst und dieser Behandlung unterworfen, bildet chromsaures Kali; Bleioxyd und Manganoxydul verwandeln sich in Superoxyde; Zinn-, Kobalt- und Nickeloxydul werden ebenfalls höher oxydirt; oxalsaures Kali geht in kohlenensaures Salz über. Farbstoffe, z. B. Indig, werden dadurch gebleicht und zerstört und Merzer hat ein solches Gemisch als Aetzmittel für den Zeugdruck empfohlen. Die zweite Art der Einwirkung scheinen nach Schönbein manche Metalle, z. B. Eisen, Zink, Zinn, Arsenik, auszuüben, wenn man sie mit der Auflösung des Salzes in Berührung lässt, wobei indess der nicht erklärte Umstand stattfindet, dass die Wirkung bei Abschluss der Luft zum Theil nicht erfolgt. Die ersteren dieser Metalle überziehen sich dabei mit einer Ferrocyan-Verbindung; das Arsenik verwandelt sich wahrscheinlich in arsenige Säure, durch Zersetzung von Wasser, dessen Wasserstoff Ferrocyanwasserstoffsäure bildet. In gleicher Art wirken wahrscheinlich schweflige Säure, phosphorige und unterphosphorige Säure, Stickoxydgas, manche organische Stoffe, z. B. Harnsäure, Ameisen-, Essig-, Weinstein- und Citronensäure, Morphin, Cinchonin u. a., die nach Schönbein der Lösung des Ferridcyankaliums mehr oder weniger rasch die Eigenschaft ertheilen, mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau zu bilden. Andere organische Körper, z. B. Aether, Weingeist, Zucker verändern für sich das Ferridcyankalium nicht, bewirken aber, nachdem ein Eisenoxydsalz hinzugefügt worden, nach und nach eine Abscheidung von Berlinerblau. — Schwefelwasserstoff bildet aus dem Salz sehr leicht Blutaugensalz und Ferrocyanwasserstoffsäure unter Ausscheidung von

Schwefel. Die Wasserstoffverbindungen von Selen, Tellur, Phosphor, Arsenik und Antimon bringen eine entsprechende Wirkung hervor. Ammoniak, zur wässerigen Lösung des Salzes gemischt, verwandelt sich mit demselben nach *Monthiers* unter Entwicklung von Stickstoffgas in Ferrocyankalium und Ferrocyanammonium, eine Zersetzungsweise, die sich aus der Gleichung: $6(2 \text{Cfy} \cdot 3 \text{K}) + 8 \text{NH}_3 = 9(\text{Cfy} \cdot 2 \text{K}) + 3(\text{Cfy} \cdot 2 \text{NH}_3) + 2 \text{N}$ ergibt. Durch Oxalsäure, wenn sie in hinreichender Menge mit der Lösung des Salzes gemischt ist, wird nach *Schönbein* die Wirkung mancher dieser Substanzen aufgehoben. Ueber die Umwandlung in Blutlaugensalz durch Eisenoxydsalze vgl. S. 58.

Säuren zersetzen das Ferridcyankalium im Allgemeinen in ein Kalisalz und in Ferridcyanwasserstoffsäure, die dann allmählich die ihr eigenthümliche, nicht näher untersuchte Zersetzung erleidet. Beim Kochen der sauren Mischung wird viel Blausäure entwickelt, und ein blauer Niederschlag abgeschieden. Beim Erhitzen des trockenen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blassgelbe, in stärkerer Hitze blauweiß und zähe werdende Masse, die wahrscheinlich eine Verbindung des Salzes mit Schwefelsäure enthält; noch stärker erhitzt, entwickelt das Gemisch Kohlenoxydgas und das Salz erleidet eine ähnliche Zersetzung, wie unter gleichen Umständen des Ferrocyankalium. In der Auflösung des Salzes bringt concentrirte Schwefelsäure einen grünen Niederschlag hervor, dessen Verhalten S. 59 angegeben ist. Durch Salpetersäure scheint das Salz auf ähnliche Art wie das Blutlaugensalz zersetzt zu werden. Durch Chlor wird es, wie angeführt, leicht zersetzt, und ein grüner Körper abgeschieden, dessen Verhalten und Zusammensetzung S. 60 angegeben ist.

Quecksilberoxyd, mit aufgelöstem Ferridcyankalium gekocht, zersetzt sich mit demselben nach *Gmelin* in Cyanquecksilber, Kali und Eisenoxyd, welchem etwas Kalium und Cyan hartnäckig anhängen.

Das Ferridcyankalium bringt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge hervor, die im Allgemeinen unlösliche Ferridcyanmetalle sind, die aber, gleich den entsprechenden Ferrocyanverbindungen, häufig eine gewisse Menge des Fällungsmittels in unlöslicher Doppelverbindung enthalten. Seine Auflösung wird deshalb als Reagens benutzt, namentlich für Eisenoxydsalze, womit sie einen tief blauen Niederschlag giebt, während sie die Lösung der Eisenoxydsalze bloß dunkler braun färbt.

Ferridcyankobalt, $2 \text{Cfy} \cdot 3 \text{Co}$, wird aus aufgelösten Kobaltsalzen durch Ferridcyankalium als flockiger rothbrauner Niederschlag gefällt.

Ferridcyankupfer, $2 \text{Cfy} \cdot 3 \text{Cu}$. Entsteht auf entsprechende Art, und bildet einen schmutzig gelbbraunen Niederschlag, welcher im Sonnenlicht rothbraun wird, indem er in Ferrocyankupfer übergeht. In Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak ist er mit grüner Farbe auflöslich. Er enthält immer eine gewisse Menge Ferridcyankalium.

Ferridcyanmagnesium, $2 \text{Cfy} \cdot 3 \text{Mg}$. Entsteht, wenn in eine Auflösung von Ferrocyanmagnesium Chlorgas geleitet wird, bis sie Eisenoxydsalze nicht mehr fällt. Es bildet nach *Bette* eine rothbraune, nicht krystallisirbare Masse, die sich in Wasser leicht auflöst und daraus durch Alkohol nicht gefällt wird, und enthält 38,59 Proc. Wasser.

Ferridcyanmangan, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Mn}$, wird aus Manganoxydsalzen als braungrauer flockiger Niederschlag gefällt.

Ferridcyanatrium, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Na}$. Es wird aus Ferrocyanatrium durch Behandlung mit Chlor auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz dargestellt. Es ist indess auflöslich in Wasser und kann dadurch von Ferrocyanatrium getrennt werden, weshalb es nach Bette, um die Bildung von grünem Cyaneisen zu vermeiden, am besten ist, einen Theil dieses Salzes unzersetzt zu lassen, und die durch Abdampfen concentrirte Lösung mit starkem Alkohol zu mischen, welcher das Ferrocyanatrium größtentheils ausfällt. Um den Rest desselben zu entfernen, lässt man die rothe weingeistige Lösung freiwillig verdunsten, löst die Krystalle in wenig Wasser und fällt diese Lösung nochmals mit Alkohol, und wiederholt nöthigenfalls diese Operation, worauf man das Salz aus Wasser krystallisiren lässt. Es bildet nach Bette vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten von schön rubinrother Farbe, die an der Luft zerfließen, und auch aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt werden. Sie enthalten, bei 100° getrocknet, 2 At. Wasser. Nach Kramer bildet das Salz grüne durchsichtige vierseitige Säulen, die an der Luft verwittern, bei 50° schmelzen und in 5,3 Thln. kaltem, in 1,25 Thln. kochendem Wasser löslich sind.

Ferridcyanickel, bildet einen braungelben Niederschlag.

Ferridcyanquecksilber. Ferridcyankalium giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und -Oxyd einen gelben, mit Quecksilberchlorid gar keinen Niederschlag.

Ferridcyansilber, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Ag}$. Wird aus salpetersaurem Silberoxyd als pomeranzengelber Niederschlag gefällt, der sich in reinem und kohlen-saurem Ammoniak mit gelber Farbe auflöst. Unter Wasser bis etwa 66° erhitzt, wird er grün. Mit einer Auflösung von Cyankalium bildet er Ferridcyankalium und Cyansilber, welches in mehr Cyankalium sich auflöst.

Ferridcyanuran. Eine Auflösung von Uranoxyd in Salzsäure giebt mit Ferridcyankalium einen braunrothen Niederschlag.

Ferridcyanvanadin. Vanadinoxydsalze werden nach Berzelius durch Ferridcyankalium mit grüner Farbe gefällt.

Ferridcyanwismuth. Gelbbrauner Niederschlag.

Ferridcyanzinn. Zinnchlorür giebt mit Ferridcyankalium einen weissen gallertartigen Niederschlag, Zinnchlorid wird dadurch nicht gefällt.

Ferridcyanzink, $2\text{Cfy} \cdot 3\text{Zn}$. Bräunlich pomeranzengelber Niederschlag, der in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslich ist.

Schn.

Ferridcyanwasserstoffsäure (J. L.), Wasserstoff-Eisencyanid (Berzelius), rothe Eisenblausäure. Entdeckt von L. Gmelin. Formel: $2\text{Cfy} \cdot 3\text{H}$ oder $3\text{FeCy} + 3\text{Fe}_2\text{Cy}_3$ (vergl. den Art. Ferridcyan, Ferridcyanmetalle).

Diese Säure entsteht durch Zersetzung der Ferridcyanmetalle mit einer Wasserstoff- oder einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure. Sie kann nach Berzelius aus dem Ferridcyankalium dargestellt werden, indem man aus der Auflösung desselben das Kalium durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder durch eine Auflösung von Weinsäure in Alkohol ausfällt. In beiden Fällen ist es am besten, einen Theil des Kaliumsalzes

unzersetzt zu lassen, und die Flüssigkeit nachher mit Alkohol zu vermischen, wodurch es fast vollständig ausgefällt wird, während die Ferridcyanwasserstoffsäure in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Nach L. Gmelin wird sie aus Ferridcyanblei dargestellt, indem man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure möglichst in einem solchen Verhältniss anreibt und in Berührung lässt, dass die filtrirte Flüssigkeit weder durch Barytsalze getrübt, noch durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt wird. Durch Schwefelwasserstoff kann nach Posselt die Zersetzung des Bleisalzes nicht bewirkt werden, weil die Ferridcyanwasserstoffsäure dadurch unter Abscheidung von Schwefel in Ferrocyanwasserstoffsäure verwandelt wird. Die Auflösung der Ferridcyanwasserstoffsäure lässt man am besten im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure verdunsten, wobei sie, wenn sie Alkohol enthält, vor dem Zutritt des Lichts geschützt werden muss, weil dasselbe dann unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung eines blauen Niederschlages leicht eine Zersetzung veranlasst. Die Ferridcyanwasserstoffsäure bildet dabei bräunliche oder rothgelbe nadelförmige Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht auflösen und damit eine braune oder in verdünntem Zustande gelbe Flüssigkeit bilden. Sie reagirt sauer, und zersetzt kohlen-saure Salze, mit der Basis ein Ferridcyanmetall bildend. Ihr Geschmack ist sauer und zugleich herbe und zusammenziehend. Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in der Wärme, im letzteren Fall aber rascher, zersetzt sie sich allmählig in Blausäure und ein blausblaues Pulver von krystallinischem Ansehen, welches nicht näher untersucht ist. In Berührung mit schwelliger Säure, Cyankalium oder Zink und Salzsäure wird sie nach Posselt zu Ferrocyanwasserstoffsäure reducirt. Nach ihm zersetzt sie sich beim Kochen ihrer Lösung in entweichende Blausäure und in einen Körper von schön grüner Farbe, der als Niederschlag ausgeschieden wird, und nach der Analyse aus $\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3\text{HO}$ zu bestehen scheint. Er ist in Wasser und Alkohol nicht löslich, und kann beträchtlich erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, aber bei 230° bis 240° verliert er seine grüne Farbe und wird blau, indem ein Theil des Cyans entweicht.

Schn.

Ferrocyan, Ferrocyanmetalle (Ferrocyanüre, eisenblausaure Salze, *Cyanoferrures*). Durch Vereinigung des Eisencyanürs mit den Cyanverbindungen anderer Metalle entsteht eine Reihe von Körpern, die das eigenthümliche Verhalten zeigen, dass das Eisen durch Alkalien, Schwefelalkalien oder andere Reagentien nicht darin angezeigt oder daraus abgeschieden wird. Dieses Verhalten hat zu der Ansicht geführt, dass das Eisen in diesen Verbindungen nicht als Eisencyanür enthalten, dass es vielmehr mit dem sämmtlichen Kohlenstoff und Stickstoff zu einem eigenthümlichen zusammengesetzten Radical oder Salzbilder vereinigt ist, und dass die sogenannten Eisendoppelcyanüre aus einer Verbindung dieses Salzbilders mit einem Metall bestehen, also einfache Haloidsalze sind. Diese Ansicht wurde zuerst von Gay-Lussac aufgestellt, welcher das zusammengesetzte Radical Cyanoferre nannte; J. L. trat dieser Ansicht bei und nannte das Radical Ferrocyan. Dasselbe besteht aus 1 At. Eisen und den Elementen von 3 Aeq. Cyan, oder aus FeC_6N_3 und wird durch das Symbol Cy bezeichnet. Die Verbindungen, welche Berzelius u. A. als Eisen-Doppelcyanüre betrachten, und deren Zusammensetzung nach dieser Ansicht im Allgemeinen durch die Formel $2\text{M}\text{Cy}$

+ FeCy — wenn M das Atomgewicht eines Metalls oder des Wasserstoffs bezeichnet, — ausgedrückt wird, sind hiernach Ferrocyanmetalle und nach der Formel $Cy \cdot 2M$ zusammengesetzt. Durch wasserhaltige Säuren werden sie im Allgemeinen in der Art zersetzt, dass die 2 At. Metall austreten und durch 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt werden. Der dadurch gebildete Körper hat die Eigenschaften einer starken Säure. Durch Sättigen mit Metalloxyden bildet er wieder Ferrocyanmetalle; dasselbe geschieht, wenn man ihn mit kohlensauren Salzen zusammenbringt, die er mit Leichtigkeit zersetzt. Er besitzt keine giftigen Eigenschaften, wie es sonst bei löslichen Cyanverbindungen der Fall ist. Die Existenz eines solchen Körpers dient der Theorie von Gay-Lussac und J. L. wesentlich zur Stütze, nach welcher dieser Körper als die Wasserstoffverbindung des Ferrocyans = $Cy \cdot 2H$ angesehen und Ferrocyanwasserstoffsäure (s. d. Art) genannt wird, während Berzelius ihn als Wasserstoff-Eisencyanür, $2HCy + FeCy$, betrachtet.

Es ist schwer, sich für die eine oder andere dieser Ansichten bestimmt zu entscheiden. Für die Ansicht von Berzelius scheint der Umstand zu sprechen, dass durch Auflösen von Eisencyanür in einem andern Cyanmetall, z. B. Cyankalium, unmittelbar ein Ferrocyanmetall gebildet wird, insofern die Vereinigung beider Cyanüre zu einem Doppelcyanür wahrscheinlicher erscheint, als die nach J. L. zu machende Annahme, dass das Eisencyanür dabei dem andern Cyanmetall die Elemente des Cyans entzieht, um damit Ferrocyan zu bilden. Letztere Annahme setzt wenigstens voraus, dass die Bestandtheile des Ferrocyans mit bedeutender Kraft zusammenhängen. Die Ferrocyanwasserstoffsäure und das Ferrocyanammonium zeigen aber ein Verhalten, welches dieser Voraussetzung nicht günstig ist; sie zersetzen sich nämlich sehr leicht in Eisencyanür und in Blausäure oder Cyanammonium. Der Charakter einer Säure, den die Ferrocyanwasserstoffsäure in höherem Grade als die Blausäure besitzt, erklärt sich nach Berzelius auch dadurch, dass man dem Eisencyanür das bestimmte Bestreben beilegt, mit andern Cyanmetallen Doppelsalze zu bilden, wovon die Folge ist, dass es in seiner Verbindung mit Blausäure das Vereinigungsstreben derselben zu Basen verstärkt. Obgleich diesen Einwendungen ihr Werth nicht abzusprechen ist, so scheint doch andererseits das oben angegebene Verhalten der in Rede stehenden Körper einer Betrachtungsweise, nach welcher man sie einfach als Eisen-Doppelcyanüre ansieht, entschieden nicht günstig, wenigstens steht eine Theorie, die das Eisen in eigenthümlicher Verbindung mit den Elementen des Cyans darin annimmt, damit besser im Einklang. Um dabei das leichte Zerfallen des Ferrocyans in Eisencyanür und Cyan zu erklären, hat Löwig eine von der Liebig'schen etwas abweichende Ansicht aufgestellt. Nach ihm ist nämlich das Ferrocyan nicht eine unmittelbare Verbindung der drei Elemente Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff, sondern ein gepaarter Salzbilder, bestehend aus 2 Aeq. Cyan und 1 At. Eisencyanür, welches als Paarling damit verbunden ist, so dass man seine Zusammensetzung durch die Formel $(FeCy) 2Cy$ ausdrücken könnte. Dieser gepaarte Salzbilder hat dann die Eigenschaft, in Berührung mit Körpern, welche mit Cyan flüchtige Verbindungen bilden können, leicht in seine Bestandtheile zu zerfallen.

Noch eine Ansicht über die Constitution der Ferrocyanverbindungen hat Graham aufgestellt. Er nimmt in diesen Verbindungen ein besonderes Radical an, welches mit dem Cyan polymer ist und aus 3 Aeq.

desselben oder aus C_6N_3 besteht. Dieses Radical erhielt den Namen Prussian. Es soll mit 3 Aeq. Wasserstoff eine Säure bilden, die aber nicht bekannt ist, ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Prussians mit 3 At. Metall. Die Ferrocyanmetalle sind nach dieser Ansicht Prussianmetalle, in denen immer 1 At. des Metalls Eisen ist. Diese Ansicht, welche dem Eisen in diesen Verbindungen dieselbe Rolle zuweist, wie dem anderen Metall, scheint durchaus nicht dazu beizutragen, das Verhalten derselben zu erklären, und nur der Vollständigkeit wegen, und weil sie zu besonderen Benennungen Anlass gegeben hat, schien es nöthig, sie hier anzuführen.

Indem auf die theoretische Betrachtung der Constitution dieser Verbindungen weiterhin kein besonderer Werth gelegt wird, sollen dieselben hier als Ferrocyanverbindungen angesehen und in diesem Art, sämtlich beschrieben werden. Die meisten sind, wie bereits angeführt, nach der Formel $Cfy \cdot 2M$ zusammengesetzt. Diejenigen Metalle, die mehrere basische Oxyde haben, bilden indess im Allgemeinen auch mit dem Ferrocyan ebenso viele Verbindungen, in der Art, dass z. B. dem Kupferoxydul Cu_2O die Ferrocyanverbindung $Cfy \cdot 4Cu$, dem Kali KO die Verbindung $Cfy \cdot 2K$, dem Eisenoxyd Fe_2O_3 ein Körper $3Cfy \cdot 4Fe$, und dem Zinnoxid SnO_2 ein solcher von der Zusammensetzung $2Cfy \cdot 2Sn$ oder $Cfy \cdot Sn$ entspricht. Nach der Ansicht von Berzelius wird die Zusammensetzung dieser Verbindungen durch die Formeln und Benennungen: $2Cu_2Cy + FeCy =$ Kupfercyanür-Eisencyanür, $2KCy + FeCy =$ Kaliumeisencyanür oder Cyaneisenkalium, $2Fe_2Cy_3 + 3FeCy =$ Eisencyanür-Cyanid und $SnCy_3 + FeCy =$ Zinncyanid-Eisencyanür, ausgedrückt¹⁾, und sie haben hiernach in ihrer Zusammensetzung das mit einander gemein, dass das Eisencyanür immer halb so viel Cyan enthält, als das mit ihm verbundene Cyanmetall. Die Mehrzahl dieser Verbindungen enthält außerdem noch chemisch gebundenes Wasser. Mit den Alkali- und Erdmetallen bildet das Ferrocyan Verbindungen, die meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Sie besitzen einen salzig bitteren Geschmack und zeigen nicht die giftigen Wirkungen der löslichen Cyanmetalle. In Verbindung mit Wasser besitzen sie eine gelbe Farbe, im entwässerten Zustande sind sie farblos. Durch Salzsäure werden sie in ein Chlormetall und in Ferrocyanwasserstoffsäure zerlegt, die durch Erwärmen in Blausäure und Eisencyanür zersetzt wird. Die stärkeren Sauerstoffsäuren bewirken im Allgemeinen eine entsprechende Zersetzung (vergl. jedoch Ferrocyankalium). Die einfachste Art ihrer Entstehung ist die Auflösung von Eisencyanür in der Cyanverbindung des betreffenden Metalls, z. B. in Cyankalium. Nimmt man statt dessen das lösliche Oxyd, z. B. Kali, so wird das Eisencyanür ebenfalls aufgelöst, indem 3 At. desselben sich mit 2 At. Kali zu Ferrocyankalium und 2 At. Eisenoxydulhydrat umsetzen. Das Ferrocyankalium, welches hier speciell als Beispiel dienen mag, entsteht außerdem noch, wenn aufgelöstes Cyankalium mit metallischem Eisen, mit Eisenoxydul oder mit einem Eisenoxydulsalz oder mit Schwefeleisen in Berührung gebracht wird. In allen diesen Fällen entsteht aus 3 At. Cyankalium und 1 At. Eisen 1 At. Ferrocyan-

¹⁾ Da die Formeln und Benennungen, welche diesen Körpern nach der Berzelius'schen Ansicht zukommen, sich hieraus allgemein ergeben, so sind dieselben bei den einzelnen im Folgenden beschriebenen Verbindungen nicht mehr, oder nur in einzelnen Fällen, besonders angegeben.

kalium unter Abscheidung von 1 At. Kalium. Bei Anwendung von metallischem Eisen verwandelt sich das abgeschiedene Kalium durch den Sauerstoff der Luft, oder, bei Abschluss der Luft, durch den Sauerstoff des Wassers unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Kali, im zweiten und dritten Fall geschieht dasselbe durch den Sauerstoff des Eisenoxyduls, und wenn dasselbe mit einer Säure vereinigt war, so tritt das Kali mit derselben in Verbindung; bei Anwendung von Schwefeleisen wird das Kalium als Schwefelkalium abgeschieden. Die Ferrocyanverbindungen der Schwermetalle sind unlöslich in Wasser, theils farblos, theils durch lebhaft Farben ausgezeichnet, und werden als Niederschläge ausgeschieden, wenn eine Auflösung von Ferrocyankalium oder einem anderen löslichen Ferrocyanmetall mit einem aufgelösten Salze des betreffenden Metalls gemischt wird; 1 At. Ferrocyankalium bildet hierbei mit z. B. 2 (MO, SO₃) 1 At. Cfy. 2 M und 2 At. schwefelsaures Kali, wonach auch für Metallsalze von anderer Zusammensetzung die Art der Zerlegung sich leicht ergibt. Die meisten so gebildeten Niederschläge sind indess Doppelverbindungen aus dem unlöslichen Ferrocyanmetall und Ferrocyankalium, welches durch Behandlung mit Wasser nicht völlig daraus abgeschieden werden kann. Die reinen Verbindungen können durch Fällung der Metallsalze mit Ferrocyanwasserstoffsäure dargestellt werden. Die Ferrocyancyan-Schwermetalle werden durch Kali in Ferrocyankalium und Metalloxyd zerlegt; durch die übrigen Alkalien und alkalischen Erden erleiden sie eine entsprechende Zersetzung. Durch Säuren werden sie auf oben angegebene Art zersetzt, jedoch zum Theil nur schwer und unvollständig. Diejenigen, deren Metalle durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen gefällt werden, zersetzen sich mit demselben in Ferrocyanwasserstoffsäure und Schwefelmetall. In der Glühhitze werden alle Ferrocyanmetalle zersetzt und sie zeigen dabei das Verhalten von Doppelcyanüren, so dass man, wenn man sie nicht als solche ansieht, doch annehmen muss, dass ihrer vollständigen Zerstörung die Umsetzung ihrer Bestandtheile zu einer Verbindung von Eisencyanür mit einem Cyanmetall vorausgeht. Das Eisencyanür zersetzt sich dann durch stärkeres Erhitzen in Kohlenstoffeisen (FeC₂) und in entweichendes Stickstoffgas. Das andere Cyanmetall bleibt entweder unzersetzt, oder verwandelt sich durch Luftzutritt zum Theil in cyansaures Salz, wie Cyankalium; oder es zersetzt sich in Stickstoffgas und Kohlenstoffmetall, wie Cyanblei; oder es zerfällt in Cyangas und Metall, wie Cyansilber. Oft entstehen hierbei auch sogenannte Paracyanverbindungen. Enthält das Ferrocyanmetall Wasser, welches nicht in geringer Hitze vollständig ausgetrieben werden kann, so entwickelt es auch noch Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak. Durch oxydirende Substanzen oder solche, deren Wirkung einer Oxydation gleichkommt, z. B. Chlor, werden die Ferrocyanmetalle im Allgemeinen leicht in Ferridcyanmetalle (s. d.) umgewandelt, indem ihnen $\frac{1}{4}$ des Metalls entzogen und dadurch aus 2 At. Ferrocyanmetall 1 At. Ferridcyanmetall (2 Cfy. 3 M) gebildet wird.

Die Ferrocyanmetalle bilden mit einander und mit anderen Salzen mancherlei Doppelverbindungen. Mehrere von ihnen bilden eigenthümliche Verbindungen mit Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen. Die meisten vereinigen sich ohne Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure und bilden damit nach Berzelius salzartige Verbindungen. In Pulverform mit Vitriolöl zusammengebracht, bilden sie mit demselben unter Wärme-Entwicklung und Verlust ihrer Farbe eine kleisterähnliche

Masse, die in vielen Fällen in einem Ueberschuss der Säure sich auflöst, in anderen Fällen darin unlöslich ist und bis über 100° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Aus der Auflösung in Vitriolöl scheidet sich die Verbindung, indem die Flüssigkeit aus der Luft Wasser anzieht, oft in krystallinischer Form aus. Durch Zusatz einer größeren Menge Wasser wird sie in Schwefelsäure und unverändertes Ferrocyanmetall, oder in schwefelsaures Salz und Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt.

An den angegebenen Eigenschaften sind die Ferrocyanverbindungen im Allgemeinen leicht zu erkennen. Die in Wasser löslichen geben überdies mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, und werden durch Kupferoxydsalze mit braunrother Farbe gefällt.

Ferrocyanaluminium — ist wenig untersucht. Durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Thonerdehydrat entsteht nach Berzelius eine lösliche Verbindung, die beim Abdampfen sich größtentheils zersetzt. Eine Auflösung von Ferrocyankalium wird durch Alaunlösung in der Kälte nicht gefällt, giebt aber beim Erhitzen damit einen Niederschlag, welcher nach v. Ittner aus Thonerdehydrat und Eisencyanür besteht, indem Blausäure frei wird.

Ferrocyanammonium, Ammonium-Eisencyanür, flüchtiges Blutlaugensalz, $\text{Cf}y . 2 \text{NH}_4 + 3 \text{aq}$. Man erhält dieses Salz durch Neutralisiren der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ammoniak, oder indem man Ferrocyanblei mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in gelinder Wärme digerirt und die Flüssigkeit von dem gebildeten kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt. Es kann nach Berzelius auch aus Berlinerblau durch Digestion mit kaustischem Ammoniak dargestellt werden, wobei dasselbe jedoch nicht vollständig zersetzt wird, sondern eine graubraune Masse zurücklässt, welche durch Behandlung mit Säure wieder blau wird. Neben gelbem Ferrocyanammonium entsteht in diesem Fall oft dasselbe Salz von grüner Farbe, welches dann aus der Lösung in grünen Nadeln anschießt, und zuweilen kann die Flüssigkeit gar nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Um das Salz in fester Form zu erhalten, wird es entweder durch Weingeist, in welchem es nur wenig löslich ist, aus seiner wässerigen Lösung niedergeschlagen, oder man lässt dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei das Salz in glänzenden strohgelben Krystallen anschießt, die Quadratoctaëder sind und mit den Blutlaugensalz-Krystallen übereinstimmen. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht Cyanammonium, unter Abscheidung von Eisencyanür, welches durch Einwirkung der Luft eine blaue oder grünliche Farbe annimmt. Der Luft ausgesetzt, erleidet das Salz nach und nach auch bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Zersetzung. Bei Abschluss der Luft ist es weniger leicht zersetzbar, wird jedoch in nicht sehr starker Hitze vollständig in Cyanammonium und graugelbes Eisencyanür zerlegt. — Ferrocyanammonium-Chlorammonium, $\text{Cf}y . 2 \text{NH}_4 + \text{NH}_4 \text{Cl} + 3 \text{aq}$. (Bunsen). Dieses Doppelsalz wird erhalten, indem man 1 Thl. Ferrocyankalium und 1 Thl. Salmiak zusammen in 6 Thln. Wasser auflöst, die Auflösung einige Zeit sieden lässt und dann siedend heiß filtrirt, worauf das Salz bei langsamem Erkalten in großen und glänzenden Krystallen von rhomboëdrischer Form anschießt. Es krystallisirt nur aus einer Flüssigkeit, die viel Chlorammonium aufgelöst enthält. Im trockenen Zustande erleidet es an der Luft keine Veränderung, in Auflösung dagegen wird es auf dieselbe Weise wie das Ferrocyanammonium zersetzt. Mit Bromammonium bildet das Ferrocyanammonium

nach Bunsen und Himly ein Doppelsalz von ganz entsprechender Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften.

Ferrocyanantimon und Ferrocyanarsenik sind nicht näher bekannt. In Salzsäure gelöste arsenige Säure giebt mit Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag.

Ferrocyanbaryum, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Ba} + 6\text{aq}$. Es wird dargestellt entweder durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt, oder indem man Berlinerblau durch Digestion mit Baryterdehydrat zersetzt, in welchem Fall die Flüssigkeit siedend heiß filtrirt und der Rückstand noch mit Wasser ausgekocht werden muss, um die ganze Menge des schwer löslichen Baryumsalzes zu gewinnen. Es krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in kleinen rechteckigen Säulen von gelber Farbe. Von siedendem Wasser erfordert es sein 100- oder 116faches, von kaltem sein 1800- oder 1920faches Gewicht zur Lösung. In einer Temperatur von 40° verwittern die Krystalle und werden weiß, indem das Salz $5\frac{1}{2}$ At. oder 2 At. desselben 11 At. Wasser verlieren, und eine Verbindung von 2 At. Salz mit 1 At. Wasser zurückbleibt, welches letztere erst frei wird bei einer Temperatur, bei welcher das Salz selbst sich zu zersetzen beginnt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nach Berzelius aufgelöst, jedoch schwieriger als Blutlaugensalz. Aus der Lösung scheiden sich in dem Maasse, als sie aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, Krystalle aus, die bei Behandlung mit Wasser in schwefelsauren Baryt, Schwefelsäure und Eisenblausäure zerfallen. Bereitet man das Salz aus Berlinerblau durch Digeriren mit Baryhydrat, so entsteht neben dem gelben auch ein, wie es scheint, isomeres Salz von grüner Farbe, welches in der Mutterlauge bleibt und daraus durch Weingeist nicht gefällt wird. Mit Eisenoxydsalzen bildet es Berlinerblau.— Ferrocyanbaryum-Ferrocyankalium, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Ba} + \text{Cfy} \cdot 2\text{K} + 6\text{aq}$. (Mosander, Duflos). Entsteht, wenn eine Auflösung von Ferrocyankalium mit aufgelöstem Chlorbaryum vermischt wird, so dass ersteres im Ueberschuss vorhanden ist. Waren die Auflösungen concentrirt und warm, so scheidet es sich beim Erkalten in gelben glänzenden Krystallen ab, welche 36,38 bis 38 Thle. Wasser von 14° und 9,5 bis 11,85 Thle. kochendes Wasser zur Lösung erfordern.

Ferrocyanberyllium kann dargestellt werden durch Digeriren von Ferrocyanblei mit aufgelöster schwefelsaurer Beryllerde. Es löst sich dabei in Wasser auf und trocknet beim Abdampfen zu einer durchsichtigen firnissähnlichen Masse ein, die sich in Wasser leicht wieder auflöst (Berzelius).

Ferrocyanblei, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Pb}$. Man erhält es, indem man eine Auflösung von Ferrocyankalium mit einem aufgelösten Bleisalz vermischt. Es bildet dann einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein gelblichweißes Pulver. Es enthält kein Wasser und bildet mit Ferrocyankalium kein Doppelsalz, selbst wenn bei der Darstellung dieses im Ueberschuss angewandt wird. Enthält dagegen das zur Fällung angewandte Blutlaugensalz Ferrocyanmagnesium, so fällt dieses in Verbindung mit Ferrocyanblei nieder (Berzelius). Nach anderen Angaben enthält das gefällte Ferrocyanblei 3 At. Wasser, und stets eine gewisse Menge Blutlaugensalz. Bei abgehaltener Luft geglüht, entwickelt es Stickstoffgas, und lässt ein Gemisch von Doppelt-Kohlenstoffeisen und Doppelt-Kohlenstoffblei zurück,

welches bei Luftzutritt wie Zunder verbrennt und oft auch während des Erhitzens bei Luftabschluss ein lebhaftes Erglimmen zeigt, welches dann von plötzlicher Stickstoffentwicklung begleitet wird. Das nicht zuvor entwässerte Salz entwickelt auch Kohlensäure und Cyanammonium. Nach dem Verbrennen bleibt nach Berzelius eine chemische Verbindung von 4 At. Bleioxyd und 1 At. Eisenoxyd zurück, die leicht schmelzbar ist und stark alkalisch reagirt, ohne Alkali zu enthalten. Durch Schwefelwasserstoff wird das Salz in Schwefelblei und Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt. Von Schwefelsäure wird es in geringem Maasse gelöst, und durch Wasser wieder gefällt. Es ist auch in Chlorammonium und bernsteinsaurem Ammoniak löslich.

Ferrocyancalcium, $\text{Cfy} \cdot 2 \text{Ca} + 12 \text{aq}$. Wird erhalten, indem Ferrocyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kalk gesättigt oder Berlinerblau mit Kalkhydrat und Wasser gekocht wird. Letzteres wird dabei nicht vollständig zersetzt, sondern in eine gelbbraune Masse verwandelt, die bei Behandlung mit Säure wieder blau wird. Das Ferrocyancalcium krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in geschoben vierseitigen Prismen mit zugespitzten Enden, von blasscitronengelber Farbe, die in Wasser leicht auflöslich, in Weingeist unlöslich sind. Sie verwittern in der Wärme und verlieren bei 40° 39,61 Proc. oder $11\frac{1}{2}$ At. Wasser, indem eine Verbindung von 2 At. Salz mit 1 At. Wasser zurückbleibt. — Ferrocyancalcium-Ferrocyankalium, $\text{Cfy} \cdot 2 \text{Ca} + \text{Cfy} \cdot$

2K oder $\text{Cfy} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Ca} \end{array} \right.$ Entsteht als weißer Niederschlag, wenn ein neutrales Kalkerdesalz in concentrirter Auflösung mit aufgelöstem Blutlaugensalz im Ueberschuss vermischt wird. Nach dem Trocknen bildet es ein weißes krystallinisches Pulver, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Es erfordert bei 15° 795 Thle., bei 100° 144,7 Thle. Wasser zur Lösung, und bildet damit eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten nichts absetzt. Nach einiger Zeit nimmt die Auflösung eine grünliche Farbe an, und giebt dann mit oxalsaurem Kali einen Niederschlag, was früher nicht geschah. Durch langes Waschen mit Wasser wird das Salz zersetzt, indem es sich durch gebildetes Eisenoxyd röthlich färbt und zugleich Ferridcyanverbindungen entstehen. In verdünnter Salzsäure ist es löslich; durch concentrirte Säure wird es aus dieser Lösung wieder gefällt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst das Salz ohne Gasentwicklung auf und bildet damit eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Verdünnen eine schön rothbraune Farbe annimmt, und mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag giebt. Wird das trockene Salz mit einem glühenden Körper berührt, so verglimmt es wie Zunder und verwandelt sich dabei nach Campbell in ein Gemenge von Eisenoxyd mit cyansaurem Kali und cyansaurem Kalk, aus welchem durch Alkohol das neugebildete Salz aufgelöst wird. Die weingeistige Lösung nimmt im Sonnenlicht eine lebhaft rothe Farbe an, und giebt dann beim Verdunsten, wenn dabei die Temperatur 45° nicht überstieg, ein rothes Salz. Durch Erwärmen der Lösung bis über 50° verschwindet die Farbe, kommt aber im Sonnenlicht wieder zum Vorschein. Die Röthung erfolgt nur, wenn die Lösung alkalisch ist und noch unzersetztes Blutlaugensalz enthält, und scheint nicht durch die cyansauren Salze bedingt zu seyn.

↳ Ferrocyancerium. Aufgelöste Ceroxydulsalze geben mit Ferrocyankalium einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Ferrocyanchrom. a) Chromferrocyanür, Cfy. 2 Cr (?) entsteht nach Peligot als gelber Niederschlag, wenn eine Auflösung von Chromchlorür mit aufgelöstem Ferrocyankalium vermischt wird. b) Chromferrocyanid, 3 Cfy. 4 Cr (?). Vermischt man die Auflösung eines Chromoxydsalzes mit Ferrocyankalium, so verändert sich oft die Farbe, es entsteht indess kein Niederschlag. Wird dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxydkali mit Ferrocyankalium und Salmiak vermischt, und die Flüssigkeit abgedampft, so bildet sich, indem Cyanammonium entweicht, eine dunkelgrüne gallertähnliche Masse, welche nach dem Anrühren mit Wasser und Filtriren eine aufgequollene, schön grüne Masse zurücklässt, die Chromferrocyanid zu enthalten scheint. Nach dem Trocknen ist es fast schwarz, von glasigem Bruch, giebt aber beim Zerreiben ein grünes Pulver. In Säuren ist es mit grüner Farbe löslich und durch Aether wird aus dieser Lösung Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden. Wird eine Auflösung von Chromchlorid (Cr_2Cl_3) mit aufgelöstem Ferrocyankalium in solcher Menge gemischt, dass es zur Zersetzung des Chlorids nicht hinreicht, und der Flüssigkeit dann Alkohol zugesetzt, so entsteht ein dunkelgelber, halb krystallinischer Niederschlag, welcher ein Doppelsalz aus Ferrocyankalium und Ferrocyanchrom ist. Nach dem Auswaschen mit Alkohol ist er hellgelb. Von Wasser wird es in geringer Menge unverändert aufgelöst, der größte Theil aber wird dadurch zersetzt, indem sich Ferrocyankalium auflöst, und ein gelbes Pulver ungelöst bleibt, welches auch noch Ferrocyankalium enthält. Durch Behandlung mit Kali werden diese Verbindungen, die bis jetzt nicht analysirt sind, unter Bildung von Chromoxyd und Ferrocyankalium zersetzt (Berzelius).

Ferrocyaneisen. a) Eisenferrocyanür, Cfy. 2Fe. Als solches kann, seiner Zusammensetzung nach, das Eisencyanür betrachtet werden, dessen Verhalten mit einer solchen Betrachtungsweise auch insofern übereinstimmt, als es sich mit Kali in Ferrocyankalium und Eisenoxydul zersetzt. Das Eisencyanür oder -Ferrocyanür bildet ein weißes oder gelblichweißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches nur von concentrirter Salzsäure in geringem Maasse unter Blausäure-Entwicklung zersetzt wird, und wird in dieser Form erhalten aus Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zersetzung in der Wärme bei Abschluss der Luft. Aus Ferrocyanammonium auf gleiche Weise dargestellt, hat es eine graugelbe Farbe. Durch Vermischen eines aufgelösten Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium entsteht dagegen ein rothgelber Niederschlag, der in Säuren zum Theil löslich ist. Es entsteht auch nach Robiquet, wenn frisch gefälltes Berlinerblau ($= 3 \text{ Cfy} . 4 \text{ Fe}$ oder $2 \text{ Fe}_2 \text{ Gy}_3 + 3 \text{ Fe Gy}$) mit Wasser angerührt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Gemisch in einem verschlossenen Gefäße stehen gelassen wird, wobei die blaue Farbe allmählig in Weiß übergeht. 3 At. Berlinerblau zersetzen sich dabei mit 6 At. Schwefelwasserstoff, indem $\frac{2}{9}$ des Ferrocyans zerstört wird, in 6 Aeq. Blausäure und in ein Gemisch von 7 At. Eisenferrocyanür und 6 At. Schwefel. Dabei entsteht indess zugleich auch Ferrocyanwasserstoffsäure. Auch durch Digeriren mit Wasser und metallischem Eisen, sowie durch Einwirkung des Sonnenlichts geht das Berlinerblau in diese Verbindung über. An der Luft färbt sich das Eisenferrocyanür blau, wahrscheinlich, indem 3 At. desselben ($= 3 \text{ Cfy} + 6 \text{ Fe}$) 3 At. Sauerstoff aufnehmen und dadurch in ein Gemenge oder eine Verbindung (?) von 1 At.

Berlinerblau und 1 At. Eisenoxyd übergehen. Beim Erhitzen entwickelt es Stickstoffgas, und lässt Kohlenstoffeisen zurück, welches in einer gewissen Periode der Erhitzung ein Erglimmen zeigt, und an der Luft wie Zunder zu Eisenoxyd verbrennt — Verbindungen von Eisenferrocyanür und Ferrocyankalium. Ferrocyaneisenkalium, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Fe} + \text{Cfy} \cdot 2\text{K} = \text{Cfy} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} \\ \text{K} \end{array} \right. = 2\text{Fe Gy} +$

K Gy . Diese Verbindung entsteht nach Everitt, Mitscherlich und Williamson, wenn man, wie es zur Darstellung der Blausäure geschieht, Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Sie bildet dabei einen weissen Niederschlag, und nach dem Auswaschen und Trocknen bei möglichstem Abschluss der Luft ein weisses oder hellblaues Pulver. Durch Auswaschen lässt sich, solange keine Oxydation stattfindet, das Ferrocyankalium nicht daraus entfernen; hat aber die Luft dabei Zutritt, so wird der Niederschlag blau, und tritt an das Wasser Ferrocyankalium ab. Es scheint also, dass dabei die Verbindung beider Salze aufgehoben wird, indem das Eisenferrocyanür durch Sauerstoffaufnahme in ein Gemenge oder eine Verbindung von Berlinerblau und Eisenoxyd übergeht. Der so entstehende blaue Körper scheint indess nicht in Wasser löslich zu seyn, wie das unten angeführte basische Berlinerblau. Durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure entsteht aus dem weissen Doppelsalz nach Williamson ein anderer blauer Körper, das S. 59 angeführte Ferridcyanisenkalium $= 2\text{Cfy} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2\text{Fe} \\ \text{K} \end{array} \right.$, indem dabei 2 Atomen des Doppelsalzes ($= 2\text{Cfy} +$

$\left. \begin{array}{l} 2\text{Fe} \\ 2\text{K} \end{array} \right\}$ 1 At. Kalium entzogen wird. — Nach Wackenroder soll der aus Blutlaugensalz durch Destillation mit Schwefelsäure gebildete Niederschlag auch noch schwefelsaures Kali in chemischer Verbindung enthalten¹⁾. — Vermischt man die ganz oxydfreie Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Ferrocyankalium, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher ebenfalls eine Verbindung von Eisenferrocyanür mit Ferrocyankalium ist. Durch den geringsten Luftzutritt wird er blau, bei seiner Darstellung müssen daher die Auflösung und das zum Auswaschen bestimmte Wasser zuvor ausgekocht oder am besten mit etwas schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff vermischt werden, wodurch er vollkommen weifs ausfällt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher bekannt, und nach Versuchen von Robiquet auch veränderlich, je nachdem bei seiner Darstellung das eine oder andere der Salze im Ueberschuss genommen wurde. Nach älteren Versuchen soll er die Elemente von 1 At. Cyankalium und 5 At. Eisencyanür enthalten, was einer Verbindung von 3 At. Eisenferrocyanür und 1 At. Ferrocyankalium entsprechen würde. Es ist indess wahrscheinlich, dass er im reinen Zustande mit dem vorstehend angeführten Ferrocyaneisenkalium gleiche Zusammensetzung besitzt, was aber noch durch Versuche zu entscheiden ist. Durch alle oxydirende Agentien wird er blau, und der so entstandene blaue Körper bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Berlinerblau, indem dasselbe gewöhnlich durch Fällung einer Eisenvitriollösung und darauf folgende Oxydation des Niederschlages dargestellt wird. Bei dieser Oxydation

¹⁾ Arch. d. Pharm. Neue Folge. Bd. XXIX, S. 47.

tritt Ferrocyankalium aus der Verbindung aus und wird vom Waschwasser gelöst, welches dabei keine alkalische Reaction annimmt; nach vollendeter Oxydation soll der gebildete blaue Körper kaliumfrei seyn. Letzterer scheint auch hier dadurch zu entstehen, dass das Eisenferrocyanür durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenferrocyanid und Eisenoxyd übergeht. Ob diese beiden Körper eine chemische Verbindung bilden, oder ob das Eisenoxyd aus dem blauen Körper durch verdünnte Säuren vollständig ausgezogen werden kann, scheint nicht untersucht zu seyn. Ersteres nimmt man im Allgemeinen an bei derjenigen Modification des blauen Körpers, die den Namen basisches Berlinerblau führt, und unter diesen Namen schon Bd. I. S. 755 beschrieben wurde, die nämlich die Eigenschaft besitzt, in reinem Wasser sich mit blauer Farbe aufzulösen, aus welcher Lösung sie dann durch Salzsäure und verschiedene Salze, aber nicht durch Weingeist, wieder abgeschieden werden kann. Diese Eigenschaft besitzt die blaue Materie nach Robiquet nur dann, wenn der weißer Niederschlag, aus welchem sie entstand, mit Anwendung von überschüssigem Ferrocyankalium dargestellt wurde, bei überschüssig angewandtem Eisenoxydsalz ist er dagegen ganz unlöslich in Wasser. Die Löslichkeit des basischen Berlinerblau scheint hiernach durch einen Gehalt an Ferrocyankalium bedingt zu seyn, wie es auch bei anderen ähnlichen löslichen Verbindungen (s. S. 78) der Fall ist. Diese Körper bedürfen einer wiederholten gründlichen Untersuchung.

b) *Eisenferrocyanid, Ferrocyanideisen*, $3\text{Cfy} \cdot 4\text{Fe}$, Eisencyanür-Cyanid, $3\text{FeCfy} + 2\text{Fe}_2\text{Cy}_3$ nach Berzelius. Dieser durch seine tief blaue Farbe ausgezeichnete Körper bildet den Hauptbestandtheil des Berliner- und Pariserblau, welche Bd. I. S. 753 bereits abgehandelt sind. Er entsteht, wenn ein aufgelöstes Eisenoxydsalz mit einer Auflösung von Ferrocyankalium vermischt wird; 3 At. des letzteren ($= 3\text{Cfy} + 6\text{K}$) zersetzen sich dabei mit 2 At. des Eisensalzes, z. B. schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid, in 1 At. Eisenferrocyanid und 6 At. schwefelsaures Kali oder Chlorkalium. Bei der Fällung des Eisenferrocyanids durch Ferrocyankalium findet indess der Umstand Statt, dass dabei immer ein Antheil des letzteren mit dem Eisenferrocyanid sich verbindet, und damit eine unlösliche Verbindung bildet, aus welcher es durch Waschen mit Wasser nicht leicht entfernt werden kann. Ganz reines Eisenferrocyanid lässt sich daher auf diesem Wege nur schwierig oder gar nicht darstellen, kann indess erhalten werden durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit reiner Ferrocyanwasserstoffsäure, oder nach Berzelius, indem man das im Handel vorkommende Berlinerblau in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung in Wasser tropft, wodurch das Eisenferrocyanid wieder ausgeschieden wird, während Thonerde und andere Beimengungen in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Aus dem im Berlinerblau enthaltenen Ferrocyankalium entsteht dabei durch Einwirkung der Säure das oben (S. 74) beschriebene Ferrocyaneeisenkalium, welches das Product wiederum verunreinigt. Beim Auswaschen geht dasselbe indess durch Einwirkung der Luft in Eisenferrocyanid und Eisenoxyd über, und letzteres lässt sich dann nach Berzelius durch Behandlung mit Salzsäure und Auswaschen entfernen. Das Eisenferrocyanid entsteht übrigens auch, wenn eine Auflösung von Eisenoxyd-Oxydul mit Cyankalium vermischt, oder wenn dasselbe im frisch ge-

fällten Zustände mit Blausäure zusammengebracht wird. Es bildet überdies, wie im Vorhergehenden angeführt wurde, den Hauptbestandtheil der blaugefärbten Körper, welche aus dem Eisenferrocyanür oder dessen Verbindung mit Ferrocyankalium durch oxydirende Einflüsse gebildet werden (vergl. auch Ferridcyaneisen).

Das Eisenferrocyanid bildet im frisch gefällten Zustande einen prächtig blauen, sehr voluminösen Niederschlag, welcher sich nur langsam und schwierig auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen und haftet fest am Filter, so dass es am besten ist, es im feuchten Zustande in eine Porzellanschale zu bringen, um es darin vollständig auszutrocknen. Im trockenen Zustande bildet es ziemlich feste und harte Stücke von fast schwarzer Farbe, die beim Reiben mit dem Nagel eine kupferrothe Farbe und metallischen Glanz annehmen, und zerrieben ein dunkelblaues Pulver geben. Es ist ein sehr hygroskopischer Körper, und enthält, im Vacuum oder an der Luft bei 30° bis 40° getrocknet, nach Berzelius noch 23 bis 24, nach Williamson 27 bis 28 Proc. Wasser, welches erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz selbst sich zu zersetzen beginnt, vollständig ausgetrieben wird, und wovon ein Theil ohne Zweifel chemisch gebunden ist. Nach dem Trocknen bei 135° enthält es nach Berzelius noch so viel Wasser, dass dasselbe einem Gehalt von ungefähr 12 At. entspricht; nach Rammelsberg enthält es nach dem vollständigen Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure 9 At. Wasser. Mit dem Wasser entweicht nach Williamson schon in sehr gelinder Wärme Blausäure, indem zugleich Eisenoxyd entsteht. Bei einer über 200° liegenden Temperatur wird es vollständig zersetzt, indem Wasser, kohlen-saures Ammoniak, Cyanammonium, Kohlensäure- und Kohlenoxydgas entweichen, und Eisensesquicarburet (Fe_2C_3) zurückbleibt, welches in der Retorte bei einer noch nicht bis zum Glühen gehenden Hitze ein lebhaftes Erglimmen zeigt, und, im warmen Zustande an die Luft gebracht, wie Zunder verbrennt. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es, und lässt Eisenoxyd, oder, wenn es Ferrocyankalium enthielt, ein Gemenge von Eisenoxyd und cyansaurem Kali als Rückstand. Von Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, dagegen von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak. Durch sehr anhaltende Behandlung mit lufthaltigem Wasser wird es aber nach Berzelius in geringem Maasse zersetzt, unter Bildung von Eisenoxyd und Paracyan, welches letztere die Ränder des Filters braun färbt, und wodurch die blaue Farbe in eine violette übergeht. Beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure verliert es seine blaue Farbe, und bildet damit eine weisse kleisterähnliche Masse, die von einer größeren Menge der Säure vollständig aufgelöst wird, ohne dass Blausäure frei wird, und die eine Verbindung von Eisenferrocyanid mit Schwefelsäure ist. Durch Vermischen mit Wasser wird das Eisenferrocyanid aus dieser Verbindung unverändert wieder abgeschieden. Durch Behandlung mit kalter concentrirter Salzsäure wird es zersetzt, indem Eisenchlorid entsteht, und ein weißer Körper ungelöst bleibt, welcher Ferrocyanwasserstoffsäure zu seyn scheint, die in der concentrirten Säure nicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es zugleich etwas Blausäure. Durch Salpetersäure wird das Eisenferrocyanid unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas vollständig zersetzt. Wird es in Wasser suspendirt, und in die Mischung Chlorgas geleitet, so verwandelt es

sich, indem zugleich Eisenchlorid entsteht, in ein schön dunkelgrünes Pulver, welches an der Luft wieder blau wird, und nicht näher untersucht ist. Durch Behandeln mit Chlorkalklösung wird es zersetzt und zu einer braunrothen neutralen Flüssigkeit aufgelöst, die Eisenoxydsalze blau färbt, also Ferridcyankalium (von dem Kaliumgehalt des Ferrocyans herrührend) zu enthalten scheint. Digerirt man es mit Quecksilberoxyd und Wasser, so entsteht Cyanquecksilber, und, wie es scheint, Eisenoxyd-Oxydul ($3\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$), indem 1 At. Ferrocyamid sich mit 9 At. Quecksilberoxyd zersetzt. Das ausgeschiedene Oxydoxydul enthält indess meist noch etwas Ferrocyamid und wird bei Behandlung mit Säuren blau. Durch Behandlung mit Kalilösung in der Wärme wird das Eisenferrocyamid vollständig zersetzt, es entsteht Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat. Die übrigen Alkalien und die alkalischen Erden bewirken mehr oder weniger vollständig eine entsprechende Zersetzung, selbst wenn man sie als kohlensaure Salze anwendet, und durch Waschen mit Brunnenwasser, welches kohlensauren Kalk enthält, wird das Eisenferrocyamid immer mehr oder weniger zersetzt. Die Zersetzung erfolgt indess in fast allen diesen Fällen nicht in der Art vollständig, dass bloß Eisenoxydhydrat zurückbliebe, der braune oder graubraune Rückstand enthält vielmehr fast immer noch eine Ferrocyanverbindung und wird, wenn man durch Salzsäure das Eisenoxyd daraus auszieht, wieder blau. Die chemische Natur dieses Rückstandes ist bis jetzt nicht näher untersucht worden. Dass das Eisenferrocyamid durch Schwefelwasserstoff, durch Digeriren mit metallischem Eisen, sowie wahrscheinlich auch durch Einwirkung des Sonnenlichts in Eisenferrocyanür übergeht, ist bei diesem bereits angeführt. Auch durch Digeriren mit einer Auflösung von Kupferchlorür, oder mit Wasser und Zink oder Zinn wird es weiß, indem Eisenferrocyanür und Ferrocyanverbindungen dieser Metalle entstehen. Durch die Bildung von Eisenferrocyamid ist das Ferrocyankalium ein höchst empfindliches Reagens auf Eisenoxyd. Enthält aber die Lösung desselben nicht flüchtige organische Substanzen, wie Weinsäure, Zucker, so wird sie oft durch Ferrocyankalium nicht gefällt, namentlich dann, wenn die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction mit Ammoniak vermischt ist.

Verbindungen des Eisenferrocyanids mit Ferrocyankalium, nach Berzelius. — Der blaue Niederschlag, welcher in Eisenoxydlösungen durch Ferrocyankalium hervorgebracht wird, ist oder enthält, wie bereits angeführt wurde, eine Verbindung von Eisenferrocyamid mit Ferrocyankalium. Der Gehalt an letzterem und das Verhalten des Niederschlages ist aber verschieden, je nachdem bei der Fällung das eine oder andere der beiden Salze im Ueberschuss vorhanden war. Geschieht die Fällung in der Art, dass man die Auflösung des Ferrocyankaliums unter Umrühren zu dem aufgelösten Eisenoxydsalz setzt und einen Theil des letzteren unzersetzt lässt, so enthält der Niederschlag die geringste Menge Ferrocyankalium, welches indess auch durch anhaltendes Digeriren mit einer neuen Portion des Eisensalzes nicht gänzlich daraus entfernt werden kann. Er lässt sich leicht abfiltriren, ohne das Waschwasser blau zu färben. Nachdem aber durch das Waschen das überschüssige Eisensalz entfernt und das anfangs gelbe Waschwasser dadurch farblos geworden ist, fängt dasselbe an, wieder gelb zu werden, und enthält nun Ferridcyankalium (2 Cfy .

3K) aufgelöst, giebt daher mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag. Dieses Salz entsteht während des Waschens durch Einwirkung der Luft auf das im blauen Niederschlage enthaltene Ferrocyankalium, und seine Bildung erklärt sich vollständig, wenn man annimmt, dass hierbei aus 2 At. Ferrocyankalium 1 At. Kalium austritt, und sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, worauf die Elemente von 1 At. Ferridcyankalium übrig bleiben. Durch diese Wirkung der Luft wird das Ferrocyankalium allmähig von dem Eisenferrocyanid getrennt und von dem Wasser fortgeführt, und durch anhaltendes Waschen mit Wasser kann dem Niederschlage endlich dieses Salz vollständig entzogen werden, obschon dazu lange Zeit erfordert wird. Er ist indess dann noch nicht reines Eisenferrocyanid, sondern enthält noch Eisenoxyd beigemengt, welches durch das bei der Oxydation des Ferrocyankaliums gebildete Kali aus dem im Anfange noch in dem Wasser gelösten Eisensalze gefällt wurde, von welchem es aber nach Berzelius durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure befreit werden kann.

Wird umgekehrt bei der Darstellung des blauen Niederschlages so verfahren, dass man das Eisenoxydsalz zu dem aufgelösten Ferrocyankalium hinzufügt, und von letzterem einen Theil unzersetzt lässt, so enthält der Niederschlag die größte Menge Ferrocyankalium, ist aber ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Wäscht man ihn nämlich mit Wasser, so löst er sich, nachdem die in der Flüssigkeit enthaltenen Salze entfernt sind, in dem Waschwasser auf, und bildet damit eine klare Flüssigkeit von schön blauer Farbe. Durch das Wasser wird indess nur eine gewisse Menge des Niederschlages aufgelöst, ein anderer Theil desselben von gleicher blauer Farbe ist in Wasser unlöslich und bleibt auf dem Filter zurück; dieser in Wasser unlösliche Antheil scheint nach Berzelius eine bestimmte Verbindung zu seyn von 1 At. Ferrocyankalium mit 2 At. Eisenferrocyanid = $(\text{Cfy. 2K}) + 2(3\text{Cfy. 4Fe})$. Es ist aber schwer, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten, weil er beim Auswaschen in Folge der angegebenen Einwirkung der Luft beständig Ferrocyankalium verliert. Der mit überschüssigem Eisensalz bereitete Niederschlag ist dagegen ein Gemenge dieser Verbindung mit reinem Eisenferrocyanid in wahrscheinlich wechselnden Verhältnissen. Nach Williamson enthält derselbe, nachdem er mehrere Stunden lang mit überschüssigem Eisensalz digerirt, und dann durch Decantiren mit möglichst luftfreiem Wasser gewaschen wurde, noch 1 At. Kalium auf 27 At. Eisen.

Der Antheil des Niederschlages, welcher vom Wasser gelöst wurde, kann durch Abdampfen in gelinder Wärme wieder in fester Form dargestellt werden. Er bildet dann eine dunkelblaue gesprungene Masse, die eine zweite Verbindung von Eisenferrocyanid mit Ferrocyankalium darstellt, welche aber nach ihrer Darstellungsweise mehr oder weniger andere Körper beigemengt enthält. Das Resultat ihrer Analyse, welche von Berzelius ausgeführt wurde, stimmt indess mit der Formel $(\text{Cfy. 2K}) + (3\text{Cfy. 4Fe})$ nahe überein. In Wasser ist sie wieder auflöslich, aber durch Salze, Säuren, sowie auch durch Alkohol — wodurch sie von dem basischen Berlinerblau (s. S. 75) verschieden ist — wird sie aus dieser Lösung als blauer Niederschlag gefällt. Lässt man ihre wässerige Lösung an der Luft verdampfen, so wird sie grünlich, es bildet sich eine gewisse Menge Ferridcyankalium, und zugleich scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Wird die Masse nach

dem Eintrocknen an der Luft wieder mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen blauen Körper abfiltrirt, und dann mit 86procentigem Alkohol vermischt, bis dadurch ein blauer Niederschlag entsteht, so bleibt das Ferridecyankalium aufgelöst, und der gefällte Körper kann durch Waschen mit schwachem Weingeist rein erhalten werden. Er ist in reinem Wasser ebenfalls wieder löslich, und bildet nach Berzelius eine dritte Verbindung von Eisenferrocyanid mit Ferrocyankalium, er besteht nämlich aus 3 At. des ersteren und 2 At. des letzteren Salzes = $2(\text{Cfy. 2K}) + 3(3\text{Cfy. 4Fe})$. — Verbindung des Eisenferrocyanids mit Ammoniak, ammoniakalisches Berlinerblau, $3\text{Cfy. 4Fe} + 3\text{NH}_3 + 9\text{aq}$. (Monthiers). Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Berlinerblau, ist aber dann mit Eisenoxyd und anderen Substanzen verunreinigt. Man übersättigt zu ihrer Darstellung eine Auflösung von Eisenchlorür mit Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit, welche nun Ammoniumeisenchlorür enthält, und lässt sie in eine Auflösung von Ferrocyankalium fließen, in welche das untere Ende des Trichters eintaucht. Es entsteht ein weißer Niederschlag, welcher eine Verbindung seyn soll von 1 At. Eisenferrocyanür mit 3 Aeq. Ammoniak und 3 At. Wasser. Man lässt dann diesen Niederschlag an der Luft blau werden, wobei 3 At. desselben unter Verlust von 6 Aeq. Ammoniak durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff in ein Gemenge von 1 At. Eisenferrocyanid-Ammoniak und 1 At. Eisenoxyd übergehen, welches letztere dann durch Digeriren mit aufgelöstem weinsauren Ammoniak und Auswaschen daraus entfernt wird. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme bildet die Verbindung ein blau violettes Pulver, welches bei 100° etwas Blausäure entwickelt, aber bis 160° erhitzt werden kann, ohne merklich Ammoniak zu verlieren. Beim Glühen an der Luft giebt sie Eisenoxyd, ohne Gehalt an Kali, durch Alkalien wird sie unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt, wie das reine Eisenferrocyanid. Von weinsaurem Ammoniak wird sie nicht wie dieses aufgelöst.

Ferrocyan gold scheint nicht bekannt zu seyn (vgl. übrigens d. Art. Goldeyanverbindungen).

Ferrocyan kadmium. Schwefelsaures Kadmiumoxyd giebt mit Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich ist.

Ferrocyan kalium, $\text{Cfy. 2K} + 3\text{aq}$; Kaliumeisencyanür oder Cyaneisenkalium = $2\text{KCy} + \text{FeCy} + 3\text{aq}$. nach Berzelius; Blutlaugensalz, eisenblausaures Kali.

Dieses für die Technik und als gewöhnliches Material zur Darstellung aller Cyan- und Ferrocyanverbindungen wichtige Salz ist in Bezug auf seine Fabrikation und Entstehungsweise im I. Bd. S. 903 bereits abgehandelt. Dort ist gezeigt, dass die durch Glühen stickstoffhaltiger organischer Stoffe mit Pottasche und Eisen dargestellte Schmelze kein Ferrocyankalium enthalten kann, weil dasselbe bei dieser hohen Temperatur zersetzt werden müsste; dass dieselbe vielmehr nur Cyankalium und Eisen oder Schwefeleisen enthält, durch deren Wechselwirkung auf einander erst bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser das Ferrocyankalium gebildet wird. Gegen diese von J. L. gegebene Erklärung kann von theoretischer Seite gewiss kein Einwand erhoben werden. Vom Standpunkt der Praxis aus sind dagegen später

Versuche bekannt gemacht, deren Ergebnisse mit dieser Erklärung nicht im Einklang stehen, und die hier angeführt werden sollen. Runge fand nämlich, dass die Schmelze — aus 100 Pfund Pottasche, 400 Pfd. Hornkohle und 10 Pfd. Eisenfeile dargestellt — beim Auslaugen mit einem Gemisch aus gleichen Mengen Wasser und Weingeist von 36° B. an dieses nur wenig Cyankalium abgab, und dass die so vollständig ausgelaugte Schmelze bei nachfolgender Behandlung mit kochendem Wasser ebenso viel Blutlaugensalz lieferte, wie ohne vorausgegangenes Ausziehen mit Weingeist. Auch Stäger und L. Gmelin (s. dessen Handbuch 4. Aufl. Bd. 4 S. 366) haben ähnliche Resultate erhalten. Runge bemerkt ferner, dass die aus Eisenblech verfertigten Pfannen, in denen das Auslaugen der Schmelze im Großen ausgeführt wird, keiner erheblichen Abnutzung unterliegen, während sie doch beträchtlich angegriffen werden müssten, wenn das Ferrocyankalium erst bei der Behandlung durch Einwirkung des Cyankaliums auf Eisen gebildet würde, und er schließt hieraus, dass wenigstens die im Großen bereitete Schmelze das Ferrocyankalium schon fertig gebildet enthalte. Es scheint hiernach, dass die Bildungsweise dieses Salzes noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Das im Handel vorkommende Blutlaugensalz ist gewöhnlich unreinigt, namentlich mit schwefelsaurem Kali. Um es rein zu erhalten, löst man es in Wasser auf, lässt aus der Flüssigkeit, wenn sie viel schwefelsaures Kali enthält, einen Theil desselben auskrystallisiren, und fällt dann die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge von essigsau-rem Baryt oder allenfalls auch Chlorbaryum, so dass der Rest des schwefelsauren Kali's in essigsaueres Kali oder Chlorkalium verwandelt wird, worauf aus der Flüssigkeit durch wiederholte Krystallisation oder durch Vermischen mit Weingeist, welcher das Salz als gelbes mit Weingeist auszuwaschendes Krystallpulver ausfällt, das Salz rein erhalten werden kann. Im Kleinen wird es auch oft so dargestellt, dass man möglichst reines Berlinerblau (3 Cfy. 4 Fe) mit Kali behandelt, wodurch es in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium zersetzt wird. Man trägt zu diesem Zweck das fein zerriebene Berlinerblau in eine siedend heiße Lösung von reinem oder kohlen-saurem Kali, so lange als es noch in Berührung mit der Flüssigkeit die blaue Farbe verliert, filtrirt dann die Flüssigkeit, und lässt das Ferrocyankalium daraus krystallisiren. Es ist oft mit Thonerde-Kali, aus dem Thonerdegehalt des Berlinerblau's herrührend, auch mit kohlen-saurem Eisenoxydkali u. a. m. gemengt, und muss durch Auslesen der Krystalle und wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Oft hat es, auf diese Art dargestellt, eine grünliche Farbe, und bildet mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung, die an der Luft braun wird, beim Verdunsten ein grünes Pulver absetzt und oft nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist. Man reinigt es dann, nach Berzelius, indem man es, nach dem Verwittern in der Wärme, in einem bedeckten Gefäße schmilzt, wodurch die färbenden Materien zerstört werden, hierauf wieder in Wasser auflöst, von dem etwa aus-geschiedenen Kohlenstoffeisen abfiltrirt, mit Essigsäure neutralisirt, dann durch Weingeist ausfällt und endlich aus Wasser krystallisiren lässt.

In Bezug auf das Verhalten und die Eigenschaften dieses Salzes ist hier nur noch dasjenige hinzuzufügen, was nicht bereits Bd. 1 S. 903 angeführt ist. Was zunächst das Verhalten beim Erhitzen betrifft, so zersetzt es sich, wie dort angegeben ist, bei Glühhitze in Stickstoffgas

und in ein Gemenge von Kohlenstoffeisen und Cyankalium (s. auch d. Art.). Enthält das Salz noch Wasser, so entwickelt es dabei im Anfange außerdem Ammoniak, Blausäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd- und wahrscheinlich auch Kohlenwasserstoffgas. Hat die Luft beim Glühen Zutritt, und wird die Oberfläche der glühenden Masse häufig erneuert, so verwandelt sie sich allmählig in ein Gemenge von Eisenoxyd und cyansaurem Kali, welches durch die Feuchtigkeit der Luft unter Entwicklung von Ammoniak zum Theil in kohlen-saures Kali übergeht. Durch Mischen mit Braunstein, Salpeter etc. und Erhitzen wird diese Oxydation rasch und vollständig herbeigeführt (s. cyansaures Kali). Beim Erhitzen mit Schwefel verwandelt es sich in Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen, welche in stärkerer Hitze unter Entweichen von Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdampf in ein Gemenge von Mellonkalium und Schwefeleisen übergehen (s. Schwefelcyan- und Mellonkalium). Durch das Licht erleidet das Salz, wenn es in wässriger Lösung der Einwirkung desselben ausgesetzt wird, eine langsame Zersetzung; es nimmt den Geruch nach Blausäure und eine alkalische Reaction an und setzt ein gelbbraunes Pulver ab, welches Eisenoxyd als Hauptbestandtheil enthält. Es scheint also, dass es sich mit den Bestandtheilen des Wassers allmählig umsetzt zu Blausäure, Eisenoxyd und Cyankalium. Hat die Luft zugleich Zutritt, so färbt sich die Lösung allmählig grün, und setzt ein blaues Pulver ab, indem zugleich Ammoniakbildung bemerkbar ist.

Durch Vermischen seiner Lösung mit Salzsäure erleidet das Blutlaugensalz scheinbar keine Veränderung, es wird indess dadurch in Chlorkalium und Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt, die durch Schütteln mit Aether aus der Flüssigkeit abgeschieden werden kann und sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Andere stärkere Säuren bewirken wahrscheinlich eine entsprechende Zersetzung; bei Zutritt der Luft färbt sich die saure Mischung grünlich oder blau, indem aus der Ferrocyanwasserstoffsäure Berlinerblau abgeschieden wird (s. Ferrocyanwasserstoffsäure). Die Zersetzung durch Schwefelsäure nimmt indess einen abweichenden Verlauf. Erhitzt man nämlich ein Gemisch von Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich Blausäure und es scheidet sich ein weißer oder gelblich-weißer, an der Luft blau werdender Niederschlag ab, welcher als eine Verbindung von 1 At. Ferrocyankalium und 1 At. Eisenferrocyanür ($= \text{Cfy} \cdot 2\text{K} + \text{Cfy} \cdot 2\text{Fe}$) angesehen werden kann, und dessen Verhalten S. 74 näher angegeben ist. Die hierbei stattfindende complicirte Zersetzung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass 6 At. Schwefelsäurehydrat mit 3 At. Blutlaugensalz zunächst schwefelsaures Kali und 3 At. Ferrocyanwasserstoffsäure ($= 3 \text{Cfy} + 6 \text{H}$) bilden, und dass letztere dann mit 1 At. Blutlaugensalz zu der Doppelverbindung $\text{Cfy} \cdot 2\text{K} + 3(\text{Cfy} \cdot 2\text{H})$ zusammentritt. Die Ferrocyanwasserstoffsäure zerlegt sich dann beim Erhitzen, indem 2 At. Ferrocyan zersetzt werden, in 6 Aeq. Blausäure und in Eisenferrocyanür, welches mit dem Ferrocyankalium verbunden bleibt, und damit den Niederschlag bildet. 1 At. Blutlaugensalz giebt hiernach durch Destillation mit Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Aeq. wasserfreie Blausäure oder 19 Proc. vom Gewicht des krystallisirten Salzes, was nach den Versuchen von Thaulow und von Wackenroder auch nahezu der Fall ist. Nach letzterem Chemiker giebt das Blutlaugensalz dagegen durch Destillation mit Phosphorsäure

nur 11,5 Proc. Blausäure. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Blutlaugensalz in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, und dann farblose nadelförmige Krystalle absetzt, die nach Berzelius eine Verbindung von Ferrocyankalium mit mehr als 1 At. Schwefelsäure sind. Durch Wasser werden sie in Ferrocyanwasserstoffsäure und ein saures schwefelsaures Kali zersetzt. Wird Blutlaugensalz mit 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich nach Fownes in reichlicher Menge Kohlenoxydgas, so dass dies ein brauchbares Mittel zur Darstellung desselben bildet; es ist von einer Spur Ameisensäure und schwefliger Säure begleitet, und im Rückstand bleibt schwefelsaures Kali, Eisenoxydul und Ammoniak. Diese Producte entstehen durch wechselseitige Zersetzung von 1 At. Blutlaugensalz und 9 At. Wasser, woraus 2 At. Kali, 1 At. Eisenoxydul, 3 Aeq. Ammoniak und 6 At. Kohlenoxydgas hervorgehen. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt der Rückstand eine große Menge schwefliger Säure, indem das schwefelsaure Eisenoxydul durch Zersetzung eines Theils Schwefelsäure in Oxydsalz übergeht, welches dann mit den anderen beiden Salzen ein Doppelsalz ($\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$) + $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3)$ bildet, das in wasserfreien perlmutterglänzenden Krystallblättchen sich aus der Flüssigkeit abscheidet.

Durch oxydirende Agentien oder solche, deren Wirkung einer Oxydation gleichkommt, wird dem Ferrocyankalium im Allgemeinen zunächst $\frac{1}{2}$ des Kaliumgehalts entzogen, und dadurch dasselbe in Ferridecyankalium (2 Cfy. 3 K, s. d. Art.) übergeführt. Dies geschieht z. B. durch den galvanischen Strom; derselbe bewirkt am positiven Pol eine Ansammlung von Ferridecyankalium, während am negativen Pol Wasserstoffgas und Kali ausgeschieden werden. In gewissen Fällen scheint indess die Zersetzung einen anderen Verlauf zu nehmen, wenigstens wird am positiven Pol statt Ferridecyankalium manchmal eine Art Berlinerblau abgeschieden. Chlorgas, in die Auflösung des Ferrocyankaliums geleitet, verwandelt nach L. Gmelin's Entdeckung $\frac{1}{4}$ des Kaliums in Chlorkalium und bildet Ferridecyankalium, welches jedoch durch weitere Einwirkung des Chlors zersetzt wird (s. Ferridecyankalium). Brom bewirkt eine entsprechende Zersetzung. Jod wird von aufgelöstem Ferrocyankalium in reichlicher Menge aufgenommen, und veranlasst wahrscheinlich eine ähnliche Zersetzung, scheint indess dabei nach Versuchen von Smeed und von Preuss¹⁾ eigenthümliche Doppelverbindungen zu bilden. In einer Atmosphäre, in welcher Phosphor sich langsam oxydirt, wobei das hypothetische Ozon von Schönbein entwickelt oder gebildet wird, erfolgt ebenfalls eine vollständige Umwandlung des Blutlaugensalzes in Ferridecyankalium. Hängt man z. B. in einem Glasballon, auf dessen Boden ein Stück Phosphor langsam verbrennt, Krystalle von Blutlaugensalz, so färben sie sich alsbald roth, und sind nach einiger Zeit mit einer aus locker zusammenhängenden Krystallen bestehenden Rinde von Ferridecyankalium bedeckt. Lässt man die Luft des Ballons durch langsame Oxydation von Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser sich mit Ozon sättigen, entfernt hierauf die gebildete phosphorige Säure vollständig durch Ausspülen mit Wasser, und schüttelt nun die ozonhaltige Luft mit einer Auflösung von Blutlaugensalz, so wird dasselbe, wenn die Menge des Ozons hinreichend ist, vollständig in Ferridecyanka-

¹⁾ Phil. Mag. J. XVII. 193 u. Ann. d. Pharm. Bd. XXIX. S. 323.

lium umgewandelt, und nimmt zugleich eine stark alkalische Reaction an. Durch Erwärmen mit Chrom- oder Jodsäure, durch Digeriren seiner Lösung mit Mangan- oder Bleisuperoxyd, sogar durch Eisenchlorid (vgl. Ferridcyaneisen S. 58) und unter gewissen Umständen durch den Sauerstoff der Luft (s. Ferridcyankalium) wird das Blutlaugensalz ebenfalls ganz oder theilweise in Ferridcyankalium übergeführt. Auch Salpetersäure erzeugt bei ihrer Einwirkung auf Blutlaugensalz im Anfange dieses Salz, dasselbe erleidet indess rasch eine weitere Zersetzung, wobei nach L. Gmelin¹⁾ eigenthümliche Producte gebildet werden, die eine nähere Untersuchung verdienen. Beim Erwärmen mit mäsig starker Salpetersäure entwickelt das Blutlaugensalz Kohlensäure- und Cyangas, und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Stehen einen blauen Niederschlag und Krystalle von Salpeter absetzt, und nach dem Filtriren zu einem mit Salpeter gemengten braunen Extract eintrocknet. Mit Alkalien giebt sie einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, und nach dem Abfiltriren desselben, wo sie gelbbraun erscheint und noch eisenhaltig ist, mit Schwefelwasserstoff ein prächtig purpurfarbiges, mit mehr Schwefelwasserstoff ein dunkelblaues Gemisch, welches sich unter Abscheidung von Schwefel allmählig entfärbt.

Wird das Blutlaugensalz in wässriger Lösung mit Quecksilberoxyd gekocht, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, in den bei hinreichend langem Kochen der ganze Eisengehalt übergeht, und die filtrirte Flüssigkeit giebt durch Verdampfen Cyanquecksilber und kohlen-saures Kali. Der Niederschlag besteht wesentlich aus Eisenoxyd, enthält indess auch eine Ferrocyanverbindung; mit Salzsäure wird er blau und entwickelt Blausäure, und die Flüssigkeit enthält dannach L. Gmelin auch Chlorkalium, wonach der Niederschlag kaliumhaltig zu seyn scheint. Beim Kochen mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd bildet das Blutlaugensalz nach Duflos Cyanquecksilber, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Eisenoxyd unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Ferrocyankobalt, Cfy. 2Co . Durch Ferrocyankalium entsteht in der Auflösung eines Kobaltsalzes ein hell gelbgrüner Niederschlag, welcher auch bei abgehaltener Luft nach und nach röthlichgrau wird, und chemisch gebundenes Wasser enthält. Beim Erhitzen verliert er dasselbe und wird dunkelgrün. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Verbindung zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher beim Stehen schwefelsaures Ferrocyankobalt als rosenrothes krystallinisches Pulver sich absetzt. Durch Wasser wird dasselbe wieder in seine Bestandtheile zersetzt (Berzelius).

Ferrocyankupfer. a) Kupferferrocyanid, Cfy. 2Cu , entsteht, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Ferrocyankalium gefällt wird, mit der Vorsicht, dass ein Theil des Kupfersalzes unzer-setzt bleibt, in welchem Fall der Niederschlag dennoch immer etwas von der folgenden Verbindung eingemengt enthält. Er besitzt eine schön rothbraune Farbe, die selbst in einer Kupferlösung, die nur $\frac{1}{60000}$ ihres Gewichts Kupfer enthält, noch deutlich erkennbar ist, weshalb das Ferrocyankalium als sehr empfindliches Reagens auf Kupfer benutzt wird. Der Niederschlag scheint chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure wird er grünlich weifs, ohne sich bedeutend aufzulösen; durch

¹⁾ Dessen Handb. der Chemie, 4te Aufl. Bd. IV. S. 370.

Zusatz von Wasser wird er wieder mit brauner Farbe abgeschieden. — Ferrocyankupfer-Ferrocyankalium, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Cu} + \text{Cfy} \cdot 2\text{K}$. Dieses Salz erhält man, nach Mosander, wenn die Auflösung eines Kupfersalzes in kleinen Antheilen und unter Umrühren zu aufgelöstem Ferrocyankalium gemischt wird. Es entsteht ein brauner Niederschlag, der nach einigen Augenblicken roth wird, und dann diese Verbindung darstellt. Sie ist in kochendem Wasser in sehr geringer Menge löslich, und wird durch dasselbe zugleich langsam zersetzt, indem Ferrocyankalium sich auflöst. — Ferrocyankupfer-Ammoniak bildet sich nach Bunsen, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt und dann mit aufgelöstem Ferrocyankalium vermischt wird. Es schlägt sich, wenn der Ammoniakgehalt nicht zu groß ist, in welchem Fall man dasselbe zum Theil verdunsten lassen muss, allmähig in feinen braunen Krystallschuppen nieder, die nach Bunsen aus $2(\text{Cfy} \cdot 2\text{Cu} + 2\text{NH}_3) + \text{HO}$, nach Monthiers aus $\text{Cfy} \cdot 2\text{Cu} + 2\text{NH}_3 + \text{HO}$ bestehen. In Ammoniak ist diese Verbindung löslich. Sie fängt erst bei 130° an, Ammoniak zu verlieren. Mit Kali entwickelt sie Ammoniak und bildet Ferrocyankalium, Säuren entziehen ihr das Ammoniak unter Abscheidung von Ferrocyankupfer. — Eine andere Verbindung, die auf 1 At. Ferrocyankupfer 4 Aeq. Ammoniak enthält, entsteht nach Monthiers, wenn man auf Ferrocyankupfer Ammoniakgas wirken lässt, welches davon unter Wärmeentwicklung und Entweichen von Wasser absorbiert wird. Die so entstandene Verbindung besitzt eine schön grüne Farbe, färbt sich aber an der Luft unter Verlust von Ammoniak hellgelb. Sie scheint auch durch Digeriren von Ferrocyankupfer mit wässrigem Ammoniak zu entstehen, und wird, auf diese Art gebildet, schon durch Behandlung mit Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt. — b) Kupferferrocyanür, $\text{Cfy} \cdot 4\text{Cu}$, scheint zu entstehen, wenn eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure mit Ferrocyankalium vermischt wird. Es entsteht dadurch ein weißer flockiger Niederschlag, welcher an der Luft braunroth wird. Auch eine Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak giebt mit Blutlaugensalz einen weißen Niederschlag, welcher an der Luft schmutziggelb wird.

Ferrocyanlithium — scheint nicht untersucht zu seyn.

Ferrocyanmagnesium, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Mg}$, erhält man, indem Berlinerblau mit Talkerde und Wasser gekocht, oder indem Ferrocyanwasserstoffsäure mit Talkerde gesättigt wird. Es bildet kleine, wenig gelbliche nadelförmige Krystalle, die nach Bette 10 At. Wasser enthalten, und in ihrem dreifachen Gewicht Wasser mit blassgelber Farbe löslich sind. Die Lösung wird nur in der Wärme durch kohlensaure Alkalien gefällt. — Ferrocyanmagnesium-Ferrocyankalium, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Mg} + \text{Cfy} \cdot 2\text{K}$. Dieses Doppelsalz entsteht, nach Mosander und E. Marchand, wenn die Auflösung eines Talkerdesalzes mit aufgelöstem Ferrocyankalium vermischt wird. Es bildet einen gelblichweißen körnigen Niederschlag, der erst allmähig entsteht, und kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Von kaltem Wasser erfordert es 1775 Thle., von kochendem 238 Thle. zur Lösung, und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten nichts absetzt und an der Luft grünlich wird. Beim Waschen an der Luft wird es zersetzt unter Bildung von Eisenoxyd, wodurch es sich röthlich färbt. Es ist häufig in geringer Menge im Blutlaugensalz enthalten, welches durch

wiederholte Auflösung und Krystallisation davon befreit werden kann. — Das Ferrocyanammonium bildet außerdem ein Doppelsalz mit Ferrocyankalium. Man erhält dasselbe nach Bunsen, wenn eine mit Salmiak vermischte Auflösung von Bittersalz erst mit Ammoniak und dann mit Ferrocyankalium vermischt wird. Es scheidet sich dann, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einigen Stunden, bei Siedehitze sogleich, als schweres weißes Pulver aus, welches im trocknen Zustande ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden kann, und in 178 Thln. Wasser löslich ist. Es enthält Ferrocyankalium in chemischer Verbindung und scheint ein Gemenge zweier Doppelsalze zu seyn. Wird zur Fällung in gleicher Weise statt Blutlaugensalz Ferrocyancalcium genommen, so ist der Niederschlag, der in diesem Fall schwach pfirsichblüthartig ist, calciumhaltig.

Ferrocyanmangan, Cfy. 2Mn , entsteht als weißer oder pfirsichblüthrother (nur bei Gegenwart von Kupfer?) Niederschlag, wenn die Auflösung von Ferrocyankalium mit einem aufgelösten Manganoxydsalz im Ueberschuss gemischt wird, enthält indess fast immer ein Doppelsalz aus Ferrocyanmangan und Ferrocyankalium beigemischt. Dieses Doppelsalz, welches nach Mosander aus 1 At. von jedem Salz, ohne Gehalt an Wasser, besteht, erhält man im reinen Zustande, wenn ein aufgelöstes Manganoxydsalz unter Umrühren in eine Auflösung von Ferrocyankalium getropft wird. Es bildet einen grauweißen Niederschlag, der beim Auswaschen in Folge anfangender Zersetzung blau wird, und nach dem Abfließen der Salzlösung leicht mit dem Waschwasser durch das Filter geht.

Ferrocyanmolybdän. Die Salze des Molybdänoxyds geben mit Blutlaugensalz einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in überschüssigem Blutlaugensalz, sowie in Ammoniak mit derselben Farbe löslich ist. Aus der Lösung in Ammoniak wird durch Zusatz von Salmiak der größte Theil gefällt, mit Zurücklassung einer purpurfarbigen Flüssigkeit. Molybdänoxydsalze geben mit Blutlaugensalz ein dunkelbraunes, in einem Ueberschuss desselben unlösliches Pulver, welches von Ammoniak aufgelöst und dabei zu Ferrocyanammonium und Molybdänoxyd zersetzt wird. Molybdänsäure, in einer stärkeren Säure gelöst, giebt mit Blutlaugensalz einen blasseren, rothbraunen Niederschlag, der im Ueberschuss desselben mit dunkelrothbrauner Farbe löslich ist, und von Ammoniak in Ferrocyanammonium und Molybdänsäure zersetzt wird (Berzelius).

Ferrocyannatrium, Cfy. $2\text{Na} + 12\text{aq}$. Bildet blassgelbe durchsichtige Krystalle, die in trockener Luft verwittern und zu einem weißen Pulver zerfallen. Löslich in $4\frac{1}{4}$ Thln. kalten und in einer viel geringeren Menge kochenden Wassers, unlöslich in Weingeist. In seinem Verhalten ist es im Uebrigen dem Ferrocyankalium höchst ähnlich.

Ferrocyannickel, Cfy. 2Ni , erhält man durch Vermischen eines aufgelösten Nickelsalzes mit Ferrocyankalium als grünlichweißen Niederschlag. In wässrigem Ammoniak ist es mit blassrother Farbe löslich, und aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit ebenso gefärbte Krystallblättchen ab.

Ferrocyanplatin ist, wie es scheint, nicht bekannt. Ferrocyankalium bringt in einer Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure gar keinen, in Platinchlorid dagegen einen gelben Niederschlag hervor, welcher bloß aus Kaliumplatinchlorid zu bestehen scheint. Rho-

dium- und Iridiums Salze werden durch Ferrocyankalium ebenfalls nicht gefällt.

Ferrocyanquecksilber. a) Quecksilberferrocyanür, $\text{Cfy} \cdot 4\text{Hg}$, scheint zu entstehen, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ferrocyankalium gefällt wird. Es bildet einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen (durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Quecksilbercyanid?) sich dunkel färbt, und bei der trockenen Destillation Quecksilber und Cyan giebt, mit Zurücklassung von Kohlenstoffeisen. b) Quecksilberferrocyanid, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Hg}$, ist wahrscheinlich der weisse Niederschlag, welcher durch Ferrocyankalium in einer Auflösung von Quecksilberchlorid hervorgebracht wird, wenigstens enthält dieser Niederschlag nach Berzelius Quecksilber, indem er an kochendes Wasser Cyanquecksilber abtritt, mit Zurücklassung von Eisencyanür. Auch salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch Blutlaugensalz weiss gefällt. — Quecksilberferrocyanid-Ammoniak, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Hg} + \text{NH}_3 + \text{HO}$ (Bunsen). Um diese Verbindung darzustellen, fällt man eine verdünnte und möglichst wenig saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit verdünntem Ammoniak, löst den entstandenen weissen Niederschlag ($\text{Hg} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{HgO} \cdot \text{NO}_2$) in einer warmen und mässig concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, die freies Ammoniak enthält, und vermischt dann die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz. Sie darf dabei nicht zu warm oder concentrirt seyn, weil dann metallisches Quecksilber ausgeschieden wird; bei zu grosser Verdünnung dagegen übt das Wasser eine zersetzende Wirkung aus. Hat man den richtigen Concentrationsgrad getroffen, so bilden sich in dem Gemisch allmählig durchsichtige, glänzende, weingelbe Krystalle, wie es scheint von der Form rhombischer Säulen, die man durch Abgießen und Waschen mit einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung von der anhängenden Flüssigkeit befreit, und welche die vorstehend angegebene Zusammensetzung haben. Beim Trocknen verlieren sie leicht etwas Ammoniak, beim Erhitzen entwickeln sie Cyanammonium und Quecksilber. In Wasser röthen sie sich durch Zersetzung in Cyanquecksilber, Ammoniak und Eisenoxyd, welches etwas Cyanquecksilber hartnäckig zurückhält. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geben sie eine gelbe Verbindung von Schwefelsäure mit Ferrocyanquecksilber.

Ferrocyan Silber, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Ag}$, wird aus salpetersaurem Silberoxyd durch Ferrocyankalium als weisser Niederschlag gefällt. Beim Trocknen an der Luft, namentlich in der Wärme, nimmt es leicht eine bläuliche Farbe an. Beim Erhitzen entwickelt es erst Cyan, dann Stickstoffgas, und lässt ein Gemenge von Silber und Zweifach-Kohlenstoffeisen als Rückstand. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit Zurücklassung einer gelblichen Substanz zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, welche beim Stehen an der Luft schwefelsaures Silberoxyd absetzt. Durch Behandlung mit Salpetersäure verliert es $\frac{1}{4}$ seines Silbergehalts und verwandelt sich in pomeranzengelbes Ferridcyan Silber ($2\text{Cfy} \cdot 3\text{Ag}$). Von Ammoniak wird es zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst.

Ferrocyanstrontium, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Sr}$, wird auf dieselbe Weise wie die Baryumverbindung dargestellt. Es krystallisirt nach Bette in blassgelben rhombischen Prismen, deren Enden schief abgestumpft, und an denen zwei gegenüber liegende Seitenkanten stark abgestumpft sind, so

dass die Krystalle als schiefe sechsseitige Prismen erscheinen. Das Salz enthält 15 At. Wasser, wovon es an der Luft 8 At. verliert, indem es verwittert. Bei 100° verliert es dann noch 6 At. Wasser, und behält 1 At. zurück. Es erfordert 2 Thle. kaltes und weniger als 1 Thl. siedendes Wasser zur Lösung. Auch in Weingeist ist es in geringer Menge löslich.

Ferrocyanantal. Festes Chlortantal wird durch aufgelöstes Blutlaugensalz in eine braungelbe, nach dem Trocknen braune Materie verwandelt, die nicht entsteht, wenn das Chlortantal zuvor mit Wasser befeuchtet, oder eine Auflösung von Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure angewandt wird (Berzelius). Eine Auflösung von Tantalsäure in Oxalsäure giebt dagegen nach Wollaston mit Blutlaugensalz einen gelben Niederschlag.

Ferrocyantellur ist nicht bekannt.

Ferrocyanthorium wird aus neutralen Thorerde-Salzen als weißes, in Säuren lösliches Pulver gefällt (Berzelius).

Ferrocyan titan entsteht durch Blutlaugensalz in Titanoxydsalzen als gelbbrauner Niederschlag.

Ferrocyanuran. Durch Fällung von Uranchlorür mit Ferrocyankalium entsteht ein hellbrauner Niederschlag, welcher Uranferrocyanür, Cfy. 2U, zu seyn scheint. In Salzsäure und Salpetersäure ist es etwas löslich. Bei überschüssig angewandtem Ferrocyankalium soll sich in der Lösung Ferridecyankalium bilden, und der Niederschlag soll dann die Bestandtheile von 1 At. Urancyanür und 1 At. Eisencyanür und eine geringe Menge einer Kaliumverbindung enthalten. Uranoxydsalze geben mit Blutlaugensalz einen starken dunkelbraunrothen Niederschlag.

Ferrocyanvanadin. In der Auflösung der Vanadinoxydsalze entsteht durch Blutlaugensalz ein starker citronengelber Niederschlag, welcher das Waschwasser beständig gelb färbt, und beim Trocknen an der Luft eine grüne Farbe annimmt. Vanadinsäure, in einer stärkeren Säure gelöst, giebt mit Blutlaugensalz einen schön grünen, flockigen, in Säuren unlöslichen Niederschlag (Berzelius).

Ferrocyanwismuth. In salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht durch Ferrocyankalium ein gelblichweißer Niederschlag, der später hellgrün wird. Er soll in Salpetersäure löslich seyn, und diese Lösung durch Wasser gefällt werden.

Ferrocyanyttrium wird aus Chloryttrium, aber nicht aus essigsaurer Yttererde, durch Ferrocyankalium als weißer Niederschlag gefällt. Nach Berlin besteht es aus Cfy. 2Y, das Ferrocyankalium oder das Yttriumsalz mag im Ueberschuss vorhanden seyn.

Ferrocyanzinn. a) Zinnferrocyanür, Cfy. 2Sn, wird aus Zinnchlorür durch Blutlaugensalz als weißer Niederschlag gefällt, der an der Luft allmählig gelb wird. b) Zinnferrocyanid, 2 Cfy. 2Sn, scheint der weiße Niederschlag zu seyn, welcher in Zinnchlorid durch Blutlaugensalz erzeugt wird.

Ferrocyanzink, Cfy. 2Zn, wird durch Ferrocyanwasserstoffsäure aus einem aufgelösten Zinksalz als weißer Niederschlag gefällt. Durch Fällung mit Blutlaugensalz entsteht ebenfalls ein weißer Niederschlag, der eine schleimige Beschaffenheit besitzt, und beim Auswaschen leicht mit durch das Filter geht. Durch Fällung aus der siedend heißen Lösung wird er dichter. Er ist nach Schindler kaliumfrei,

wenn das Zinksalz in Ueberschuss angewandt wurde; nach Mosander dagegen ist er, wenigstens bei im Ueberschuss genommenem Blutlaugensalz, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Cfy} \cdot 2\text{K} + 3(\text{Cfy} \cdot 2\text{Zn}) + 12 \text{aq}$. Ferrocyanzink-Ammoniak, $2(\text{Cfy} \cdot \text{Zn}) + 3 \text{NH}_3 + 2 \text{aq}$, bildet sich nach Bunsen, wenn eine mit überschüssigem Ammoniak vermischte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Blutlaugensalz vermischt wird. Es scheidet sich als weißer krystallinischer Niederschlag aus, welcher mit der Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen, und in einem größeren Ueberschuss von Ammoniak löslich ist.

Ferrocyanzirkonium, Zirkonerdesalze werden nach Berzelius durch Ferrocyankalium nicht gefällt. *Schn.*

Ferrocyanwasserstoffsäure, Wasserstoff-Eisencyanür, Eisenblausäure. Entdeckt von Porret. Formel: $\text{FeC}_6\text{N}_3 \cdot 2\text{H} = \text{Cfy} \cdot 2\text{H}$ nach J. L., oder $2 \text{HCy} + \text{FeCy}$ nach Berzelius (s. den Art. Ferrocyan).

Die Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren oder wasserhaltigen Sauerstoffsäuren auf Ferrocyanmetalle. Man erhält sie auf diese Weise durch Zersetzung von Ferrocyanbaryum oder Ferrocyanblei durch verdünnte Schwefelsäure, mit welcher man diese Salze in richtigem Verhältniss mischt und einige Zeit in Berührung lässt; oder indem man frisch gefälltes Ferrocyanblei in Wasser suspendirt und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, dessen Ueberschuss dann durch Schütteln mit etwas Ferrocyanblei entfernt wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt. Weniger rein erhält man sie aus Blutlaugensalz, indem man aus der Lösung desselben das Kalium durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder durch eine weingeistige Auflösung von Weinsäure ausfällt. Nach allen diesen Methoden erhält man eine Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure, aus welcher durch Verdunsten im luftleeren Raume neben Schwefelsäure die Säure in fester Form dargestellt werden kann. Sie wird indess in Auflösung durch Wärme und Luftzutritt leicht zersetzt, und ist daher auf diesem Wege nur schwierig rein zu erhalten. Indess hat Posselt zu ihrer Abscheidung ein anderes Verfahren aufgefunden, wodurch das Verdunsten ihrer Lösung ganz entbehrlich geworden ist. Er fand nämlich, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure in ätherhaltigem Wasser, sowie in einer Mischung von Weingeist und Aether, die indess nicht zu wenig Aether enthalten darf, fast ganz unlöslich ist. Man schüttelt daher die Auflösung der Säure mit Aether; sie scheidet sich dadurch als weißer krystallinischer Niederschlag ab, durch dessen Bildung die Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die ausgeschiedene Säure, welche sich in der Ruhe wie ein Rahm auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, wird rasch abfiltrirt, mit einer Mischung von Weingeist und Aether gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst, und im luftleeren Raum neben Schwefelsäure getrocknet. Nach Posselt kann man mit Anwendung von Aether auch aus Blutlaugensalz ganz reine Ferrocyanwasserstoffsäure darstellen. Man bereitet zu diesem Zweck eine concentrirte Auflösung desselben in ausgekochtem Wasser, lässt sie bei Abschluss der Luft vollständig erkalten, und mischt sie dann mit einem Ueberschuss von ebenfalls luftfreier Salzsäure. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Aether geschüttelt, wodurch die Ferrocyanwasserstoffsäure sich

ausscheidet. Um sie ganz rein zu erhalten, wird sie nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Alkohol gelöst, die Lösung zur Abscheidung eines möglichen Kaliumgehalts mit etwas Schwefelsäure vermischt und, wenn sie dadurch trübe wird, filtrirt, worauf die Säure durch Schütteln mit Aether wieder abgeschieden wird.

Die Ferrocyannwasserstoffsäure bildet, wenn sie durch Verdunsten ihrer wässerigen Lösung oder durch Fällung derselben mit Aether dargestellt wurde, gewöhnlich ein weißes oder gelblichweißes Pulver. Beim langsamen Verdunsten ihrer Wasserlösung bildet sie indess Krystalle, die nach Posselt warzenähnlich und von gelblicher Farbe, nach Berzelius büschelförmig vereinigte Säulen sind. Die pulverige oder krystallisirte Säure enthält kein chemisch gebundenes Wasser. In Wasser ist sie leicht löslich, noch leichter in Alkohol, womit sie in concentrirtem Zustande eine syrupdicke Flüssigkeit bildet. Sie besitzt einen sauren, etwas herben Geschmack, keinen Geruch, und ist den vorhandenen Angaben zufolge nicht giftig. In allen ihren Eigenschaften zeigt sie das Verhalten einer starken Säure; sie zersetzt mit Leichtigkeit nicht nur die kohlen-sauren, sondern auch essigsaure, weinsaure und oxalsaure Salze, indem sie mit der Basis derselben ein Ferrocyanmetall bildet. Durch Luftzutritt und Wärme ist sie sehr leicht zersetzbar. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, absorbirt sie Sauerstoff, riecht nach Blausäure, färbt sich erst grünlich, dann bläulich, und verwandelt sich endlich ganz in eine blaue, dem Berlinerblau ähnliche oder damit identische Masse. Ist sie ganz trocken, so erleidet sie diese Veränderung ungleich langsamer. In einer sauerstofffreien Atmosphäre kann sie längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden, ohne merklich ihr Gewicht zu ändern. In einer nur wenig höheren Temperatur zersetzt sie sich aber rasch und vollständig in wasserfreie Blausäure und in Eisencyanür, welches als weißes, oder, bei nicht ganz ausgeschlossnem Luftzutritt, bläuliches Pulver zurückbleibt, und bei einer nicht weit über 100° liegenden Temperatur ebenfalls zersetzt wird. Bei rasch erhöhter Temperatur entwickelt sie zugleich etwas Cyanammonium. In wässriger oder weingeistiger Lösung erleidet sie beim Kochen oder nach längerer Zeit sogar bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Zersetzung, wobei das Eisencyanür als weißer oder bläulicher Niederschlag ausgeschieden wird. Beim Schütteln ihrer Lösung mit Quecksilberoxyd entsteht Cyanquecksilber, indem wahrscheinlich Eisencyanür sich ausscheidet. Die trockene Säure wird von concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die nicht nach Blausäure riecht, und beim Stehen an der Luft durch Anziehung von Wasser eine weißse, nicht krystallinische Masse absetzt, die nach Berzelius eine Verbindung von Schwefelsäure und Ferrocyannwasserstoffsäure ist.

Schn.

Festigkeit s. Aggregat und Cohäsion. Bd. I. S. 155 und Bd. II. S. 328.

Fettbol s. Bol. Bd. I. S. 910.

Fettbildung. Die meisten von den zur Nahrung für Menschen und Thiere verwendbaren Vegetabilien enthalten Fette, welche zum größten Theil mit den im thierischen Organismus vorkommenden übereinstimmen. Die Quantität derselben in den Pflanzen ist jedoch

in der Regel nur gering, weshalb die Frage, welche man in neuerer Zeit aufstellte und zu beantworten suchte, ob die Pflanzenfette die alleinige Quelle der in den Thieren vorkommenden Fette ausmachen oder ob noch andere Stoffe zur Fettbildung dienen können, vollkommen gerechtfertigt erscheint. Dieselbe ist nicht allein von rein wissenschaftlichem Interesse, sondern sie hat auch praktische Bedeutung, einestheils für den Arzt, dem die abnorme Fetterzeugung im menschlichen Körper nicht selten einen Gegenstand der Therapie ausmacht, andernteils in Bezug auf die Viehmästung, die in manchen Gegenden ein nicht unwichtiger Industriezweig ist. Man hat diese Frage in entgegengesetzter Weise beantwortet. Während Dumas, Boussingault, Payen u. A. alles in den Thieren vorkommende Fett als von den Pflanzen herührend betrachteten, suchte Liebig die Haltlosigkeit dieser Ansicht zu beweisen und die Nothwendigkeit der Umwandlung anderer Stoffe in Fett darzuthun. Die Experimente, welche zur Erledigung dieser Streitfrage während der letzten Jahre in grosser Anzahl angestellt wurden, haben diesen Gegenstand in ein klares Licht gestellt und es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass ausser den Fetten des Pflanzenreichs auch noch andere stickstofflose Materien zur Fettbildung verwandt werden können.

Von grosser Wichtigkeit für den vorliegenden Gegenstand ist zunächst die von Gundlach¹⁾ nachgewiesene Thatsache, dass Bienen, welche mit einer Auflösung von Candiszucker gefüttert werden, Wachs produciren, eine Substanz, die den Fetten sehr nahe steht und leicht in diese übergeführt werden kann.

Directe Versuche, durch welche man die Frage über Fettbildung zu entscheiden suchte, wurden in der Weise angestellt, dass man die aus den Nahrungsstoffen mit Aether ausziehbaren Substanzen bestimmte, sodann die in einem bestimmten Zeitraume aufgenommene Nahrung und die bis zu Ende dieser Zeit erfolgte Gewichtszunahme des Thieres in Rechnung brachte.

Die Experimente mit Maisfütterung, durch welche Liebig die Entstehung von Fett aus Amylum beweisen wollte, während Dumas auf diesem Wege zu ganz anderen Resultaten gelangte, liessen die Sache unentschieden, weil die Menge von Fett, welche verschiedene Maisarten enthalten, sehr wechselnd ist. Der von Liebig angewandte Mais enthielt nur $\frac{1}{10}$ Proc., der von Dumas gebrauchte dagegen 9 Proc. Ausserdem wurde hierbei der Fehler begangen, dass man alle durch Aether extrahirbaren Stoffe für Fette ansah, die bei der Verdauung aufgenommen werden könnten, die Excremente aber in Bezug auf die Menge der etwa mit ihnen abgehenden Substanzen dieser Art nicht untersuchte.

Spätere Versuche, bei denen Liebig diesen letzteren Punkt berücksichtigte, fielen weit entscheidender aus. Derselbe wies durch eine grosse Reihe von Analysen nach, dass die Substanzen, welche vorzugsweise zur Mästung des Viehes angewandt werden, wie alle Mehlstoffe, Erbsen, Bohnen, Kartoffeln, Getreide, Reis sehr wenig oder gar kein Fett enthalten. Reis enthält z. B. 0,13 — 0,25 Proc., Erbsen 1,20 — 2,1, Bohnen 0,70, ausgepresste Rüben 0,67, trockene Kartoffeln 3,05 Proc. an in Aether löslichen Bestandtheilen. Verzehrt also ein Thier z. B. 1000 Pfund eines jener Stoffe, so empfängt es damit nicht mehr,

¹⁾ Naturgeschichte der Bienen. Cassel, 1842.

als respective 13—25, 12,7, $61\frac{1}{2}$, 30 Pfund Fett, eine Quantität, welche keineswegs derjenigen entspricht, welche Thiere daraus produciren können. Nach Liebig bedürfen drei Schweine zur vollkommenen Mästung in 13 Wochen 1000 Pfund Erbsen und 6825 Pfund gekochte Kartoffeln, welche 1638 Pfund trockenen Kartoffeln gleichkommen. In jener Quantität Erbsen sind 21 Pfund, in den Kartoffeln 5 Pfund, zusammen 26 Pfund Fett enthalten. Ein gemästetes Schwein giebt im Mittel 50 bis 55 Pfund Fett, also drei 150—165 Pfund. Vor der Mästung hat ein Schwein ungefähr 18 Pfund Fett, also drei 54 Pfund. Rechnet man hierzu die 26 Pfund, welche die Nahrungsmittel enthalten, so hat man 80 Pfund; diese von 150—165 Pfund abgezogen, bleiben 70 bis 85 Pfund Fett, welche in den drei Schweinen aus Amylum und ähnlichen Stoffen gebildet seyn müssen.

Außerdem wies Liebig nach, dass die durch Aether aus dem Futter der Kühe extrahirbare Substanz, *Cerosie* nach Dumas, welche nach der Ansicht der französischen Forscher in Folge einer Oxydation während des Circulirens mit dem Blute in Stearinsäure und in Margarinsäure umgewandelt werden sollte, unverändert in den Excrementen sich wiederfindet, woraus sich ergibt, dass alle Butter aus dem Amylum und analogen Bestandtheilen der Nahrungsmittel gebildet wird. Eine Kuh frisst ungefähr $7\frac{1}{2}$ Kilogramm Heu. Dieses enthält 1,56 Proc., also 116 Grm. Fett, außerdem 15 Kilogramm Kartoffeln mit 10 Grm. Fett, zusammen also 126 Grm. Die Excremente einer Kuh wiegen 4000 Grm. und enthalten 3,119 Proc. oder 125 Grm. Fett. Dies ist gerade die Menge des in dem verzehrten Heu und den Kartoffeln enthaltenen Fettes.

Die Versuche mit Pferden, durch welche Payen die Liebig'sche Arbeit widerlegen wollte, beweisen nur, dass auch Fett im thierischen Organismus verbraucht werden könne, stoßen aber keineswegs die Beweise für die Fettbildung aus Amylaceis um.

Andere Nachweisungen für die Fettbildung aus Kohlehydraten liefern die Erfahrungen, dass die Neger zur Zeit des Einsammelns von Zuckerrohr und Gummi, wo sie hauptsächlich von diesen Substanzen sich nähren, sehr fett werden, ferner das Fettwerden nach Alkoholgenuss u. s. w.

Die Entdeckung von Pelouze und Gélis, dass Zuckerlösungen mit Zusatz von etwas Käse und einer hinreichenden Menge von Kreide bei einer Temperatur von 25—30° R. sich selbst überlassen, unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff Buttersäure bilden, liefert einen Anhaltspunkt über die Art, auf welche möglicher Weise die Amylacea in Fett sich umwandeln können. Jedoch bleibt diese Frage noch ein Gegenstand fernerer Forschung¹⁾. F.

Fette. Unter dem Namen der Fette oder fetten Körper begreift man im Allgemeinen die Verbindungen gewisser organischen Säuren mit dem Oxyde eines organischen Radicals, des Lipyls. Weder dies Radical, noch das Oxyd hat bis jetzt isolirt dargestellt werden können, da es bei seiner Abscheidung von den Säuren stets Wasser aufnimmt und sich in

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV.; Compt. rend. 6 Mars 1843, p. 552; Compt. rend. 13 Févr. 1843, p. 345; ibid. 13 Mars 1843, p. 568. Ann. des Sc. natur. Mai et Juin 1843.

einen neuen Körper, das Glycerin, verwandelt. Berzelius rechnet die Fette zu den Haliden (s. d.). Sowohl in dem Thier-, wie in dem Pflanzenreiche sind die fetten Körper sehr häufig anzutreffen. In dem Wallrath kennen wir die Verbindung einer fetten Säure mit einem anderen basischen Oxyde, dem des Cetyl genannten Radicals. Einige zählen auch noch die Wachsarten zu den fetten Körpern.

Vorzugsweise reich an Fett sind bei den Pflanzen meistens nur die Samen und in diesen die Samenlappen, während es in der Radicula und Plumula fehlt; namentlich enthalten die Samen der Cruciferen (Raps, Senf, Kohl), der Urticeen (Hanf), der Papaveraceen (Mohn), der Juglanden (Walnüsse), der Amygdaleen (Mandeln) u. s. w. viel Oel, bisweilen findet es sich auch in großer Menge in dem die Samen umgebenden Fleische bei den Oleraceen (Oliven), selten in Wurzeln (*Cyperus esculentus*). Es befindet sich in eigenen kleinen Zellen eingeschlossen und wird meistens gewonnen, indem man die zerriebenen Samen einem starken Drucke unterwirft. Manche in den Pflanzen vorkommenden Fette sind aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, z. B. die Cacaobutter, das Cocosnussöl u. s. w.; solche kann man dann nur durch Pressen in erwärmtem Zustande erhalten. Bisweilen pflegt man auch die flüssiges Oel enthaltenden Samen vor dem Pressen zu erhitzen, oder sie doch zwischen stark erhitzten Platten zu pressen, besonders dann, wenn man die kalt bereits ausgepressten Samen, um möglichst vollkommen das Oel zu erhalten, noch einmal presst, wobei sie gewöhnlich mit etwas Wasser angefeuchtet, erwärmt werden. Je geringeren Druck man bei dem Pressen anwendet, desto weniger werden die Oele durch zugleich mit ausfließende Pflanzensäfte, die Schleim, Eiweiß u. s. w. enthalten, verunreinigt, Substanzen, die sich erst nach langem Lagern und auch dann oft nur unvollständig absetzen und leicht ein Verderben der Oele bewirken. Werden die Samen vorher im Wasserbade oder durch Dampf erwärmt, so coagulirt das Eiweiß, ein Theil des Wassergehaltes verdampft und es kann nur wenig Schleim ausfließen, während das Oel um so flüssiger bei geringerem Drucke gewonnen wird. Man erhält auf diese Weise das schönste Oel und die größte Ausbeute.

Bei den Thieren findet sich das Fett in der größten Menge in dem Zellgewebe abgelagert, worin es als kleine, dem Stärkemehl ähnliche, Körnchen enthalten ist; aber auch die Muskeln jedes wohlgenährten warmblütigen Thieres sind davon durchzogen und selbst in den meisten Flüssigkeiten des Thierkörpers wird es gefunden. Die Fette der verschiedenen Arten und Classen der Thiere sind nicht identisch, so wenig wie die Oele der verschiedenen Pflanzengattungen. Namentlich unterscheiden sie sich schon in Betreff ihrer Consistenz oft wesentlich. Während die meisten Pflanzenfette bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ist bei den Thieren gerade das Umgekehrte die Regel; diese enthalten der großen Mehrzahl nach bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette. Das Fett der Menschen und der Raubthiere ist weich und wird im gewöhnlichen Leben Schmalz genannt, das Fett der Wiederkäuer ist härter und wird mit dem Namen Talg belegt; bei vielen Fischen und Amphibien finden wir dagegen flüssiges Fett vor.

Um das Fett von dem Zellgewebe zu trennen, pflegt man es auszumelzen. Oft wird nur das in Stücke zerschnittene Zellgewebe über freiem Feuer ausgebraten, das Zellgewebe zieht sich zusammen, zerreißt

und es erhärtet ebenso der umgebende Schleim, die einzelnen Zellen zerplatzen und das Fett läuft aus. Es gelingt dies aber erst bei einer ziemlich gesteigerten Temperatur, wobei die eingemengten Substanzen sich bräunen und dem Fett leicht eine gelbe Färbung ertheilen. Es ist besser, das Zellgewebe in einem Mörser, im Großen zwischen Mühlensteinen, zu zerreißen. Alsdann lässt sich das Fett schon im Wasserbade oder durch hineingeleiteten Wasserdampf ausschmelzen, was noch leichter gelingt, wenn man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder noch besser von Alaun den Schleim und das Zellgewebe gewissermaßen coagulirt und nachher die Fette auf reinem Wasser mehrmals umschmilzt, wodurch alle aus dem Schleim und den Säften herrührenden Salze und andere Bestandtheile entfernt werden. Die reinen Fette sowohl des Pflanzen- wie des Thierreichs, die Talgarten so wenig wie die Schmalze und Oele, sind nicht Verbindungen bloß einer fetten Säure mit dem obengenannten Lipyloxyd, sondern sie enthalten sämmtlich mindestens ein festes und ein flüssiges Fett, d. i. die Verbindung einer festen wie einer flüssigen fetten Säure mit dem Lipyloxyd. Diese Verbindungen haben ähnliche Consistenz wie die in ihnen enthaltenen Säuren, sind nur etwas leichter schmelzbar. Manche Fette des verschiedensten Ursprungs unterscheiden sich lediglich im reinen Zustande von einander durch die relativen Mengen der gleichen festen und flüssigen Verbindungen, die sie enthalten, z. B. das Olivenöl und Menschenfett; andere enthalten zwar dasselbe feste Fett, wie diese, aber eine in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene flüssige Säure in Verbindung mit dem Lipyloxyd. Bei wieder anderen, z. B. dem Palmöl, dem Cocosnussöl ist die feste Säure jedenfalls, vielleicht auch die flüssige, eine andere, als bei den früher genannten. Im Allgemeinen hat man die bei gewöhnlicher Temperatur festen Verbindungen Stearine, die flüssigen Oleine genannt. Speciell versteht man aber unter Stearin, stearinsäurem Lipyloxyd, die Verbindung einer bestimmten, genau gekannten festen Säure, die in vielen Thierfetten, namentlich dem der Wiederkäuer, enthalten ist, unter Olein oder Elain, olein- oder elainsäurem Lipyloxyd aber die flüssige Verbindung, welche in einer großen Menge von Thierfetten, wie in sehr vielen Pflanzenölen vorkommt, und in beiden die nämliche chemische Zusammensetzung besitzt. Eine Reihe von Pflanzenölen aber enthält eine andere Oelsäure, man nennt diese bisweilen Oleinsäure; sie besitzt die Eigenschaft, an der Luft zu einem zähen festen Körper auszutrocknen, während sich die gewöhnliche Oelsäure nur zu einer schmierigen fetten Substanz verdickt. Man hat daher die Oele, welche die erstere enthalten, *trocknende*, die anderen die eigentlich fetten Oele genannt. Eine zweite Verbindung einer festen fetten Säure mit Lipyloxyd, die bald mit Stearin gemengt, bald mit dem Olein allein die Fette ausmacht, hat man Margarin und die Säure Margarinsäure genannt; sie ist nächst der Oelsäure die verbreitetste fette Säure. Sie findet sich als fester Bestandtheil zugleich mit Stearinsäure in dem Ochsentalg, also in den Talgarten, ohne diese in vielen Schmalzarten und vielen fetten und trocknenden Oelen. Die reinen Verbindungen der genannten Körper sind geruchlos, aber die meisten rohen Fette, sowohl aus dem Pflanzen- wie aus dem Thierreich, besitzen eigenthümlichen Geruch, an dem man dieselben von einander unterscheiden kann; bei einigen rührt er von beigemengtem ätherischen Oele her, z. B. bei der Muskatbutter, bei anderen von Lipyloxyd-

verbindungen mit flüchtigen Säuren, z. B. der Capron- oder Hircin-säure u. dergl. im Hammeltalg; bei anderen, wie bei dem Leinöl, ist die riechende Substanz von nicht näher gekannten Beimengungen abhängig.

Dem Gefühle geben sich die Fette durch eine eigenthümliche Schlüpfrigkeit kund; in Wasser sind sie sämmtlich unlöslich, die meisten, mit Ausnahme des Ricinusöles, auch in Weingeist nur sehr unbedeutend löslich, aber von Aether werden sie leicht gelöst. Daher pflegt man Substanzen, die wenig Oel enthalten, so dass man es durch Pressen nicht erhalten kann, oder die man völlig davon befreien will, mit Aether zu extrahiren. Auch in ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Holzgeist lösen sie sich mit Leichtigkeit auf. Sie sind sehr wasserstoff- und kohlenstoffreiche Körper. Von letzterem enthalten sie 70 — 80 Proc., Stickstoff aber keinen. Alle Fette haben ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser, zwischen 0,91 und 0,93 bei 15° C., schwimmen daher auf demselben. Sie verursachen auf Papier oder Zeugen Flecke, indem sie sich zwischen die feinen Fasern ziehen und dadurch dieselben bis zu einem gewissen Grade durchscheinend machen. Die Flecken verschwinden weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen. Wenn angefeuchteter Thon darauf trocknet, so saugt er das Fett in seine Poren ein und zieht es aus den Zeugen und Papieren. Aehnliches bewirkt gepulverter Talk, den man auf die Flecken legt und durch ein warmes Eisen, das man darauf stellt, erhitzt. Schwefel und Phosphor sind darin löslich. 1 Thl. Phosphor löst sich in 26 Thln. kaltem Oel, in der Wärme ist er löslicher, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Er ertheilt diesen Lösungen die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten; die geringste Menge ätherischen Oeles vernichtet diese Eigenschaft. Nur die Einwirkung des Schwefels auf Leinöl bei erhöhter Temperatur bis zu 260° ist genauer bekannt. Es löst sich 1 Thl. Schwefel schon in 4 Thln. Leinöl unter starkem Aufschäumen zu einer rothbraunen, dickflüssigen, unangenehm riechenden Masse. Neben viel Schwefelwasserstoff geht ein knoblauchartig riechendes Oel über, das von seinem Entdecker, Anderson, Schwefelodmyl genannt ist; in der Retorte bleibt ein zäher Rückstand, wenn nicht zu lange erhitzt wird, der als Corpus für den Schwefelbalsam (eine Lösung dieses Rückstandes in Terpenthinöl) in den Apotheken officinell ist. Wird blofs zum Glühen erhitzt, so soll nach Radip und Harff ein nach der Formel C_3S zusammengesetzter Schwefelkohlenstoff zurückbleiben. Aether zieht aus der geglühten Masse einen in schwarzen Blättchen krystallisirenden Körper aus. Es soll sich bei dieser Destillation aus Oelsäure Margarinsäure bilden. Die Fette dehnen sich im flüssigen Zustande durch jede Temperaturerhöhung von 1° C. um $\frac{1}{1200}$ — $\frac{1}{1000}$ ihres Volumens aus, so dass sie bei 300° also ungefähr $\frac{1}{4}$ mehr Raum einnehmen, als bei 0°. Die Fette phosphoresciren im Dunkeln schon bei einiger Temperaturerhöhung, die eigentlich fetten Oele und Fette erst bei 170 — 250° C., die trocknenden Oele aber schon zwischen 100 und 115° C.

Kein Fett kann ohne Zersetzung destillirt werden, denn obgleich dieselben bei einer stark erhöhten Temperatur von 300° zu sieden scheinen, so sind die entweichenden Dämpfe doch nicht die der unzersetzten Oele, sondern die der entstandenen Zersetzungsproducte, die je nach

der angewandten Temperatur, sowie je nach der Menge und Art der verschiedenen fetten Säuren, welche darin enthalten sind, sehr variiren.

Das Lipyloxyd wird zuerst zerlegt, es bildet sich ein überaus flüchtiger, die Augen heftig zum Thränen reizender, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Körper, Akrol oder Akrolein genannt. Hierdurch ist es leicht zu untersuchen, ob ein fettähnlicher Körper wirklich Fett, also eine Verbindung von Lipyloxyd sey oder nicht; denn die geringste Menge von Lipyloxyd macht sich durch den furchtbar scharfen Geruch des Akrols deutlich bemerkbar. Die Oelsäure wird ebenfalls zum größten Theile zerlegt, nur wenig destillirt unverändert über; aus ihr bildet sich die sogenannte Fettsäure und eine Reihe dem Doppelt-Kohlenwasserstoffgas procentisch gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe, durch ihre Siedepunkte und das spezifische Gewicht ihrer Dämpfe verschieden, aber nicht alle von einander trennbar. Wenn Stearinsäure vorhanden, so zerfällt diese in Margarinsäure und ebenfalls in mehrere Kohlenwasserstoffverbindungen und selbst die Margarinsäure destillirt nicht ganz unzersetzt über, obwohl ein großer Theil derselben in dem Destillate gefunden wird. Die entstandene Fettsäure kann durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden. Von Mehreren wird behauptet, dass auch die reine Oelsäure bei der Destillation eine gewisse Menge von Margarinsäure liefere. Die Zusammensetzung beider Säuren und die Bildung einer kleinen Menge von Kohlensäure bei der Destillation widerspricht diesem nicht, wenn aber als Beweis nur angeführt wird, dass die Destillationsproducte flüssiger Oele beim Abkühlen bis zur gewöhnlichen Temperatur theilweise erstarren, so ist einerseits zu bedenken, dass nur wenig Margarinsäure zersetzt wird, ein großer Theil der Oelsäure aber theils als flüchtiges Product entweicht, anderentheils nicht mehr Olein ist, als solches aber eine bedeutende Menge Margarin auch bei gewöhnlicher Temperatur lösen konnte, sondern zu flüssigem Kohlenwasserstoff condensirt worden ist, der sehr viel weniger Margarinsäure löst, als das Olein Margarin. Die festen Fette liefern weniger harte Destillationsproducte, als sie selbst waren, z. Th., weil sich ihre Säuren theilweise zerlegen und flüssige Kohlenwasserstoffe geben, z. Th., weil der eingeengte Kohlenwasserstoff sich nicht in jedem Verhältniss mit der Margarinsäure mischt, wie das Olein mit Margarin und Stearin, sondern als Flüssigkeit zwischen den einzelnen Säurekrystallen lagert und eine Beweglichkeit derselben bedingt, die das Destillationsproduct viel weicher erscheinen lässt.

Lässt man die fetten Substanzen von Ziegelmehl einsaugen und erhitzt dann rasch, so unterliegen sie einer höheren Temperatur als bei der Destillation, liefern viel gasförmigen Doppelt-Kohlenwasserstoff und braune dickflüssige paraffin-, cupion-, kreasothaltige Producte, die in der Thierarzneikunde unter dem Namen Philosophenöl (*Ol. Philosophorum*) verwandt werden.

Leitet man Dämpfe von fetten Körpern durch glühende Röhren oder lässt man sie im flüssigen Zustande auf glühende Körper fallen, so zersetzen sie sich unter Zurücklassung eines sehr geringen Rückstandes in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe; letztere sind theils gasförmig, theils sehr schwer, theils leichter zu Flüssigkeiten condensirbar. Je höher die Temperatur, desto mehr gasförmige Producte mit geringerem Kohlenstoffgehalt werden gebildet, je niedriger die Hitze, desto schwererflüchtige kohlenstoffreichere Destillate werden erhalten. Hierauf

gründet sich die Oelgasbereitung zu Zwecken der Beleuchtung (siehe Gasbeleuchtung).

Wenn die ausgepressten oder ausgelassenen Fette der Luft ausgesetzt sind, so absorbiren dieselben Sauerstoff. Anfangs wenig, später immer rascher und mehr. Einige Oele, die sogenannten trocknenden, überziehen sich dabei mit einer Haut und widerstehen dadurch länger dem Einfluss der Luft, die anderen Oele und Fette werden etwas zähe, dick, schmierig, erhalten einen unangenehmen Geruch, reagiren sauer und schmecken scharf und kratzend. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Oele viel Schleim, Eiweiss und dergleichen Materien aus den Stoffen, woraus sie erhalten wurden, in sich aufgenommen haben. Es scheint, als übertrüge sich die Zersetzung dieser Theile auf die Fette, es wird etwas Lipyloxyd als Glycerin frei, und erleidet eine weitere Zersetzung; zugleich findet sich freie Oelsäure. Durch Schütteln der Oele mit heissem Wasser, in dem etwas Magnesiahydrat vertheilt ist, kann man ihnen diesen Zustand, den man das Ranzigwerden nennt, wieder benehmen. Wenn das Oel sehr vertheilt der Luft dargeboten wird, wie dies der Fall ist, wenn z. B. Wolle oder Baumwolle zum Abwischen desselben benutzt wurde, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert. Es sind häufig Fabrikgebäude hierdurch entzündet und eingäschert worden. In Massen lassen sich die Fette nur entzünden, wenn sie bis zu ihrem Zersetzungspunkt erhitzt sind, bewirkt man aber ihre Vertheilung durch Aufsaugen in Capillarröhrchen, so brennen sie, einmal entzündet fort, weil dann das brennende das nachsteigende bis zur nöthigen Temperatur erhitzen kann (Brennen in Dochten.)

Manche Säuren entziehen den fetten Säuren das Lipyloxyd ganz oder theilweise. Wird wenig Schwefelsäurehydrat, was sich in allen Verhältnissen bei gehörigem Vermeiden von Erwärmung mit den Fetten mischen lässt, z. B. mit Olivenöl gemengt, so entsteht Glycerin, welches sich mit Schwefelsäure zu Glycerinschwefelsäure verbindet, und die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt. Mischt man aber vorsichtig das Oel mit seinem halben Volumen Schwefelsäurehydrat, so verbinden sich auch die fetten Säuren mit Schwefelsäure zu Körpern, die durch die Einwirkung von Wasser zerlegt werden, alle Schwefelsäure an dasselbe abgeben, in der Kälte allmählig, im Sieden sogleich, aber nicht etwa Margarinsäure und Oelsäure zurücklassen, sondern die Entstehung von fünf neuen Säuren, der Metamargarin-, der Hydromargaritin-, der Hydromargarin-, der Metolein- und der Hydroleinsäure veranlassen (Fremy).

Auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette beruht theilweise ihre Anwendung zur Reinigung derselben. Die durch Pressen mit den Samen erhaltenen Oele sind nie frei von Eiweiss und Schleim. Bei Verwendung zur Beleuchtung mit Lampen verursachen sowohl diese Substanzen, wie auch das Lipyloxyd, den Absatz harter geschmolzener Kohle im Dochte, wodurch derselbe weniger fähig zum Aufsaugen des Oeles und verkohlt wird. Ein mäfsiger Zusatz von Schwefelsäure coagulirt die beigemengten Substanzen und erzeugt in Wasser lösliche Glycerinschwefelsäure. Durch Schütteln mit Wasser, zuletzt mit Kalkwasser und nachheriges Filtriren wird solches mit Schwefelsäure behandeltes Oel daher zum Brennen tauglicher und dünnflüssiger. Wendet man dagegen zu viel Schwefelsäure an, so bilden sich die

ebengenannten Säuren, die sehr dünnflüssig und weniger kohlenstoffhaltig als Oel- und Margarinsäure sind, schneller verbrennen und weniger Licht geben.

Auch bei dem Ausschmelzen der Talgarten aus dem thierischen Zellgewebe muss man mit der Anwendung der Schwefelsäure vorsichtig seyn, eine grössere Menge Schwefelsäure erleichtert zwar das Ausschmelzen, man erhält aber erfahrungsmässig leichtflüssigeren Talg, was für die Lichtfabrikation sehr unangenehm ist, und offenbar von der Bildung von Hydromargarinsäure u. s. w. herrührt.

Um für die Lichtfabrikation möglichst harten Talg zu erhalten, der auch noch bei ziemlich warmem Wetter gegossen werden kann und doch gut aus den Formen geht, pflegt man den geschmolzenen Talg recht langsam abkühlen zu lassen; Stearin und Margarin scheiden sich dann in deutlicheren Krystallen ab, und man kann bei einer Temperatur von 20 — 25° einen grossen Theil des Oleins durch Pressen entfernen, was sehr gut zur Seife verwendbar ist. Man erhält dabei nicht nur einen Talg, der fast zu jeder Jahreszeit zu Lichten verarbeitet werden kann, sondern diese sind auch härter, weniger schmelzbar und weisser, da das Olein stets ziemlich gelb gefärbt ist, Stearin und Margarin aber vollkommen weiss sind. Solche Lichte werden unter dem Namen Stearinlichte, wohl zu unterscheiden von den Stearinsäurelichtern, verkauft.

Verdünnte Salpetersäure wirkt zuerst ähnlich auf die Oele, wie Schwefelsäure, sie macht einen Theil des Glycerins frei; concentrirte Säure aber erhitzt sich sehr stark damit, sie schäumen heftig auf und bisweilen soll sogar Entzündung eintreten. Es entsteht dabei eine grosse Menge von Oxydationsproducten, flüchtigere und weniger flüchtige Säuren, die bei den fetten Säuren im Allgemeinen und bei den einzelnen fetten Säuren, der Oelsäure und der Margarinsäure, specieller angeführt werden sollen.

Die salpetrige Säure bringt eine ganz eigenthümliche Veränderung des Oleins, der fetten Oele und Fettarten hervor. Das Olein der trocknenden Oele erleidet diese Umwandlung nicht. Ohne das Olein seines Gehaltes an Lipyloxyd zu berauben, verändert sie dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in einen festen Körper, der Elaidin genannt wird, und die daraus dargestellte Säure ist ebenfalls nicht mehr flüssig wie die Oelsäure, sondern fest. Die analytische Untersuchung hat endlich bewiesen, dass die Zusammensetzung beider identisch ist. Es ist noch nicht hinreichend erklärt, in welcher Weise eigentlich die geringe Menge salpetriger Säure diese Wirkung äussern kann, und wie diese Umänderung zu betrachten ist. Auffallend ist es, dass schweflige Säure eine gleiche Veränderung, wenn auch viel langsamer, bewirkt; Stearin und Margarin erleiden diese Veränderung nicht.

Durch die Salzbilder Jod, Brom und Chlor werden die Fette heftig angegriffen; diese Körper scheinen unter Wasserstoffausscheidung in ihre Zusammensetzung einzugehen und neue Substanzen zu bilden, die jedoch nicht näher gekannt sind. Die gefärbten Fette können deshalb aber nicht durch Chlor gebleicht werden.

Die Salzbasen zerlegen die Verbindung der fetten Säuren mit dem Lipyloxyd und vereinigen sich mit der Stearin-, Margarin- und Oelsäure, und allen anderen fetten Säuren zu Salzen, welche man Seifen nennt, wenn die Basis ein Alkali, Pflaster, wenn sie Bleioxyd ist; das Lipyloxyd scheidet

sich dabei ab, indem sich zwei Aequivalente desselben mit 3 Aeq. Wasser zu Glycerin oder Oelsüß verbinden (Weiteres s. Seife und fette Säuren). Kaustisches Ammoniak bringt dieselbe Zersetzung, nur nach sehr langer Zeit hervor, aber es vereinigt sich sogleich mit dem Oele zu einer dicken milchigen Flüssigkeit, die den Namen *Linimentum volatile*, flüchtiges Liniment, in den Apotheken führt. Kohlensaure fixe Alkalien bilden ähnliche milchige Flüssigkeiten, aus denen aber verdünnte Säuren das Fett unverändert abscheiden. Kochsalz, basische Kupfersalze werden von den Fetten, ohne Veränderung zu bewirken, gelöst. Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorarsen, Schwefelkohlenstoff sollen sich mit denselben verbinden. Die dabei stattfindenden Zersetzungen sind nicht näher gekannt.

Die Zahl der verschiedenen Fette, die sich in dem Thier- und Pflanzenreiche finden, ist unendlich groß, fast jedes Genus besitzt ein Fett, das sich entweder durch seine Consistenz, durch seinen Geruch, Farbe u. s. w. von dem anderer Genera unterscheidet; zum großen Theil bestehen diese Verschiedenheiten, wie schon oben angeführt, dem Wesen nach nur in der verschiedenen quantitativen Mengung der flüssigen und festen Antheile, und sind nur durch kleine unwesentliche Beimengungen, Farbstoffe, geringe Mengen flüchtiger Verbindungen, die als unwesentlich für das Fett zu betrachten sind, hervorgebracht, zum Theil aber sind in der That ihrer Zusammensetzung nach sehr verschiedene, sowohl feste als flüssige Fette bereits aufgefunden. Viele sind noch nicht näher untersucht. Es soll hier eine Zusammenstellung der wichtigsten und einigermaßen näher gekannten Fettarten folgen, und zwar unter Beibehaltung der üblichen Abtheilung in trocknende Oele, fette Oele, feste Fette, 1) des Pflanzenreiches und 2) des Thierreiches. In dem Thierreiche kommen trocknende Oele nicht vor.

a) Trocknende Oele.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind bereits angegeben. Sie unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich durch die Eigenschaft, in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse auszutrocknen, die in ihnen enthaltene Oelsäure hat eine andere Zusammensetzung, als die der übrigen Fette, und wird Oleinsäure genannt, sie liefert bei der Oxydation mittelst Salpetersäure nur Korksäure und Pimelinsäure und nicht die vielen anderen, Adipin-, Lipin- u. s. w. Säuren, wie die Oelsäure der fetten Oele. Sie bildet mit salpetriger Säure kein Elaidin. Das specifische Gewicht der trocknenden Oele ist etwas größer als das der anderen fetten Oele, sie werden weniger leicht ranzig, als diese, verseifen sich etwas schwieriger und werden durch starke Säuren heftiger angegriffen. Ihr Verhalten gegen die Wärme und gegen Bleioxyd, siehe Firnisse, gegen die Alkalien, siehe Seife.

Leinöl, *Ol. Lini*, *Huile de Lin*, in den Samen von *Linum usitatissimum* enthalten. Diese liefern im trockenen Zustande 20 — 22 Proc. an Oel, welches eine schöne gelbe Farbe besitzt, ziemlich dickflüssig ist, selbst bei einer starken Kälte nicht gesteht (nach Gussow soll es bei -16° gestehen, wenn diese Temperatur mehrere Tage anhält), und außer der flüssigen Lipyloxydverbindung nur eine geringe Menge gewöhnliches Margarin (Sacc) enthält. Es löst sich schon in etwas mehr als seinem anderthalbfachen Gewichte Aether, in seinem vierzigfachen kalten und fünf-fachen siedenden absoluten Alkohols; sehr altes Leinöl löst sich weit leicht-

ter in Alkohol. An der Luft trocknet das Leinöl zu einer zähen Masse, die, wenn sie vollständig ausgetrocknet ist, weder in Alkohol, Aether noch Wasser löslich ist, aber in allen etwas aufquillt, vornehmlich in Aether. Auch flüchtige und fette Oele vermögen diesen Körper nicht zu lösen, aber concentrirte Kalilauge nimmt ihn leicht auf, und Säuren scheiden daraus Oelsäure und eine theerartige Substanz. Ueber die Anfertigung von Leinölfirnis durch Kochen und mit Bleioxyd s. Firnisse. Schwefelsäure kann in etwas großer Menge mit dem Leinöl nicht gemengt werden, ohne dass Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure erfolgt. Mit salpetriger Säure behandelt, wird es roth und zähe, aber Elaidinsäure bildet sich nicht; leitet man schweflige Säure hinein, so wird es etwas heller, scheint sich aber anderweitig nicht zu verändern. Leinöl mit Kreide gemischt giebt den sogenannten Glaserkitt zum Einsetzen der Fensterscheiben.

Hanföl, *Ol. Cannabis, Huile de chenevis*; besonders in Russland wird aus den Samen von *Cannabis sativa*, der etwa 25 Proc. davon enthält, ein anfangs grünlichgelbes, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack gewonnen. Es wird vorzüglich zur Bereitung von Schmierseife verwandt. Gekocht liefert es einen guten Firnis. In kochendem Alkohol ist es leicht löslich, von kaltem bedarf es 30 Thle.; bei -15° soll es dick werden, bei -27° erstarren.

Mohnöl, *Ol. Papaveris, Huile d'opillet*, wird aus den Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Es ist blassgelb, dünnflüssig, wohl-schmeckend. Man erhält davon circa $\frac{1}{3}$ des Gewichtes der trockenen Samen bei kaltem, $\frac{1}{2}$ aber bei heißem Pressen. Es geseht bei -18° , wird aber erst bei -2° und zwar nach Stunden flüssig; in 25 Thln. siedendem und 6 Thln. kaltem Alkohol ist es löslich und mit Aether in allen Verhältnissen mischbar. Mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Chlorkalk zusammengerieben, bildet es eine dicke seifenartige Mischung, die sich in der Ruhe nicht wieder klärt, mit einer Chlorkalklösung geschüttelt, wird es zähe, schwerflüssig und klebrig.

Nussöl, Walnussöl, *Ol. nucum Juglandium, Huile de noix*. Die Nüsse von *Juglans regia* enthalten 50 Proc. eines frisch grünlichgelben, bald hellgelb werdenden Oeles von mildem Geschmack und Geruch, welches sich bei -15° verdickt und bei $-27,5^{\circ}$ zu einer weißen Masse geseht. Es dient als Speiseöl, jedoch nur kurze Zeit nach dem Pressen, denn es nimmt bald einen unangenehmen Geruch an. Es trocknet noch leichter, als Leinöl und ist viel heller von Farbe, weshalb es zur Malerei oft verwandt wird; in allen diesen Benutzungen steht es dem Mohnöl nahe.

Crotonöl, *Ol. Crotonis*, in den Samen von *Croton Tiglium* ist eine reichliche Menge Oel enthalten, es soll 30 Proc. vom Gewichte der Samen betragen, wovon man die Hälfte durch Pressen der eingehüllten zerriebenen Samen zwischen heißen Eisenplatten, durch Kochen des Rückstandes mit Alkohol, Auspressen und Verdampfen des letzteren erhält. Das Oel ist honiggelb, riecht beinahe wie Jalappenharz. Es enthält aufser den fetten Säuren eine flüchtige Säure, Crotonsäure (Jatrophasäure) s. d., die in Wasser löslich ist, daher schon durch Kochen damit zum Theil daraus ausgezogen werden kann, vollständig aber, wenn das Oel mit Kali verseift und die fetten Säuren durch starke Säuren wieder abgeschieden werden. Von der Crotonsäure ist der brennende Entzündung erregende Geschmack sowie die heftig abführende Eigenschaft des Oeles

abhängig. Einige Tropfen innerlich eingenommen oder auch nur in der Magengegend eingerieben, bewirken starke Abführung.

Die Samen von *Jatropha multifida* liefern das Pinhoenöl oder Brechöl, die von *Jatropha Curcas* das *Ol. Cicinum seu Fici infernalis*, Oele, die dem Crotonöl sehr nahe kommen und gleiche Wirkung haben. Ob diese Oele mit vollem Rechte zu den trocknenden gerechnet werden, ist ungewiss.

Springkörneröl, aus den Samen von *Euphorbia Lathyris* erhalten, ist dem Crotonöl ähnlich, jedoch nicht ganz so scharf und wirkt minder heftig. Es ist blassgelb und flüssig.

Tabaksamenöl. Aus den Samen von *Nicotiana Tabacum* erhält man ein grünlichgelbes Oel, was wenig Geruch und einen milden Geschmack besitzt. Es ist klar, bleibt bei -15° noch flüssig und enthält nichts von der Schärfe des Tabaks.

Tollkirschenöl. Aus den Samen von *Atropa Belladonna* wird ein mildschmeckendes, wenig riechendes, kein Atropin enthaltendes Oel gewonnen. Jenes bleibt in den Oelkuchen, die daher als Viehfutter nicht zu gebrauchen sind. Man soll vorsichtig in den Oelmühlen zu Werke gehen müssen, damit die Arbeiter nicht durch die entwickelten Dämpfe belästigt und betäubt werden. Uebrigens benutzt man das Oel nicht nur zum Brennen, sondern auch ohne Nachtheil zum Essen.

Sonnenblumenöl, aus den Samen von *Helianthus annuus*, welche 15 Proc. davon liefern, ist angenehm von Geruch und Geschmack und zum Essen wie zum Brennen tauglich.

Kürbiskernöl (*Ol. Cucurbitae*) aus den Samen der *Cucurbita Pepo* u. s. w., ein gelbes, bisweilen braunrothes, dickflüssiges mildes Oel.

Madiaöl. Aus den Samen von *Madia sativa* wird durch Auspressen ein dickflüssiges, gelbes Oel von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch und mildem Geschmack erhalten. Das specif. Gew. des rohen Oeles ist 0,935, das des gereinigten 0,928. Es absorbiert viel Sauerstoff, in 5 Monaten sein 150faches Volumen. Bei langem Aussetzen einer Temperatur von -8° erstarrt es. Es soll ohne weitere Reinigung in Lampen gebrannt werden können, aber durch Reinigung mit Schwefelsäure, wo es sich beim Vermischen grünlich färbt, erhält man ein farbloses, sehr dünnflüssiges Oel. Es soll sich nach Riegel mit Chlor bleichen lassen (?), auch durch Salpetergas. Bleioxyd entfärbt es, indem sich ein pomeranzengelber Niederschlag bildet und das Oel sehr dick wird. Es verseift sich leicht; die abgeschiedenen Säuren sollen bei der Distillation keine Fettsäure liefern (Riegel und Luck), es müsste sonach das Madiaöl eine eigenthümliche Oelsäure enthalten.

Weintraubenkernöl. In Wein producirenden Gegenden werden hier und da aus den Weintreibern nach dem Pressen und Trocknen durch Schlagen und Sieben die Kerne getrennt, gemahlen und gepresst, wodurch man circa 10 Proc. eines etwas dicken, gelben, bald bräunlich werdenden Oeles erhält, von mildem Geschmack und wenig Geruch. Es wird nicht zur Nahrung verbraucht und soll sich schlecht zum Brennen eignen, wo es bei dem Reinigen einen Verlust von 15 Proc. erleidet. Uebrigens hat man berechnet, dass allein die bei der französischen Weinproduction abfallenden Samenkörner jährlich 11 Millionen Pfund Oel liefern können (Roy).

Tannensamenöl. Aus den Samen von *Pinus Abies*, *Pinus silve-*

stris, *Pinus Picea* wird im Schwarzwalde Oel geschlagen. Die beiden ersten Samen geben beinahe $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an Oel von braungelber Farbe, schwach terpenthinartigem Geruch und harzigem Beigeschmack. Sie trocknen sehr schnell aus und verdienen grössere Beachtung für die Farb- und Firnißbereitung, als bisher geschieht. Das Oel von *Pinus Picea* lässt sich mit gleichen Theilen Alkohol zu einer klaren Flüssigkeit mischen, die sich bei größerem Alkoholzusatz trübt; 12 Thle. des letzteren lösen aber 1 Thl. Oel vollkommen auf, kochender Alkohol kann es in jedem Verhältniss lösen. Hat aber der Alkohol nur 0,87 specif. Gew., so löst er weder kalt noch kochend eine erhebliche Menge des Oeles.

Ricinusöl, *Ol. Ricini seu Palma Christi seu de Keroa*, Castoröl, dünnes Palmöl. Dieses als Purgirmittel vielfach angewandte Oel wird aus den Samen von *Ricinus communis* gewonnen entweder durch kaltes Auspressen, oder wie es in Amerika häufig geschieht, durch schwaches Rösten derselben, Zerstoßen und Auskochen mit Wasser, wobei sich das Oel oben auf sammelt; es wird abgenommen, durch Erwärmen von Wasser befreit und filtrirt. Man erhält circa 30 Proc. Oel (Walz), wenn man die Samen erst kalt presst, und dann noch einmal mit Alkohol befeuchtet. Es ist blassgelb, fast farblos, sehr dickflüssig. Sein specif. Gew. ist = 0,954, in der Kälte erstarrt es langsam. Frisch ist es geruchlos und von mildem Geschmack, an der Luft wird es aber bald ranzig, schmeckt dann scharf und anhaltend kratzend. Durch Schütteln mit Wasser und Magnesia lässt sich die Schärfe entfernen. In dünner Lage trocknet es langsam an der Luft aus.

Bussy und Lecanu fanden, dass das Ricinusöl bei seiner Verseifung drei Säuren liefert, erstens eine erst bei $+ 130^{\circ}$ schmelzende, von ihnen Margaritinsäure, von Berzelius Ricinostearinsäure genannte Säure in sehr geringer Menge, zweitens Ricinsäure bei $+ 22^{\circ}$ schmelzend und wie die vorhergehende schon in ihrem 3fachen Gewichte Alkohol löslich, drittens die Elaïodinsäure, von Berzelius Ricinölsäure genannt, die übrig bleibt, wenn durch Abkühlung die beiden vorhergehenden Säuren abgeschieden sind. Wird das Ricinusöl bei 270° destillirt, so bleibt eine nicht flüchtige, schwammig aufgeblähte, hellgelbe Substanz zurück, während etwas Akroleïn, Ricinsäure und Ricinölsäure nebst einem, Oenanthol genannten Producte übergehen. Destillirt man dieses Oel mit Wasser, so geht mit demselben das Akroleïn und das Oenanthol über, welches man durch Rectification rein erhält bei 155 bis 158° siedend. Mit Salpetersäure erhält man aus dem Ricinusöl die von Tilley entdeckte Oenanthylsäure, dieselbe Säure bildet sich durch nicht vollendete Einwirkung der Salpetersäure auf Oenanthol. Salpetrige Säure färbt das Ricinusöl goldgelb, nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse, welche Palmin, von Berzelius Ricinelaidin genannt wird. Eine große Menge salpetriger Säure verlangsamt die Bildung des Palmins und wird zu viel hinzugefügt, so entsteht plötzlich eine Wärme- und Gasentwicklung, das Oel wird undurchsichtig und zähe. Die Ricinölsäure ist es, die eine der Elaïdinsäure (der gewöhnlichen Oelsäure) entsprechende, aber wesentlich davon verschiedene Palmin- oder Ricinelaidinsäure genannte Säure liefert, und in gleichem unerklärlichen isomerischen Verhältniss zu stehen scheint.

Leitet man schwellige Säure durch das Ricinusöl, so wird es erst flüssiger und erstarrt nachher durch Palminbildung (?) ebenfalls.

b) Eigentliche fette Oele des Pflanzenreiches.

Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, dass sie an der Luft nie zu einem trockenen, zähen Firniss austrocknen, sie enthalten eine Oelsäure von anderer Constitution, liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure eine sehr große Reihe von Oxydationsproducten, theils leicht mit Wasserdämpfen überdestillirbar, theils nicht flüchtige. Sie bilden mit salpetriger Säure behandelt Elaidin, und ihr spezifisches Gewicht ist etwas geringer, als das der vorhergehenden Oele. Diese Angaben passen auf alle folgenden Classen.

Baum- oder Olivenöl, *Huile d'Olive*, das wichtigste von allen fetten Oelen sowohl in Bezug auf seine Verwendung als Nahrungsmittel, wie für die gesammte Technik, namentlich für die Fabrikation der sogenannten Marsiller Seife und das Färben der krapprothen Zeuge. Es wird gewonnen aus den reifen oder fast reifen Früchten der *Olea europaea*, den Oliven, in deren die Kerne umhüllendem Fleische es enthalten ist, entweder durch kaltes Auspressen; und dies so erhaltene, reinste, farbloseste, am wenigsten margarinhaltige Oel ist unter dem Namen Jungfernöl (*Huile de vierge*) bekannt; oder es wird der bei dem vorigen bleibende Rückstand mit kochendem Wasser angerührt und nochmals ausgepresst, wodurch man ein schleimreiches, auf Wasser schwimmendes Oel erhält, das sich schwer vollkommen klärt, leichter ranzig wird, und als ordinäres Baumöl in den Handel kommt. Ein sehr schlechtes Product, was kaum zu etwas Anderem als zur Seifenfabrikation tauglich ist, wird erhalten, wenn man die Oliven erst in Haufen geschichtet in Gährung übergehen lässt und dann presst, wie bisweilen der großen Ausbeute wegen geschieht.

Es ist blässgelb oder grünlichgelb, kann aber auch fast weiß erhalten werden, wenn man die Oliven bis in den März auf den Bäumen hängen lässt, oder wenn man es mit Thierkohle schüttelt, oder es längere Zeit in gläsernen Flaschen der Luft aussetzt. Es besitzt einen feinen aromatischen Geruch und Geschmack, dessen Reinheit den Preis gewöhnlich bestimmt. Sein specif. Gew. ist 0,91. Einige Grade über 0° scheidet sich eine feste Fettmasse aus, die eine chemische Verbindung von Margarin und Olein seyn soll. Auf die gewöhnliche Weise durch Verseifung und Krystallisiren aus Alkohol kann man leicht reine Margarinsäure daraus erhalten. Es wird seines hohen Preises wegen häufig mit wohlfeilen Oelen verfälscht, die sich entweder durch den Geruch erkennen lassen, oder wie Poutet vorschlug, dadurch, dass man mittelst salpetriger Säure die Elaidinbildung hervorruft. Beimischungen von trocknenden Oelen können dann daran erkannt werden, dass ein Theil flüssig bleibt und sich abgießen lässt. Aber selbst Mohnöl soll nach Lescallier durch salpetrige Säure verdickt werden, und die Prüfung ist deshalb nicht ganz zuverlässig. Rousseau hat zu dieser Prüfung ein eigenes Instrument erfunden, doch ist dieselbe weder leicht, noch zuverlässig. Am leichtesten soll beigemengtes Mohnöl daran erkannt werden, dass das Oel in einer halbgefüllten Flasche stark geschüttelt sich mit einem bleibenden gelben Schaum bedeckt, der auf dem reinen Oel nicht entsteht. Es soll ein schlechter Leiter für die Elektrizität seyn.

Das Baumöl verändert sich langsam an der Luft, es dient daher als feines Schmiermittel. Die Uhrmacher pflegen es in kleinen verkork-

ten Flaschen, nachdem sie eine blanke Bleiplatte hineingestellt haben, der Sonne auszusetzen; dabei setzt sich an dem Blei eine weiße flockig schmierige Masse ab, von der das vollkommen farblose Oel abgegossen wird. Allmählig verdickt es sich aber auch an der Luft und scheint sich zu zersetzen, namentlich wenn es mit zweierlei Metall, Messing und Eisen, in Berührung ist, wo es die Bildung von Grünspan veranlasst.

Mandelöl, Huile d'amande. Wird aus den Früchten von *Amygdalus communis*, den Mandeln, sowohl den süßen wie den bitteren, gewonnen, das beste durch kaltes Pressen; die Kuchen werden dann zerstoßen mit kaltem Wasser befeuchtet, und erhitzt nochmals gepresst. Bei bitteren Mandeln kann sich bei diesem letzten Verfahren leicht flüchtiges Bittermandelöl einmengen, was sich freilich leicht durch den Geruch zu erkennen geben würde, und welches für den Genuss schon in kleiner Menge schädlich seyn könnte, für die Seifen und Pomadenbereitung dagegen, wozu Mandelöl namentlich verwandt wird, nur erwünscht seyn kann. Heiß gepresste bittere Mandeln dürfen und können nicht zum Bittermandel-Oel oder -Wasser benutzt werden. Es ist hellgelb, dünnflüssig, besitzt ein spec. Gew. = 0,917. Es ist fast reines Olein, nur mit wenig Margarin gemengt. Es wird sehr leicht ranzig, und verliert dabei seine Farbe, besitzt aber im frischen Zustande wenig Geruch und einen sehr milden Geschmack. Es löst sich in seinem 25fachen Gewicht kalten und in seinen 6fachen Gewicht siedenden Alkohols. Gute süße Mandeln liefern $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$ ihres Gewichtes an Oel, bittere jedoch nur $\frac{1}{4}$.

Pflaumenkernöl und Kirschkernöl, sind dem Mandelöl sehr ähnlich, selbst im Geschmack. Die Kerne sollen beinahe $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes an Oel geben.

Rapsöl, Kohlsaatoil, Huile de Colza. Wird aus *Brassica campestris var. oleifera* gewonnen; die Samen geben $\frac{2}{5}$ ihres Gewichtes an einem hellen dünnflüssigen Oele, welches schon ohne weitere Reinigung in Lampen gebrannt werden kann, sein specif. Gew. ist 0,913. *Brassica rapa et napus* liefern das sogenannte Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*), was einen stärkeren eigenthümlichen Geruch besitzt; sein specif. Gew. ist 0,913 kalt und 0,919 warm geschlagen. Es wird mit Schwefelsäure gereinigt, vorzüglich als Brennöl benutzt, die Seife behält den unangenehmen Geruch des Oeles. Diese Oele enthalten ebenfalls wenig Margarin.

Senföl, Huile de moutarde. Sowohl aus den Samen des schwarzen wie des weißen Senfs (*Sinapis nigra et alba*) wird ziemlich häufig fettes Oel gepresst; ersterer liefert nicht einmal $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes an Oel, letzterer aber doppelt so viel von mildem Geschmack, ohne starken Geruch, von 0,914 — 0,917 specif. Gew.; es ist ziemlich dickflüssig und bernsteingelb.

Buchöl oder Bucheckernöl, Huile de faine, aus den Früchten von *Fagus silvatica*. Es ist gelb, milde, geruchlos, sehr dickflüssig, man erhält nur etwa $\frac{1}{8}$ an fettem und etwa $\frac{1}{20}$ an trübem Oel, ersteres erstarrt erst bei — 17°.

Erdmandelöl. Die mandelartigen Früchte von *Arachnis hypogaea* liefern an grünlichweißem, wenig riechendem Oel über $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes, was nicht sehr leicht ranzig zu werden scheint. Erhitzt man aber dieselben mit Wasser, so erhält man noch beinahe $\frac{2}{5}$

ihres ursprünglichen Gewichtes an Oel, aber grüner gefärbt und übelriechend.

Haselnussöl, *Huile de noizette*. Die Nüsse von *Corylus avellana* geben ein schönes hellgelbes, dünnflüssiges, nicht sehr leicht ranzig werdendes Oel, beinahe $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes betragend, erst bei -19° erstarrend, welches als Haaröl Anwendung findet.

Oel der Knollen von *Cyperus esculentus*. Die gut gereinigten Knollen liefern ein dem Haselnussöl ähnliches, etwas camphorartig riechendes Oel, das bei seiner Aufbewahrung Margarın absetzt.

Behenöl; aus den Früchten von *Moringa oleifera* wird durch Auspressen ein fettes Oel gewonnen, das gelb, von schwachem Geruch und Geschmack ist. Mulder und Völcker haben darin außer Margarın- und Oelsäure, noch zwei feste Säuren gefunden, von denen jedoch die eine wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden konnte. Die untersuchte wird Behensäure genannt, schmilzt erst bei 76° , und soll durch die Formel $C_{42}H_{42}O_3$ ausgedrückt werden.

Walter hat in dem aus den Früchten von *Moringa aptera* erhaltenen, äusserlich ähnlichen Oele außer Stearin- und Margarınsäure zwei andere Säuren gefunden, wovon die eine fest ist und Bensäure genannt wird, die andere flüssige aber den Namen Moringasäure erhalten hat, und sich nicht allein durch eine verschiedene procentige Zusammensetzung von der gewöhnlichen Oelsäure unterscheidet, sondern auch dadurch, dass sie bei der Destillation keine Fettsäure liefert.

Farnkrautwurzelöl, *Oleum radices Filicis Maris*. Es wird durch Ausziehen der Wurzel von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten. Die frischen, innen grünen Wurzelfortsätze des Hauptwurzelstocks werden abgebrochen, wohl gereinigt, schnell getrocknet und mit lauwar mem Aether am besten in einem Deplacirungsapparat ausgezogen; nach dem Abdestilliren und Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges, dunkel braungrünes Oel von höchst widerlichem ranzigen Geruch und scharfem unangenehmen Geschmack zurück, welches Harze und Extractivstoffe enthält. Man kann es durch Schütteln mit seinem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Weingeist von 0,85 specif. Gew. von den meisten fremden Stoffen befreien; es ist dann weniger dick und zähe, und schmeckt minder scharf; das ungereinigte Oel wurde zuerst von P e s c h i e r als sehr gutes Mittel gegen den Bandwurm empfohlen und wird auch jetzt häufig dagegen angewandt.

Dem Oele ist eine geringe Menge eines flüchtigen Oeles beige-mengt. Nach Wackenroder sind in der trockenen Wurzel 6 Proc. fettes Oel enthalten, wovon 4 Proc. aus einem grünbraunen festen, und 2 Proc. aus einem hellgrünen flüssigen Oele bestehen, ebenso viel scharf, adstringirend schmeckendes Harz, 31 Proc. Gerbsäure mit etwas Zucker und Aepfelsäure, 11 Proc. Moosstärke und 45 Proc. Pflanzenfaser, ferner 3 Proc. Asche, die zu $\frac{1}{3}$ aus kohlen saurem und schwefelsaurem Kali mit Chlorkalium und zu $\frac{2}{3}$ aus kohlen saurem und phosphorsaurem Kalke besteht.

Nach Zeller erhält man aus der Wurzel $11\frac{1}{2}$ Proc. Oel durch Ausziehen mit Aether, wurde aber die Wurzel vorher durch Wasser erschöpft, nur etwa 9 Proc. Durch Saponification des mit Alkohol geschüttelten Oeles soll man Margarın- und Oelsäure daraus darstellen können.

Nach L u c k setzt sich aus dem ätherischen Auszuge nach einiger Zeit

ein körniger Körper ab, den man durch schnelles Waschen mit ätherhaltigem Weingeist von anhängendem fetten Oele befreien kann. Diese Körner werden in kochendem Aether gelöst, beim Erkalten derselben als rhombische Blättchen erhalten, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether schwer löslich. Sie riechen balsamisch, schmelzen bei 160° und erstarren zu einer durchsichtigen gelblichen Masse. Bei höherer Temperatur werden sie zersetzt. Ammoniak, besonders weingeistiges, löst sie leicht auf, und Säuren fallen sie daraus als weissen Niederschlag. Auch concentrirte kohlen saure Natronlösung löst dieselben; fällt man durch viel absoluten Alkohol das überschüssige kohlen saure Natron, so bleibt die Natronverbindung gelöst, aus der essigsäures Blei die Bleiverbindung fällt. Diese gab bei der Analyse 16,8 Proc. Blei und 53,12 Kohlenstoff, 5,76 Wasserstoff, 24,32 Sauerstoff. Die reinen Krystalle aber enthielten 64,8—65 Proc. Kohlenstoff, 6,5—6,7 Wasserstoff, 28,1—28,6 Sauerstoff. Die Verhältnisse der Bleiverbindung werden am genauesten durch die Formel $C_{59}H_{38}O_{20} + PbO$ ausgedrückt; L u c k hält aber die Formel $C_{60}H_{36}O_{20}$ für wahrscheinlich.

An der Luft bräunt sich die alkalische Lösung und Säuren schlagen daraus einen gelbbraunen, in Alkohol löslichen Körper nieder, der nicht krystallinisch erhalten werden kann, und in Alkalien löslich ist. Die Analyse gab 63,6—63,5 Kohlenstoff und 6,58—6,69 Wasserstoff. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt essigsäures Blei eine ockergelbe Bleiverbindung mit 52,44 Proc. Bleioxydgehalt. L u c k berechnet dafür die Formel $C_{20}H_{12}O_8 + 2PbO$ und für den bleifreien Körper $C_{20}H_{11}O_7$, von dem er glaubt, dass er bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 1 Aeq. Wasser aufnehme, eine ganz unwahrscheinliche Voraussetzung.

Der Rückstand bei der Lösung des ursprünglich körnigen Absatzes in Aether ist in Alkohol löslich, und wird daraus durch Wasser gefällt, von dem er jedoch schwierig beim Kochen gelöst wird. Man erhält denselben Körper, wenn die Wurzel mit Alkohol extrahirt, der Auszug verdampft und mit Wasser ausgekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbbraunes Pulver ab. Die mit Schwefelsäure und Zinkstücken versetzte Lösung entfärbt sich, und liefert durch Wasser hellbraunere Niederschläge, die 59,4 Kohlenstoff, 5,2 Wasserstoff, 1,3 Stickstoff, 34,2 Sauerstoff enthalten; die Bleioxydverbindung enthält 29,59 Bleioxyd, daraus berechnet L u c k die Formel $C_{105}H_{74}NO_{45}$.

Die alkoholische Lösung dieses Körpers mit Salzsäuregas behandelt, wird prachtvoll roth; durch Wasser wird ein schön rothes Pulver gefällt, das mit Alkalien blaue, mit Bleioxyd grüne, mit Alaun eine schön rothe Lackverbindung bildet und durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure entfärbt wird. Die Bleiverbindung enthält 19,16 Bleioxyd, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet wird, bei 100° wird sie schon zersetzt.

Nach dem Ausziehen des Extractabsatzes mit Aether und Alkohol bleibt ein grauer Körper zurück, der in allen Lösungsmitteln aufser in Aetzkali unlöslich ist. Mit Eisenoxydulhydrat versetzte Kalilauge löst ihn aber ohne Bräunung. Mit Salzsäure und Alkohol behandelt, giebt er einen rothen Farbstoff. Die Bleiverbindung enthält 32,77 Bleioxyd, 41,11 Kohlenstoff, 3,56 Wasserstoff, 3,44 Stickstoff, 19,12 Sauerstoff, woraus L u c k die Formel $PbO + C_{24}H_{12}NO_8$ berechnet.

Die ganze Untersuchung muss wiederholt werden.

Die nussähnlichen Früchte von *Anacardium occidentale*, *Cassium occidentale* von nierenförmiger Gestalt und bräunlichgelber Farbe enthalten einen öligen, den Mandeln vollkommen ähnlich schmeckenden Kern, welcher süßes mildes Oel enthält. Ihr Pericarpium aber schließt einen scharfen öligen Körper ein, der nach Städler¹⁾ aus einer von ihm Cardol genannten Substanz und einer eigenthümlichen Säure, der Anacardsäure, besteht.

c) Feste vegetabilische Fette.

Palmöl wird aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* erhalten; es ist ein pomeranzengelbes bei 27° schmelzendes Fett, was einen eigenthümlichen Geruch besitzt, und aus einem festen, Palmitin genannten Antheile und Olein besteht. Ersteres erhält man rein und farblos, wenn man das Palmöl presst, den Rückstand erst mit Alkohol behandelt, dann mehrmals in Aether löst, und umkrystallisirt. Es liefert durch Verseifen bei 60° schmelzende Palmitinsäure, die frei von Oelsäure ist. Das Oel wird leicht ranzig, und dabei scheidet sich Glycerin und freie Palmitinsäure ab, ersteres kann durch Wasser ausgezogen werden. Die Farbe verschwindet allmählig in dem Maasse, wie das Oel der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist. Da die rothe Farbe für die Verwendung zu Seifen störend ist, so hat man sich vielfach bemüht, das Palmöl zu bleichen. Anwendung von Chlor, von Salpetersäure, von Schwefelsäure, von dieser mit Braunstein oder mit chromsaurem Kali, von übermangansaurem Kali sind empfohlen worden. Alle diese Substanzen bewirken mehr oder minder leicht das Bleichen, aber am einfachsten, sichersten und besten wird das Oel durch Erhitzung bis zum anfangenden Sieden unter möglichst freiem Luftzutritt gebleicht. Es ist dabei nur auf Zweierlei zu achten, erstens dass man die Hitze nicht zu hoch steigert, weil es sonst eine unangenehme braune Farbe annimmt, zweitens aber, dass man das Oel vorher auf Wasser schmilzt, oder wenigstens bei gelinder Wärme geschmolzen, einige Zeit ruhig stehen lässt und es möglichst hell von allem Bodensatz abzieht. Wird letzterer, namentlich aus Stückchen der Frucht bestehend, mit dem zum Bleichen bestimmten Oele erhitzt, so erhält man nie ein gutes Resultat. Nach einigen Stunden starker Erhitzung ist das Oel nur noch schwach bräunlichgelb gefärbt, und zur Verfertigung ordinärer Seifen, die nicht mehr Farbe als ordinäre Talgseife haben, geeignet. Es entwickeln sich beim Erhitzen die scharf riechenden Akroldämpfe nebst einem anderen, höchst unangenehmen Geruche. Es ist jedoch nicht bloß der Farbstoff und das Glycerin, welche zerlegt werden, sondern gleichzeitig die Palmitinsäure, die in Palmitonsäure verwandelt wird, indem ihr 1 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff entzogen wird. Altes ranzig gewordenes Palmöl schmilzt erst bei 36°. Um die Bleichung durch Wärme möglichst rasch stattfinden zu lassen, hat Zier einen sehr zweckmäßigen Vorschlag gemacht, nämlich das geschmolzene Oel über eine lange und breite erhitzte Eisenplatte in dünner Lage fließen zu lassen. Zu Seife pflegt man das Palmöl mit Talg oder Harz gemischt zu versieden, um ihr gröfsere Festigkeit zu geben. Letztere Sorte erlangt als gelbe englische Harzseife immer gröfsere Verbreitung; hierfür ist es nicht nöthig, das Palmöl zu bleichen.

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. LXIII. S. 137.

Galambutter von *Bassia butyracea*, einem zur Familie der Sapoteen gehörigen Baume herrührend; wird bisweilen mit dem Palmöl verwechselt, mit dem sie viel Aehnlichkeit hat, jedoch röther von Farbe ist, schon bei 20 bis 21° schmilzt, ebenso leicht ranzig wird, und sich dabei dem Palmöl ähnlich verhält. Sie ist in Alkohol sehr wenig löslich, ihr Geruch und Geschmack erinnert an Cacao.

Carapabutter s. Band II., Seite 77.

Pineytag, aus der Frucht von *Vateria indica* gewonnen, ist weißlichgelb, schmilzt bei 35°, riecht angenehm, löst sich wenig in Alkohol, der vorzüglich nur ein wohlriechendes Olein daraus aufnimmt.

Muskatbutter, *Oleum seu Balsamum Nucistae*, aus den Nüssen der *Myristica moschata*, wovon es beinahe 50 Proc. ausmacht, ist ein Gemisch eines festen, farblosen Fettes, eines gelben flüssigen Oeles, mit ätherischem Oele gemengt. Sie ist ziemlich hart und kommt in viereckigen Stücken in den Handel. Werden diese mit kaltem Alkohol behandelt, so bleibt ein festes weißes, Myristin genanntes Fett zurück, was bei der Verseifung eine eigenthümliche Säure, die Myristinsäure liefert, während Olein und das ätherische Oel sich in dem Alkohol lösen. Das Myristin aus Aether umkrystallisirt, schmilzt bei 31°, mit verdünnten Laugen verseift es sich nur unvollkommen, mit Kalihydrat geschmolzen aber fast augenblicklich. Es soll häufig nachgemacht werden durch Kochen von gepulverten Muskatnüssen mit thierischem Talg; eine solche Verfälschung ist aber leicht zu erkennen, da die Muskatbutter schon in ihrem vierfachen Gewichte Alkohols löslich ist, Talg aber nur wenig gelöst wird.

Cocustalg (siehe Cocusnussbutter, Bd. II. S. 325.) verseift sich schlecht mit verdünnter, leicht mit concentrirter Natronlauge. Die Seife hat einen widerlichen, sehr anhaltenden Geruch, löst sich leicht und schäumt sehr stark; es ist noch nicht gelungen, den Geruch zu beseitigen, trotzdem ist die Seife, namentlich mit Talgseife versetzt, sehr verbreitet als Toilettenseife ihres starken, jedoch sehr leicht zusammenfallenden Schaumes halber. Auch Lichte hat man daraus verfertigt. Es ist ein Gemenge von einem eigenthümlichen festen Fette, dem Cocin, und einem flüssigen Olein. Ersteres liefert durch Verseifung die Cocinsäure (s. Cocinsäure, Supplementband).

Cacaobutter, *Oleum seu Butyrum Cacao*, s. Bd. II. S. 1.

Lorbeeröl, Lohröl, *Ol. Laurinum*, wird durch Auspressen und Auskochen mit Wasser der frischen reifen Früchte von *Laurus nobilis* erhalten. Es ist eine salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Fettmasse, die aus einem festen und einem flüssigen Fette, ätherischem Oel, Harz und einem aus den Schalen herrührenden grünen Farbstoff besteht. Bonastre hat darin noch einen stearoptenartigen Stoff gefunden, den er Laurin nannte. Marsou¹⁾ hat das feste Fett untersucht und es als Laurostearin beschrieben. Man kann es aus dem Oele nicht rein erhalten, sondern muss es durch Auskochen der geschälten gepulverten Beeren mit Alkohol und öfteres Umkrystallisiren bereiten, um es frei von Harz zu erhalten. Beim Verseifen scheidet sich Glycerin aus und man erhält Laurostearinsäure. Das flüssige Fett ist von dieser Fettart so wenig wie von den vorhergehenden untersucht.

Kokkeiskörneröl ist dem vorhergehenden in vieler Beziehung

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler. Bd. XLII. S. 329.

ähnlich. Es wird aus den Körnern von *Menispermum Coccus* erhalten. Es enthält neben Olein ein festes Fett, welches Francis untersuchte und Stearophanin nannte. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{38}H_{30}O_4 = C_3H_2O + C_{35}H_{34}O_3 = \text{stearophaninsaures Lipyloxyd}$. Es kann jedoch nicht rein aus dem Oel erhalten werden, sondern man muss die entschälten Kerne erst 3—4mal mit Alkohol ausziehen, der das flüssige Oel löst, und alsdann dieselben mit Aether erschöpfen, aus dem beim Verdunsten das Kokkelstearin in feinen Krystallen baumähnlich zusammengruppirt, anschießt. Es schmilzt bei 36° , und erstarrt zu einer amorphen, wachsähnlichen Masse. Bei der trockenen Destillation liefert es akrohaltige Producte. Die mit Lipyloxyd verbundene Säure ist nicht im isolirten Zustande untersucht worden.

d) Flüssige thierische Fette.

Eieröl, *Oleum Ovorum*. In dem Dotter der Hühnereier findet sich ein schon bei gewöhnlicher Temperatur fast erstarrendes Oel, etwa $\frac{1}{8}$ der Masse betragend. Man erhält es daraus, wenn das Wasser durch Erwärmen so weit aus der Masse verdampft wird, dass beim Drücken zwischen den Fingern sich Oel zeigt, und man dieselbe alsdann presst. Mehr erhält man, wenn die Eidotter mit ihrem 3fachen Volumen Wasser gemischt, dann gleiche Vol. Aether zugesetzt und heftig damit geschüttelt werden. In dem Aether gelöst, scheidet sich auf der Oberfläche das Oel ab, was man abnimmt und den Aether abdestillirt. Es ist ein hochgelbes, dickflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur schon dick werdendes Oel, was leicht ranzig wird und dabei seine Farbe verliert.

Ochsenfülsfett, *Axungia pedum Tauri*, Klauenfett. Man gewinnt das beste für Uhrmacher, indem die sorgfältig von Horn, Haut und anhängendem Fett gereinigten Fufsknochen zerschlagen auf einem Teller auf den gelinde erwärmten Ofen gestellt werden, wo etwas Oel ausfließt, das man in verschlossenen Gläsern absetzen lässt. Etwas mehr, aber weniger gut wird es gewonnen, wenn man die gereinigten Fufsknochen zerschlägt und mit Wasser auskocht, wo es obenaufschwimmt; davon abgenommen kann es von dem bei niedriger Temperatur sich abscheidenden festen Fett und Satz abgossen werden. Das Klauenfett gerinnt bei 0° noch nicht, wird nicht leicht ranzig und wird deshalb als beste Schmiere für feine Maschinen benutzt.

Ameisenöl, *Ol. Formicarum*, wird durch Auspressen des nach der Destillation von Ameisen mit Wasser bleibenden Rückstandes erhalten, wo es sich in der Ruhe auf der wässerigen Flüssigkeit absondert. Es ist stark gelb gefärbt, schmeckt anfangs milde, hintennach beissend und verseift sich leicht, löst Schwefel auf und soll Stickstoff enthalten (?) (Margraf, Göbel).

Fischthran oder Fischöl, *Huile de poisson*. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fett der großen Seethiere, Wallfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Der Südseethran rührt namentlich von den letzteren Thierspecies her. Man unterscheidet zwar Wallfischthran (*Huile de baleine, Whale-oil*), dieser ist cetinhalzig, Seekalbthran (*Seal-oil*), Seehundsthran (*Dogfish-oil*), aber sie sind nicht genau charakterisirt und oft vermengt. Der Wallfischthran ist meist weniger übelriechend, als die übrigen Sorten, die häufig durch Fäulniß aus dem Speck gewonnen werden. Auch Heringsthran, der durch vollständiges Zerkochen der Häringe unter starkem Umrühren gewonnen wird, ist an

den schwedischen Küsten ein häufiger Fabrikations- und Handelsartikel. Der Thran hat ein spec. Gew. von 0,925—0,930. Er besteht seiner Hauptmasse nach aus gewöhnlichem Olein und Margarin. Sein eigenthümlicher Geruch rührt von baldriansaurem Lipyloxyd her. (Dieser Körper wurde früher für die Verbindung einer eigenthümlichen Säure, Delphin- oder Phocensäure genannt, mit Lipyloxyd angesehen.) Man wendet sehr verschiedene Mittel an, um die sehr übelriechenden und dunkeln Thransorten zu reinigen. Schütteln mit Kalkmilch, mit verdünnter Kalilauge, mit Kochsalz und Kupfervitriollösung ist gebräuchlich, ebenso Filtriren durch Kohle. Nach Davidson soll man ihn mit einer Abkochung von Eichenrinde schütteln, dann 100 Thle. Thran mit 4 Thln. Bleichhalk in 12 Thln. Wasser gelöscht vermischen, klären lassen, wodurch sich eine dicke weiße Masse abscheidet und mit verdünnter Schwefelsäure den gelösten Kalk ausfällen. Er wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife benutzt, ferner als Schmiermittel für Leder sowohl bei der Loh-, als bei der Weißgerberei. Bei letzterer wird der Thran unter Beihülfe von verdünnter Kalilösung durch Walken in Wasser aus dem Leder wieder herausgeschafft. Er sammelt sich auf dem Wasser als eine etwas schaumige, einer öligen Emulsion ähnliche Masse, und wird an die Lohgerber unter dem Namen *Degros* abgegeben, die davon eine vortheilhafte Wirkung auf das lohgare Leder erfahren zu haben angeben. Bei der Untersuchung fand ich solchen *Degros* bestehend aus 80 Thln. Thran, $\frac{1}{2}$ Thle. kohlen-saurem Kali, 4 Thln. kohlen-saurem Kalk, 10 Loth nicht ganz trockener leimartiger Substanz. Ganz dieselbe mindere Brüchigkeit der Narbenseite von loh-garem Leder wurde erreicht durch ein Gemisch aus 1 Pfund schwarzer Seife, mit ebenso viel heißem Wasser verdünnt, und 4—5 Pfund Thran.

Leberthran, Huile de morue, Cod-oil, Oleum jecoris Aselli. Der in Deutschland verbrauchte wird von drei Fischen, dem Dorsch oder Torsk (*Gadus Callarias*), dem Sey oder Seij (*Gadus Carbonarius*) und dem Haakjering oder Haifisch (*Gadus Pollachius*) gewonnen. In Frankreich, nach G o b e l e y, aus den Lebern von *Raja cavata* und *batis*. Man hat vorgeschlagen, die ersteren Sorten Morrhu-Oel, die letzteren Raja-Oel zu nennen. Die Hailebern geben den Thran schwer her, man muss sie deshalb, in Stücke zerschnitten, ausbraten, die Seylebern aber sowie die Dorschlebern lassen, in Fässer geworfen, schon einen großen Theil ihres Oeles von selbst ausfließen; das der letzteren ist dünnflüssiger, aber etwas dunkler, das der ersteren heller, aber dickflüssiger. Alle Lebern werden zuletzt ausgebraten und liefern ordinären Thran. In 100 Thln. heißem Alkohol sind 4—6 Proc. Thrans löslich. Seine Hauptmasse besteht ebenfalls aus Margarinsäure 16—11 Proc., Oel-säure 70—74 Proc., Glycerin 9 Proc. Ferner einem eigenthümlichen Stoff, dem *Gaduin*, geringen Mengen von Butter- und Essigsäure (Valeriansäure?), Gallenbestandtheilen, Jod, Phosphor, Schwefel, Spuren von Brom und anorganischen Salzen (de Jongh). 1000 Grm. Leberthran von Raja geben nach G o b e l e y 0,25 Grm. Jodkalium, nach P r e i s s e r und G i r a r d i n 0,18 Grm. Nach de Jongh enthalten 1000 Thle. nordischen Leberthrans 0,29—0,4 Thle. Jod. Man muss den Thran verseifen und die Seife verkohlen, um das Jod nachweisen zu können (Stein und de Jongh). Durch Schütteln mit Wasser wird der dunkle etwas entfärbt, indem sich ein Theil der färbenden Substanzen löst.

Verdünnte Schwefelsäure veranlasst die Abscheidung brauner Flocken, concentrirte bräunt den Thran leicht sehr stark.

Thran vom Meerschwein, *Huile de marsouin* (*Delphinus Phocaena*), wird durch Ausschmelzen im Wasserbade bei 60° erhalten, riecht frisch nach Sardellen und ist blassgelb, bräunt sich zuerst an der Luft, wird aber farblos, reagirt sauer, löst sich in seinem 5fachen Gewichte von kochendem Alkohol von 0,82 spec. Gew.

Delphinfett, *Huile de dauphin*, wird von *Delphinus globiceps* gewonnen wie das vorhergehende, setzt beim Abkühlen auf + 5° Wallrathfett ab, bei stärkerem Abkühlen noch mehr, löst sich in gleichen Theilen Alkohol von 0,82 spec. Gew.

Das Aalquappenfett, *Ol. seu Liquor Mustelae fluviatilis hepaticus*, wird durch Ausschmelzen der Leber von *Gadus Lota* an der Sonne gewonnen; es ist schwach gelblich und von dem Thran ähnlichem, aber schwächerem Geruch.

Aeschenfett, *Axungia seu Oleum Asciae*, ist das Fett von *Salmo Thymallus*. Es ist ein gelbes mildes Oel, was schwachen Fischgeruch besitzt. Soll statt Thran in den Handel kommen.

Toulourou-Oel von *Pagurus Latro* wird als Mittel gegen Rheumatismus von den Negern benutzt, es ist braungelb und meist ranzig.

e) Feste thierische Fette.

Rindstalg, Unschlitt, Inslicht, *Graisse ou suif de boeuf*, *Tallow*, *Secum bovinum*, wird durch Auslassen, namentlich des in der Bauchhöhle angesammelten Fettes des Rindviehs gewonnen. Er schmilzt bei + 37°, bedarf 40 Theile. siedenden Alkohol von 0,821 spec. Gew. zu seiner Lösung. Er enthält etwa $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes starres Fett, aus Stearin und Margarin bestehend, der Rest ist gewöhnliches Olein. Er ist gelblichweiß, von schwachem Geruch und mildem Geschmack. Er erstarrt nach dem Schmelzen weißkörnig-krystallinisch. Bei ungefähr 30° lässt sich das meiste Olein abpressen, es ist gelb gefärbt, das zurückbleibende Fett weiß. Seine Verwendung zu Seife und Lichten ist bekannt. Talg, der zu lange aufbewahrt wurde, ehe man ihn aus dem Zellgewebe ausschmolz, hat einen sehr übeln Geruch, und namentlich, wenn Fleischtheile daran sitzen geblieben waren, auch dunkle Farbe. Die vorgeschlagene Bleichung mit Chlorkalk verdirbt nur den Talg. Das einzige Mittel ist, ihn mit etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Schwefelsäure durch einen raschen Dampfstrom einige Zeit umzuschmelzen. Der Talg bleicht sich beim Liegen an der Luft, wird aber dabei ranzig. In den Röhrenknochen findet sich das sogenannte Markfett. Nach dem Ausschmelzen erstarrt es sehr körnig, wird nicht so leicht ranzig, besitzt wenig Geruch und dient vorzüglich zur Anfertigung von Salben und Pomaden.

Hammetalg ist dem vorhergehenden ganz ähnlich in jeder Beziehung, scheint etwas mehr Stearin zu enthalten. Sein eigenthümlicher Geruch soll von dem Vorhandenseyn einer kleinen Menge einer eigenthümlichen flüchtigen Säure und etwas Hircinsäure herrühren.

Bockstalg, ganz gleich mit dem vorhergehenden, nur enthält er stets in Verbindung mit Lipyloxyd eine gewisse grössere Menge Hircinsäure.

Hirschtalg verhält sich ganz ebenso.

Schweineschmalz, *Adeps suilla*, *Axungia Porci*, *Axonge Saindoux*, *Hog-fat*. Dasselbe wird mit Wasser aus dem Fett ausgeschmol-

zen, dabei bleiben Grieben oder Grieven zurück, die nichts Anderes, als durch die Wärme zusammengezogenes und gebräuntes Zellgewebe sind. Es schmilzt bei 27°. An der Luft wird es allmähig gelb und ranzig, nimmt einen übeln Geruch an und röthet Lackmus. Es soll sich nach Chevreul hierbei Capronsäure bilden. Das Schweineschmalz soll nur Margarın und Olein enthalten. Mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Salpetersäure versetztes Schweineschmalz wird geschmolzen und die Säure durch die Wärme verdunstet. Die entstehende salpetrige Säure veranlasst die Bildung von Elaidin, wodurch eine feste gelbe Masse gebildet wird, die als *Axungia oxygenata* s. *nitrica* officinell ist.

Menschenfett ist dem Schweineschmalz sehr ähnlich, nur noch weicher; es fängt bei 25° an zu schmelzen und ist bei — 17° vollkommen fest. Wie alle festen thierischen Fette, ist es nur wenig in Alkohol löslich und soll nur aus Margarın und Olein bestehen.

Gänsefett ist dem Menschenfett sehr ähnlich, was die Consistenz anbetrifft. Gottlieb hat nachgewiesen, dass es Stearin, Margarın und Olein enthält und dass nach der Verseifung und Abscheidung der Säuren bei der Destillation mit Wasser mit diesem Buttersäure und Capronsäure überdestilliren.

Jöfs¹⁾ hat eine große Menge von Fetten der verschiedensten Thiere dargestellt und beschrieben:

Dachsfett; gelblichweiß, salbenartig körnig, bei 30° völlig flüssig, liefert vollkommen weiße Seife.

Entenfett, nach Braconnot bei 25° schmelzend, $\frac{1}{4}$ Stearin und $\frac{3}{4}$ Olein liefernd.

Fasanfett, gelb, wenig riechend, fester als Gänsefett, erst bei 43° völlig flüssig.

Fuchsfett ist dem Gänsefett ähnlich, schmilzt bei 54°.

Hasenfett ist honiggelb, riecht wie Leinöl, ist dickflüssig, trennt sich in eine obere flüssigere und untere feste Schicht. Völlig flüssig ist es bei 47 $\frac{1}{2}$ °. Die untere Schicht soll an der Luft wie Honig austrocknen. Es soll sich sehr schwer verseifen.

Hundefett, bräunlichweiß, bleicht sich am Licht, schmilzt völlig bei 26 $\frac{1}{2}$ °. Die aus dem Stearin des Hundefettes bereitete Sodaseife ist sehr hart, anfangs weiß, wird später grünlich.

Kalbsfett ist sehr weiß, weicher als Rindstalg, bei 58 $\frac{1}{4}$ ° vollkommen flüssig, giebt eine bräunliche Seife. Der Geruch ist scharf und unangenehm.

Kameeltalg ist weiß, hat wenig Geruch, ist bei 55° vollkommen flüssig, liefert eine bräunliche Seife. Das darin enthaltene Olein ist gelblich, das Stearin ist bei + 24° noch vollkommen fest.

Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt bei 60° vollkommen, enthält $\frac{1}{4}$ Stearin und $\frac{3}{4}$ Olein. Die daraus bereitete Sodaseife bleibt lange weich und gelblich. Das übrige Pferdefett ist weicher und bei 47 $\frac{1}{2}$ ° völlig geschmolzen, die Sodaseife ist aber hart und bräunlich. Das Pferdemark ist wachsgelb, wird an der Luft grünlichgelb, soll aber erst bei 84° vollkommen schmelzen zu einer syrupdicken Flüssigkeit. Es liefert eine weiße, geruchlose, harte Sodaseife.

¹⁾ Erdm. u. Schweigger's Journ. Bd. I. S. 33, und Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVI. S. 228.

Truthahnfett, eigenthümlich dem Geruch und Geschmack nach, schmilzt bei 45° und enthält $\frac{1}{4}$ festes und $\frac{3}{4}$ flüssiges Fett.

Coccusfett, aus *Coccus cacti* von Pelletier und Caventou, aus *Coccus polonicus* von Berzelius untersucht. Erstere fanden darin ein mit Aether ausziehbares, im reinen Zustande bei 40° schmelzendes Fett. Letzterer untersuchte dieses Fett genauer, fand, dass es sich an der Luft leicht in Glycerin, Talg, Margarin und Oelsäure nebst Buttersäure trennt, durch Kali sehr leicht verseift wird. V.

Fette Oele s. Fette.

Fette Säuren. Alle fetten Substanzen enthalten Lipyloxyd in Verbindung mit Säuren. Die Margarin-, Stearin- und Olein- oder Oelsäure sind die verbreitetsten und die thierischen Fette sowie sehr viele Pflanzenöle und Fette sind ihrer grössten Masse nach nur Gemenge dieser Säureverbindungen in verschiedenen Verhältnissen, wodurch ihre Consistenz bedingt wird. Der Hammel- und Ochsentalg enthält alle drei Säuren, das Menschen- und Schweinefett nur Margarin- und Oelsäure, ebenso das Olivenöl, u. s. w. Die Oelsäure in den trocknenden Oelen ist von der in den Talgen und fetten Oelen enthaltene verschieden, aber auch sie enthalten das gleich zusammengesetzte Margarin. Der Margarinsäure sehr ähnliche Säuren, jedoch sowohl ihrem Schmelzpunkt wie ihrer Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften nach wesentlich davon unterschiedene finden sich in anderen Fetten und Oelen, z. B. die Palmitinsäure im Palmöl, dieselbe Säure mit Cetyloxyd verbunden bildet den Wallrath, einen zwischen den Fett- und Wachsarten stehenden Körper. Die feste Säure in dem Cocotalg, die Cocinsäure, die in der Muskatbutter, die Myristinsäure u. s. w. sind in ihrer Zusammensetzung verschiedene, ihren Eigenschaften nach sehr ähnliche Säuren.

Man erhält sie sämmtlich von dem Lipyloxyd getrennt durch Verseifung desselben mittelst der Lösung von kaustischem Kali oder Natron, wobei sich das Lipyloxyd im Augenblick der Abscheidung mit Wasser vereinigend in Glyceryloxydhydrat verwandelt. Die gebildeten Kali- oder Natronverbindungen werden durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, oder um die Einwirkung des Ueberschusses derselben auf die fetten Säuren zu vermeiden, durch eine Lösung von Weinsäure zerlegt. Man sucht durch Pressen bei angemessener Temperatur die flüssigen von den festen Säuren zu trennen und reinigt die festen durch öfteres Kochen in heissem Alkohol, und Krystallisiren bei der Abkühlung. Die Reindarstellung der Oelsäuren ist umständlich und schwierig (s. dort). Sie sind sämmtlich in starkem heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem sind die festen fetten Säuren weniger, die Oelsäuren dagegen sind in absolutem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, und auch in verdünntem Weingeist ziemlich leicht löslich. Aether, ätherische sowie fette Oele lösen sie leicht auf, in Wasser sind sie unlöslich.

Aufser der Classe der bisher bezeichneten fetten Säuren, die entweder gar nicht unzersetzt destillirbar sind, oder deren Siedepunkt doch sehr hoch und nahe an der Temperatur, in der sie zersetzt werden, liegt, und die deshalb auch ohne Geruch sind, giebt es noch eine Reihe von Säuren, die zum Theil der Grund des eigenthümlichen Geruches mancher natürlich vorkommender Fette sind, und die wir auch künstlich durch Oxydationsprocesse aus den Fetten erzeugen können, welche bei weitem

flüchtiger sind, sich meist schon mit Wasser überdestilliren lassen und deshalb als flüchtige fette Säuren bezeichnet werden.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Hydrate vieler der festen fetten Säuren sowohl, als die der flüchtigen fetten Säuren und die der mit ihnen zugleich durch Oxydation der Oelsäure mittelst Salpetersäure entstehenden Säuren, so findet man, dass sich eine Reihe aufstellen lässt, wo mit 4 Aeq. Sauerstoff stets ebenso viel Kohlenstoff- als Wasserstoff-Aequivalente verbunden sind, und dass von der Margarinsäure ausgehend in jedem folgenden Gliede 2 Kohlenstoff- und 2 Wasserstoff-Aequivalente weniger enthalten sind, als in dem vorangehenden. Folgende Tabelle wird dies übersichtlicher machen:

Margarinsäure	=	$C_{34}H_{34}O_4$	=	17 (2 CH) + 4 O
Aethalsäure	=	$C_{32}H_{32}O_4$	=	16 (2 CH) + 4 O
Bensäure	=	$C_{30}H_{30}O_4$	=	15 (2 CH) + 4 O
Myristinsäure	=	$C_{28}H_{28}O_4$	=	14 (2 CH) + 4 O
Cocinsäure	=	$C_{26}H_{26}O_4$	=	13 (2 CH) + 4 O
Laurostearins.	=	$C_{24}H_{24}O_4$	=	12 (2 CH) + 4 O
Ricinostearins.	=	$C_{22}H_{22}O_4$	=	11 (2 CH) + 4 O
Caprinsäure	=	$C_{20}H_{20}O_4$	=	10 (2 CH) + 4 O
Pelargonsäure	=	$C_{18}H_{18}O_4$	=	9 (2 CH) + 4 O
Caprylsäure	=	$C_{16}H_{16}O_4$	=	8 (2 CH) + 4 O
Oenanthylsäure	=	$C_{14}H_{14}O_4$	=	7 (2 CH) + 4 O
Capronsäure	=	$C_{12}H_{12}O_4$	=	6 (2 CH) + 4 O
Baldriansäure	=	$C_{10}H_{10}O_4$	=	5 (2 CH) + 4 O
Buttersäure	=	$C_8H_8O_4$	=	4 (2 CH) + 4 O
Metacetonsäure	=	$C_6H_6O_4$	=	3 (2 CH) + 4 O
Essigsäure	=	$C_4H_4O_4$	=	2 (2 CH) + 4 O
Ameisensäure	=	$C_2H_2O_4$	=	1 (2 CH) + 4 O.

Die Formel der Cocinsäure ist von Bromeis zu $C_{27}H_{27}O_4$ angegeben worden, berechnet man aber seine gefundenen Zahlen nach dem Atomgewicht $C=75.12$, so stimmen diese am besten mit der hier angenommenen Formel. St. Evre¹⁾ hat später diese Säure dargestellt und analysirt und hält die Formel $C_{22}H_{22}O_4$ für richtig, Bromeis soll nach ihm mit Oelsäure gemengte Cocinsäure analysirt haben (?). Die Talgsäure aus dem Ricinusöl ist nur analysirt, ihr Atomgewicht nicht bestimmt worden, die obenangeführte Formel stimmt ebenso gut mit den Analysen als die von ihren Entdeckern Bussy und Lecanu aufgestellte ($C_{35}H_{32}O_7$), es muss noch durch Versuche entschieden werden, wohin sie zu stellen sey. — Schwarz hat nachgewiesen, dass durch Erhitzen des Palmöles eine von der Palmitinsäure verschiedene, Palmitinsäure genannte Säure entsteht, die sich von jener durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff unterscheidet, also die Formel $C_{31}H_{31}O_4$ erhalten muss. Die Stearophansäure, von Francis in den Kokkelskörnern entdeckt, ist nach der Formel $C_{35}H_{35}O_4$ zusammengesetzt. Die von Mulder in dem Behenöle entdeckte Säure hat die Zusammensetzung: $C_{42}H_{42}O_4$, gehört also ebenfalls in obige Reihe 21 (CH) + 4O. Die Zwischenglieder bis zur Margarinsäure sind noch nicht bekannt. Die Zusammensetzung des Stearinsäurehydrats wird durch die Formel $C_{68}H_{68}O_7 = 34 (2 CH) + 7O$ ausgedrückt.

¹⁾ St. Evre, Annales de Chim. et Phys. 1847.

Alle obengenannten flüchtigeren fetten Säuren können durch einfache Sauerstoffaufnahme der erst über 300° siedenden fetten Säuren entstehen und es ist bekannt, dass, wenn man reines Stearin mit sehr concentrirter Kalilauge verseift und die Verbindung nachher durch Säure zerlegt, jedesmal ein der Buttersäure ähnlicher Geruch entwickelt und eine unter 70° schmelzende Säure erhalten wird. Aber auch ihre Bildung aus Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ bei der Oxydation durch Salpetersäure ist leicht einzusehen. Diese darf nur 2 At. Kohlenstoff abgeben, um dass sich aus dem Rückstand durch einfache Sauerstoffaufnahme wiederum alle die flüchtigen Säuren bilden. Neben den flüchtigen Säuren erhält man aber noch eine Reihe weniger flüchtiger Producte auf der zur Oxydation angewandten Salpetersäure als eine Oelschicht schwimmend, Säuren, die fast sämmtlich mehr Kohlenstoff selbst in ihren Hydraten enthalten, als einer gleichen Aequivalentenzahl von Kohlenstoff und Wasserstoff entspricht, und man kann, wenn man sie zu den flüchtigen fetten Säuren addirt, leicht Zahlen erhalten, die geradezu die Formel der Oelsäure + Sauerstoff ausdrücken oder nur durch einen geringen Wasserstoffgehalt davon verschieden sind.

Diese weniger flüchtigen Oxydationsproducte entsprechen folgenden Formeln:

Oenanthsäure . . .	$C_{14}H_{13}O_2$
Pimelinsäure . . .	$C_7H_6O_4$
Adipinsäure . . .	$C_6H_5O_4$ (Laurent)
Lipinsäure . . .	$C_5H_4O_4$
Korksäure . . .	$C_8H_7O_4$
Apelainsäure . . .	$C_{10}H_9O_5$ (?)

Aus Stearinsäure erhält man durch Salpetersäure die Bernsteinsäure, die nach der Formel $C_4H_3O_4$ zusammengesetzt ist. Aus Oelsäure soll sich Margarinsäure bilden können. Dieselbe Oelsäure scheint in den Fetten der Thiere und der meisten fetten Pflanzenöle enthalten zu seyn, wenigstens ist die des Menschenfettes, Schweineschmalzes, Gänsefettes mit der des Oliven- und Mandelöles identisch. Inwiefern die Oelsäure der trocknenden Oele von der Oelsäure in den fetten Oelen verschieden ist, ist bis jetzt nicht bekannt, da erstere zwar untersucht, aber nicht mit den jedenfalls nöthigen Vorsichtsmafsregeln dargestellt wurde. In den Früchten von *Moringa aptera* soll nach Walter eine andere Oelsäure enthalten seyn, die der Formel $C_{30}H_{28}O_4$ entspricht und die er Moringasäure nennt. Dieses Oel enthält eine feste, Bensäure genannte Säure, deren Zusammensetzung er durch die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ ausdrückt. Hiernach scheint es, als gäbe es auch verschiedene Oelsäuren, wie es verschiedene feste Säuren giebt, und als ständen diese in einem ähnlichen Verhältniss zu einander, wie diese, und kämen unter einander darin überein, dass sie 2 Aeq. Wasserstoff weniger als Kohlenstoffelemente enthalten.

Margarinsäure =	$C_{34}H_{34}O_4$	Oelsäure =	$C_{36}H_{34}O_4$
Bensäure =	$C_{30}H_{30}O_4$	Moringasäure =	$C_{30}H_{28}O_4$

Wäre hier etwa eine etwas oxydirte Moringasäure analysirt worden, so würde die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ vielleicht ihrer wahren Zusammensetzung entsprechen, und die Uebereinstimmung der Beziehungen dieser verschiedenen Säuren wäre dann eine vollkommene, eine Annahme, die jedoch nur durch Versuche gerechtfertigt werden kann, da kein Grund zum Zweifel vorliegt.

Die flüssigen Säuren sehr vieler Oele und Fette sind bis jetzt noch gar nicht untersucht, und es lässt sich daher in dieser Beziehung nichts Gewisses voraussagen. Weiteres siehe bei den einzelnen betreffenden Säuren. V.

Fettsäure, Brenzölsäure, *Acidum sebacicum, s. pyroleicum*, entdeckt von Thénard, Chevreul, später von Dumas und Redtenbacher genauer untersucht. Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_8O_3$; der krystallisirten: $C_{10}H_9O_4 = C_{10}H_8O_3 + aq.$ Zeichen: Se.

Zusammensetzung: (Dumas u. Redtenbacher).

wasserfreie Säure:		in 100 Thln.	
10 Aeq. Kohlenstoff . . .	750	. . .	65,22
8 » Wasserstoff . . .	100	. . .	8,68
3 » Sauerstoff . . .	300	. . .	26,10
<hr/>			
1 Aeq. wssfr. Fettsäure =	1150	. . .	100,00
krystallisirte Säure:		in 100 Thln.	
10 Aeq. Kohlenstoff . . .	750,0	. . .	59,40
9 » Wasserstoff . . .	112,5	. . .	8,91
4 » Sauerstoff . . .	400,0	. . .	31,59
<hr/>			
1 Aeq. kryst. Fettsäure =	1262,5	. . .	100,00
oder			
1 Aeq. wasserfreie Säure	1150,0	. . .	91,09
1 » Wasser . . .	112,5	. . .	8,91
<hr/>			
1 Aeq. kryst. Fettsäure =	1262,5	. . .	100,00

Die Fettsäure entsteht nebst Capron- und Caprylsäure (Gottlieb), vielleicht auch Buttersäure, bei der Destillation sowohl der reinen Oelsäure als aller Oelsäure enthaltenden Körper.

Man stellt sie dar durch Destillation von an Olein oder Oelsäure reichen Fetten, ganz besonders geeignet dazu ist die bei der Stearinsäurekerzenfabrikation abfallende Oelsäure. Das Destillat wird mit Wasser heftig gekocht; dieses, siedend filtrirt, erstarrt beim Erkalten gewöhnlich zu einem Filz von Fettsäure-Krystallen, woraus die Mutterlauge leicht abgepresst werden kann. Man wiederholt das Auskochen des Destillates bis das Wasser beim Erkalten keine Krystalle mehr liefert. Es lohnt nicht der Mühe, die von den Krystallen abgepresste Flüssigkeit zu verdampfen, weil die Fettsäure, so leichtlöslich sie in siedendem Wasser ist, doch von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen wird. Die bei der ersten Krystallisation erhaltenen, etwas gefärbten Krystalle werden mit kohlenaurer Kalilauge gesättigt, wobei ein Ueberschuss des Alkali's zu vermeiden ist, die Lösung mit etwas Blutkohle gekocht, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben, und mit wasserfreiem Alkohol in gelinder Wärme das capron- und caprylsaure Natron ausgezogen; das Zurückbleibende wird in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und darauf mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt; beim Erkalten krystallisirt die reine Fettsäure in feinen farblosen Nadeln oder dünnen Blättchen. Beim Erwärmen verliert sie das Atom basisches Wasser nicht; schmilzt bei $+127^{\circ}$ und sublimirt bei langsam fortgesetztem Erwärmen, wobei sie einen stechenden, zum Husten reizenden, an Fettgeruch erinnernden, der Benzoësäure ähnlichen Dampf bildet, der sich zu feinen weissen Kry-

stallblättchen condensirt. In siedendem Wasser ist sie überaus löslich, in kaltem nur sehr wenig. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele lösen sie leicht auf. Ihre Lösung schmeckt stechend, wenig sauer. Zersetzungsproducte dieser Säure sind nicht bekannt, selbst mit Salpetersäure scheint sie ohne Veränderung gekocht werden zu können. V.

Fettsaure Salze. Die Salze mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser, die alkalischen Erdsalze sind schwer löslich, die übrigen Metalloxyde bilden unlösliche Verbindungen damit.

Fettsaures Aethyloxyd (Fettsäure-Aether). Von Redtenbacher dargestellt. $C_{14}H_{13}O_4 = (C_3H_5O + C_{10}H_8O_3)$.

Zusammensetzung.

		in 100 Thln.
14 Aeq. Kohlenstoff	= 1050	65,12
13 » Wasserstoff	= 162,5	10,07
4 » Sauerstoff	= 400	24,81
<hr/>		
1 Aeq. Fetts. Aether	= 1612,5	100,00
<hr/>		
1 Aeq. Fettsäure	= 1150	71,32
1 » Aether	= 462,5	28,68
<hr/>		
1 Aeq. Fetts. Aether	= 1612,5	100,00

Man erhält den Fettsäure-Aether, wenn einige Zeit lang trocknes Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von Fettsäurehydrat geleitet und alsdann Wasser zugefügt wird, wodurch er sich vollständig obenaufschwimmend abscheidet; hierauf wird er mit Wasser gewaschen und durch Chlorecalcium getrocknet.

Er bildet eine ölige, farblose, sehr leichtflüssige Flüssigkeit, die bei -9° krystallinisch erstarrt, über 100° siedet und unverändert überdestillirt. Er ist leichter als Wasser und hat einen sehr angenehmen der Melone ähnlichen Geruch.

Fettsaures Ammoniak, $NH_4O, \bar{S}e$. Durch Auflösen der Säure in einem Ueberschuss von Ammoniak zu erhalten. Es ist sehr leichtlöslich in Wasser, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung entweicht Ammoniak und ein saures, schwererlösliches Salz, $NH_4O, 2 \bar{S}e + aq.$ schieft in federähnlichen Krystallen an; auch das trockene neutrale Salz zersetzt sich an der Luft auf gleiche Weise.

Fettsaures Bleioxyd, $PbO, \bar{S}e$ wird durch doppelte Zersetzung von fettsaurem Kali mit essigsaurm Bleioxyd als weißer Niederschlag erhalten, der in Wasser unlöslich ist. Ammoniak zieht daraus einen Theil der Säure aus und hinterlässt ein basisches Salz.

Fettsaures Eisenoxyd. Bei doppelter Zersetzung wird alles Eisen als fettsaures Eisenoxyd mit rother Farbe gefällt. Beim Erhitzen mit kohlen-saurem Ammoniak wird ein Theil des Salzes mit rother Farbe gelöst, und ein sehr basisches Salz bleibt zurück. Das neutrale Salz schmilzt beim Erwärmen.

Fettsaures Kali, $KO, \bar{S}e$, krystallisirt ohne Krystallwasser aus sehr concentrirten Lösungen in Warzenform. Es ist sehr leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Ein saures Salz existirt nicht.

Fettsaurer Kalk, $CaO, \bar{S}e$, kann durch doppelte Zersetzung aus sehr concentrirten Lösungen als weißer Niederschlag erhalten werden,

aus sehr verdünnten schießt er bei freiwilliger Verdunstung in feinen weissen, glänzenden, schuppigen Krystallen an.

Fettsaures Kupferoxyd, CuO, Se , wird bei nicht zu verdünnten Lösungen als grüner Niederschlag durch doppelte Zersetzung erhalten. Die Flüssigkeit liefert bei freiwilliger Verdunstung an ihrer Oberfläche eine krystallinische grüne Kruste. Es schmilzt beim Erwärmen.

Fettsaures Natron, NaO, Se , dem Kalisalz ganz ähnlich, krystallisirt noch schwieriger, als dieses, weil es noch leichter löslich ist.

Fettsaures Quecksilberoxydul, $\text{Hg}_2\text{O, Se}$, ist ein unlöslicher Niederschlag.

Fettsaures Silberoxyd, AgO, Se , ist ein weisser, käsiger Niederschlag. Beim Erhitzen bleiben 51,92 Proc. metallisches Silber zurück und ein der Fettsäure ähnliches Sublimat wird erhalten. V.

Fettschwefelsäure, *Acide sulfoadipique*, der alte Namen, von Chevreul der Glycerinschwefelsäure beigelegt.

Fetttheer. Dieser nicht recht passende Namen ist für die Destillationsproducte der fetten Körper gewählt worden. Sie variiren sehr, besonders je nach der Temperatur, bei welcher die Destillation stattfindet, je nach der Natur der fetten Säuren, die der Zersetzung unterliegen, und nach dem Zeitpunkte während der Destillation, bei welcher sie aufgefangen werden. (S. Fette.) V.

Fettwachs. *Adipocire*. Dieser Namen wurde ursprünglich für jedes feste Gemisch der fetten Säuren gebraucht, ist aber jetzt für Leichenfett allein noch allgemein üblich. Das Leichenfett ist eine Ammoniakseife mit etwas Kalkgehalt und oft freien Fettsäuren, und bildet sich, wenn unter günstigen Umständen Leichen so lange liegen, bis die Muskel-, Hautsubstanz u. s. w. gänzlich verwest sind. Wenn Massen von Leichen in einem das Wasser leicht durchlassenden, jedoch stets feuchten Boden zusammen begraben werden, wo also fortwährend frisches, kohlenensäurehaltiges Wasser mit den Leichen in Berührung kommt, soll es am häufigsten gefunden werden. Die Fäulniß macht die Muskeln, Häute u. s. w. des Körpers löslich, das kohlenensäurehaltige Regenwasser löst die Knochen, und nur die fetten Säuren bleiben zurück. Unter günstigen Umständen reichen dazu wenige Jahre hin. Je nach dem Alter und der Zeit, die es der Luft ausgesetzt gewesen, enthält es mehr oder minder viel Ammoniak und Wasser. Erst bei der Temperatur, wo die fetten Säuren destilliren und zersetzt werden, entweicht alles Ammoniak. Nach der Consistenz des aus dem Leichenfett abgetrennten Gemenges ist entweder die meiste Oelsäure zerstört und weggeführt oder in Margarinsäure übergeführt worden, denn es ist dies Säuregemenge viel härter, als das aus frischem Menschenfett zu erhaltende; jenes schmilzt erst bei 52° , dieses schon bei $31 - 35^\circ$. V.

Feuer nennt man das gleichzeitige Auftreten von Licht und Wärme bei chemischen Verbindungsprocessen. Der eigentliche Ort des Feuers ist der äusserste Umfang des brennenden Körpers, weil es die Stelle ist, an welcher die beiden unter Licht und Wärme sich verbindenden Stoffe in Berührung treten. Nur gasförmige Körper, welche vor der Entzündung in dem Verhältnisse, in welchem sie sich verbin-

den, gleichförmig durchmengt sind, bilden im Augenblicke der Verbrennung eine Feuermasse durch und durch. (Siehe die Art. Verbrennung und Flamme.)

B.

Feuerbeständig, feuerfest, werden solche feste Körper genannt, die in der stärksten Ofenhitze nicht geschmolzen oder verflüchtigt werden können.

B.

Feuerluft, veraltete Bezeichnung für Sauerstoff.

Feueropal s. Opal.

Feuerstein. Klapproth analysirte einen Feuerstein von rauchgrauer Farbe, und fand ihn zusammengesetzt aus 98,00 Kieselerde, 0,50 Kalkerde, 0,25 Thonerde, 0,25 Eisenoxyd und 1,00 flüchtigen Theilen. Berzelius fand bei der Untersuchung eines Feuersteins aus dem Kreidelager bei Limhamn in Schonen, dass derselbe 0,117 Kali und 0,113 Kalkerde mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd enthielt, sowie außerdem eine geringe Menge von einem kohlehaltigen, ohne Rückstand verbrennbaren Körper, von dem vermuthlich die dunkle, dem Rauchtropfen ähnliche Farbe herrührte. Einen anderen Feuerstein (ein antikes Opfermesser) untersuchte Berzelius in der Absicht, die Ursache der Verwitterung an der Oberfläche desselben zu ermitteln. Der innere, nicht verwitterte Theil enthielt 0,134 Kali, 0,574 Kalkerde und 0,12 Eisenoxyd und Thonerde; die äußere verwitterte Schicht dagegen, welche sich leicht, in Gestalt eines Mehles, abschaben ließ, enthielt 0,32 Kali und 0,32 Kalkerde. — Der Feuerstein bildet stets eine vollkommen amorphe Masse von mattem oder doch nur wenig glänzendem muschligem Bruche. Farbe ist besonders rauchgrau in's Schwarze; auch gefleckt. — Die Hauptlagerstätte der Feuersteine ist im Kreidengebirge, woselbst sie theils in wenig mächtigen Lagern, theils in knolligen Stücken auftreten. Ferner finden sich dieselben in sehr großer Verbreitung als Geschiebe, von zerstörten Kreidefelsen herrührend. Auch als Gangmasse hat man den Feuerstein (oder doch eine feuersteinartige Masse) angetroffen, wie Freiesleben in seiner Oryktographie von Sachsen erwähnt, so z. B. in der Freiburger Gegend, die Mitte eines silbererzführenden Ganges ausfüllend. Endlich bildet er auch einen Gemengtheil des Puddingsteins (s. d.), und die Versteinerungsmasse verschiedener fossiler Thier-, auch wohl Pflanzenreste. Die Echiniten (s. d.) bestehen sehr häufig aus Feuersteinmasse. Durch Ehrenberg's schöne Entdeckung ist es bekannt, dass sehr viele (alle?) Feuersteine gewissermaßen als ein durch ein kieseliges Bindemittel zusammengekittetes Conglomerat von fossilen Infusionsthierchen zu betrachten sind. — Aus der Art des Vorkommens der Feuersteine, wie aus ihrer physischen und chemischen Beschaffenheit, ergibt es sich, dass sie durch langsame Erhärtung einer Kieselgallerte entstanden. Die Bedingungen zur Krystallisation der Kieselerde sind hierbei nur selten erfüllt worden, denn nur in wenigen Feuersteinen finden sich kleine Drusen von Quarzkrystallen. Dass die Hauptmasse derselben aus amorpher Kieselerde besteht, ergibt sich aus ihrer Auflöslichkeit in kaustischer Kalilauge. Uebrigens scheint es, wenn verschiedene hierüber gemachte Beobachtungen Glauben verdienen, dass die Möglichkeit der Feuersteinbildung noch jetzt an gewissen Punkten der Erdoberfläche vorhanden sey, oder es doch wenigstens in historischer Zeit gewesen ist, indem man verschie-

dene Kunstproducte in Feuersteinmasse eingeschlossen gefunden haben will. — Der technische Gebrauch der Feuersteine ist zu behannt, als dass es darüber einer Erwähnung bedürfte. Man glaubte früher, dass nur gewisse in Frankreich vorkommende Feuersteinlager ein brauchbares Material zur Fabrikation der Flintensteine lieferten, hat sich aber in neuerer Zeit überzeugt, dass auch andere Länder mit solchem Materiale versehen sind. Soviel ist aber allerdings wahr, dass selbst in einem und demselben Feuersteinbruche nicht alle Feuersteinlagen sich gleich gut zur Bearbeitung zeigen. Die als Geschiebe vorkommenden Feuersteine eignen sich dazu am wenigsten, weil sie, wie es scheint, durch lange Berührung mit der Luft, einen gewissen Grad von Feuchtigkeit eingebüßt haben, der ihrer leichteren Spaltbarkeit nach beliebigen Richtungen förderlich seyn dürfte. Durch Einführung der Percussionschlösser ist die Production der Flintensteine sehr gesunken.

Th. S.

Fibrin s. Blut Bd I. S. 879 und Hämatogenkörper.

Fibroin bildet die Hauptmasse der Seide und sg. Herbstfäden, und stellt wahrscheinlich einen weit verbreiteten Bestandtheil des thierischen Körpers der niederen Classen dar.

Wenn man Seide mit Wasser, darauf mit Essigsäure längere Zeit auskocht, um Leim und Eiweiß vollständig zu entfernen, so bleiben Fäden übrig, welche von dem Faserstoff und den eiweißartigen Körpern der höheren Thierclassen ihrer chemischen Zusammensetzung nach wesentlich verschieden sind. Die Fäden nämlich werden von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Galläpfelauguss aus der sauren Lösung niedergeschlagen; in Essigsäure und Ammoniak erhalten sie sich unverändert. Von Kalilauge werden sie unter Zersetzung aufgenommen. Mulder¹⁾ fand folgende procentische Zusammensetzung:

I.	II.
C 49,11	49,27
H 6,50	6,50
N 17,67	17,02
O 26,72	27,21,

wovon er die Formel $C_{30}H_{31}N_6O_{17} = 3(C_{13}H_{10}N_4O_5) + HO + O$, d. i. 3 Aequivalente Leim + Wasser und Sauerstoff ableitete.

Dieselbe Substanz, verbunden mit Schwefel, Jod und Phosphor, fand Crookewit²⁾ in den Schwämmen.

F.

Fichtelit s. Harze, fossile.

Fichtenharz s. Pinusharz.

Fichtenöl s. Pinusöl.

Filter s. Filtriren.

Filtrirapparat s. Filtriren.

Filtriren. Die Operation des Filtrirens hat den Zweck, in Flüssigkeiten suspendirte feste Körper (Niederschläge) von jenen zu

¹⁾ Matuur-en Scheik. Archief D. III. p. 93. D. V. p. 281.

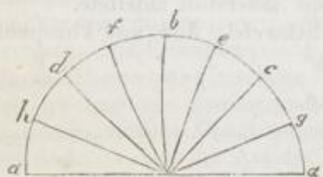
²⁾ Scheik. Onderz. Deel. II. p. 1.

trennen. Dies geschieht vermittelst poröser Substanzen, welche die Eigenschaft haben, die Flüssigkeit leicht durch sich hindurch gehen zu lassen, ohne den festen Körpern zugleich den Durchgang zu gestatten. Das geeignetste Material, welches fast ausschließlich bei chemischen Operationen angewandt wird, ist ungeleimtes Papier. (Ueber die Benutzung leinener und anderer Zeuge zum Durchsehen vergl. Coliren Bd. II. S. 331.) In die passende Form gebracht, heißt ein solches Stück Papier Filter und bildet einen Theil des Filtrirapparates, welcher außerdem aus einem dem Filter zur Stütze dienenden Trichter und dem Filtrirgestell besteht, worauf der Trichter ruht (Taf. V., Fig. 14.). Die abfiltrirte Flüssigkeit nennt man Filtrat. Außer gewissen Regeln, welche man beim Filtriren zu beobachten hat, ist auch die Form des Trichters, sowie die Gestalt und Beschaffenheit des Filters zu berücksichtigen.

Am gewöhnlichsten sind die Trichter von Glas, theils ihrer Wohlfeilheit, theils der größeren Reinlichkeit wegen. Trichter von Porcellan sind in den chemischen Laboratorien fast gänzlich verschwunden; metallene Trichter, besonders die von Platin, finden höchstens zum Filtriren flusssäurehaltiger Flüssigkeiten Anwendung.

Beim Filter unterscheidet man zwei Formen, das glatte und gefaltete Filter. Ersteres erhält man aus einem kreisförmig geschnittenen Stück Papier, indem man es zweimal faltet, so dass es die Gestalt eines Viertel-Kreises hat. Beim nachherigen Oeffnen bildet es einen Konus, dessen Wände unter einem Winkel von 60° in der Spitze zusammenlaufen. Zur Aufnahme der glatten Filter bedient man sich daher am liebsten solcher Trichter, deren Bauch sich ebenfalls genau in einem Winkel von 60° öffnet. Diese Form des Filters muss vorzugsweise da gewählt werden, wo es darauf ankommt, den Niederschlag möglichst vollkommen durch Auswaschen von dem Filtrat zu befreien. Wenn es sich aber mehr darum handelt, rasch zu filtriren, so verdienen die gefalteten Filter bei weitem den Vorzug. Eine leichte Methode, ein solches Filter anzufertigen, ist von Mohr (Lehrbuch der pharmaceutischen Technik S. 217) beschrieben; Man macht in einem kreisförmigen Stück Papier zuerst die Falte aa' (Fig. 3.), legt dann a' auf a , wodurch die Falte b entsteht. Man schlägt wieder auf, und legt a auf b , wodurch d entsteht; ebenso legt man a' auf b , wodurch die Falte c entsteht. Nun legt man a' auf d , wodurch e entsteht, und a auf c , wodurch f entsteht. Legt man ferner a' auf c , so entsteht g , und ferner durch a auf d entsteht h .

Fig. 3.



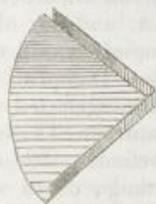
Alle diese Falten sind nach einer und derselben Seite, nämlich nach unten hervorspringend; keine derselben wird rückwärts gebogen, sondern die entgegengesetzt laufenden Falten werden zwischen diese vorhandenen hineingebogen.

Erst lege man a' auf c in die Falte g , und schlage nun a' rückwärts auf g , dann lege man $a'g$, die auf einander bleiben, auf e in die Falte c und schlage $a'g$ rückwärts auf die äußere Seite von c , zuletzt lege man $a'ge$ auf b in die Falte e und schlage rückwärts auf e . Ebenso fange man von der anderen Seite an; man lege a auf d und schlage

a zurück auf *b*, dann lege man *ah* auf *f* in die Falte *d* und schlage zurück auf *d*, ebenso *ahd* auf *b* in die Falte *f* und zurück auf *f*; dann *ahdf* auf *e* und zurück auf *b*. Nun liegen die beiden Hälften neben einander. Man knickt noch einmal *b* auf *e* rückwärts, reißt das Ganze aus einander, und knickt die beiden Halbfalten bei *a* und *a'*; die Falten werden nun möglichst gleichförmig geordnet, und das Ganze in den Trichter bis tief in den Hals hinein gelegt. Für diese gefalteten Filter eignen sich am besten etwas spitzere Trichter mit einem Winkel von circa 50°, bei denen die Flüssigkeit das Filter weniger stark gegen die Seitenwände desselben andrückt.

Um die Filter kreisrund und von gleicher Größe zu schneiden, bedient man sich der Schablonen. Diese bestehen gewöhnlich aus kreisrunden Scheiben von Pappe oder Blech, um deren Rand man das überstehende Papier abschneidet. Zweckmäßiger sind die von Mohr angegebenen Filterschablonen. Ein Stück Blech von der Form eines Viertelkreises (Fig. 4.), deren gerade Seiten mit einem 3^{mm} hohem aufgebogenem Rande versehen sind, dient zur Aufnahme

Fig. 4.



eines zweimal gefalteten Stück Papiers. Um dieses zu halten, legt man darauf ein flaches Stück Blech, ebenfalls von der Form eines Viertel-Kreises, welches jedoch um ein Weniges kürzer ist, als die Unterlage, und schneidet dann mit einer Scheere die hervorragenden Enden des Papiers darum ab.

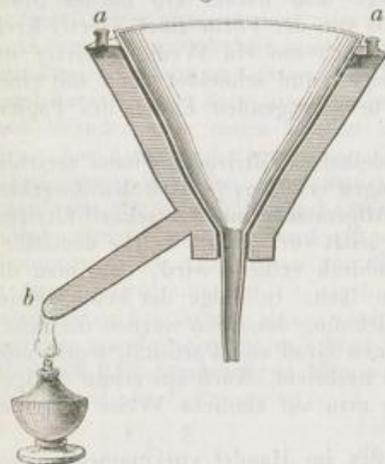
Ein untadelhaftes Filtrirpapier muss verschiedene Bedingungen erfüllen, je nach den Zwecken, wozu es benutzt werden soll. Im Allgemeinen muss es schnell filtriren, was einen gewissen Grad von Porosität voraussetzt, welche demselben gegenwärtig in vielen Fabriken dadurch ertheilt wird, dass man die nassen Bogen im Winter gefrieren lässt. In Folge der beim Gefrieren des Wassers eintretenden Ausdehnung desselben werden die Fasern gelockert und erhalten dadurch einen Grad von Porosität, worin alles andere Papier dem gefrorenen weit nachsteht. Auch aus schon fertigen langsam filtrirenden Papieren kann man auf ähnliche Weise ein gutes Papier herstellen.

Selbst die besseren Sorten des im Handel vorkommenden gewöhnlichen Filtrirpapiers hinterlassen beim Verbrennen eine nicht unbeträchtliche Menge Asche, die zum großen Theile von Substanzen herrührt, welche sich schon durch Behandlung mit Säure aus dem Papiere ausziehen lassen. Je mehr hieraus für quantitative Bestimmungen ein Nachtheil erwächst, um so mehr muss dem Analytiker daran liegen, ein an auflösliehen unorganischen Stoffen möglichst freies Papier zu erhalten. Man kann hierzu dadurch gelangen, dass man die scheibenförmig geschnittenen Stücke mit verdünnter Salpetersäure behandelt und darauf anhaltend mit destillirtem Wasser auswäscht; allein man wird diese mühsame und zeitraubende Operation nur dann vornehmen, wo man sich nicht im Besitz des vortrefflichen sogenannten schwedischen Filtrirpapiers setzen kann, einer Papiersorte, welche in Fahlun und Lessebo in Schweden mit einem Quellwasser, welches an Reinheit dem destillirten Wasser sehr nahe kommt, eigens für chemische Zwecke fabricirt wird. Dieses untadelhafte Papier hat nicht nur die Eigenschaft, dass es schnell filtrirt, weil es eben-

falls ausschließlich im Winter fabricirt wird, sondern zeichnet sich hauptsächlich auch dadurch aus, dass es an verdünnte Säuren nichts abgiebt und beim Verbrennen nur Spuren von Asche hinterlässt, Eigenschaften, wodurch es sich von dem fälschlich in den Handel gebrachten schwedischen Papiere unterscheidet. Nach einer von Plantamour angestellten Analyse beträgt die Aschenmenge eines in Lessebo verfertigten Filtrirpapiers nicht mehr als 0,2 Proc. vom Gewicht des trocknen Filters, und dieser Aschenrückstand besteht nach ihm aus 63,23 Proc. Kieselerde, 12,83 Proc. Kalkerde, 6,21 Proc. Talkerde, 2,94 Proc. Thonerde, 13,92 Proc. Eisenoxyd.

Nicht selten kommt es vor, dass man siedende Flüssigkeiten zu filtriren hat, aus denen schon geringe Abkühlung die Ausscheidung der aufgelösten Substanz bewirkt. Hierzu ist von Plantamour ein sehr zweckmäßiger Apparat vorgeschlagen, mittelst dessen die Flüssigkeiten während des Filtrirens auf jeder beliebigen Temperatur erhalten werden können. Derselbe besteht aus einem trichterförmigen Apparat von Blech, (wovon Fig. 5 einen Durchschnitt zeigt) mit doppelter Seitenwandung, die von allen Seiten geschlossen ist, und nur oben

Fig. 5.



geschlossen ist, und nur oben zwei zum Eingießen und zum Austreten des Dampfes bestimmte Oeffnungen *aa* besitzt. Am unteren Theile in der Mitte befindet sich eine runde Oeffnung, durch welche der Hals des in Vorrichtung eingesetzten Trichters mündet. Je nachdem man eine mehr oder weniger hohe Temperatur erzielen will, wird der hohle Blechapparat mit Wasser oder Oel gefüllt, und dieses von dem damit communicirenden Ausläufer *b* aus durch eine Spirituslampe erhitzt. Durch ein in die Oeffnung *a* gesenktes Thermometer kann die Temperatur genau beobachtet werden.

Um die Abkühlung von oben oder Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden, reicht es hin, den Trichter mit einer Glasplatte zu bedecken. Sehr bequem ist ein solcher Apparat zum Ausschmelzen und Filtriren von Fetten und fetten Oelen. Ricinusöl z. B. läuft durch das so erwärmte Filter in einem zusammenhängenden Strahle.

Beim Filtriren sind gewisse Regeln zu beachten, deren Vernachlässigung vielerlei Nachtheile veranlassen. Vor Allem muss das Filter, ehe man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage eingießt, mit Wasser gleichförmig angefeuchtet werden, weil das trockene Filter, von vorn herein mit der trüben Flüssigkeit in Berührung, die kleinen Partikel der Niederschläge rasch in seine Poren aufsaugt und sich damit verstopft, so dass die Filtration später nur sehr langsam fortschreitet. Im Allgemeinen ist es rathsam, die zu filtrirenden Niederschläge, vor Allen

die körnigen, sich so viel als möglich erst zu Boden setzen und die mehr oder weniger klare Flüssigkeit zuerst durchlaufen zu lassen.

Um einen Verlust der zu filtrirenden Flüssigkeiten zu vermeiden, ist es besonders bei quantitativen Bestimmungen nothwendig, den äußeren Rand des Gefäßes, aus welchem ausgegossen wird, mit einer dünnen Schicht Talg zu bestreichen und die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen zu lassen, den man in einem spitzen Winkel an den Rand desselben anlegt. Beim Eingießen in das Filter ist ferner zu beachten, dass der Strahl nicht gerade in die Spitze desselben fällt, sondern die Seitenwand trifft, da im ersteren Falle fast regelmässig die ersten Tropfen wieder heraussprützen und verloren gehen. Endlich muss man aus gleichem Grunde auch darauf Acht haben, dass das Filtrat aus dem Trichterhalse an der Seitenwand des zu seiner Aufnahme bestimmten Gefäßes hinunterläuft und nicht mitten in die sich darin ansammelnde Flüssigkeit von oben herabtropft. Hinsichtlich der Vortheile, welche man sich für's Filtriren zuweilen schon durch die Art der Fällung bereiten kann, vergl. den Art. Fällung. Ueber Auswaschen der Niederschläge s. Auslaugen, Bd. I. S. 644.

Außer den angeführten giebt es noch eine unzählige Menge anderer Filtrirapparate, die in der Technik die mannigfaltigste Anwendung finden. Dahin gehören unter Anderen die Filtration des aus Steinkohlen bereiteten Leuchtgases durch Kohle, um darin Naphtalin und andere feste Kohlenwasserstoffe zu condensiren, welche so häufig die Gasleuchtungsrohren verstopfen, ferner die bekannte Filtration der Zuckerlösungen und endlich die mannigfaltigen Methoden, um trübes Flusswasser zu klären und trinkbar zu machen, welche fast sämmtlich darin übereinstimmen, dass das Wasser durch abwechselnde Lagen von Holzkohle, gröberen und feineren Sand u. s. w. langsam hindurchfiltrirt¹⁾, ein ähnlicher Vorgang als der, dem das Quell- und Brunnenwasser seine Reinheit verdankt.

Mr.

Filtrirpapier s. Filtriren.

Fingerhutbitter s. Digitalin Bd. II. S. 603.

Firnisse (*Vernis, Varnish*). Mit dem Worte Firniss bezeichnet man im allgemeinsten Sinne eine Flüssigkeit, welche nach ihrer Ausbreitung in dünnen Lagen auf der Oberfläche trockener Körper bald trocknet und eine glänzende, harte, durchsichtige Bedeckung derselben liefert, die von Wasser nicht aufgelöst wird. Im engeren Sinne versteht man darunter Leinöl, welches so zubereitet ist, dass es entweder für sich allein, oder mit harzigen Körpern gemischt, zum glänzenden durchsichtigen Ueberzug, oder als Malerfirniss, mit mancherlei Farbstoffen angerührt, zum Auftragen dauerhafter gefärbter Bedeckungen für die verschiedenartigsten Gegenstände dienen kann. Lackfirnisse dagegen heißen die Lösungen von Harzen in anderen Flüssigkeiten, als den trocknenden Oelen, welche zum Anfertigen ähnlicher Ueberzüge benutzt werden. Fette oder Oel-Lackfirnisse nennt man aber Lösungen von Harzen in Leinöl oder Leinölfirniss, denen jedoch meistens Terpenthinöl zur Verdünnung zugesetzt wird.

Die Chinesen sollen die Kunst des Lackirens zuerst gekannt haben,

¹⁾ Knapp, chemische Technologie, Bd. II. S. 29 ff.

aber nach Plinius soll auch Apelles schon seine Gemälde mit einem Firniß (*Atramentum*) überzogen haben, der die Lebhaftigkeit der Farben glänzender hervortreten liefs und sie vor jedem nachtheiligen Einflusse des Staubes u. s. w. bewahrte.

Die Chinesen sollen den harzigen Saft mehrerer Baumarten, namentlich der *Aylanthus glandulosa* aus der Familie der Terebinthinaceen, die sie durch Einschnitte bis auf den Splint verwunden, zu verschiedenen Jahreszeiten einsammeln, durch Leinwand gießen und wohlverschlossen aufbewahren. Dieses weiche Harz, welches schwarz ist, wird bei dem Gebrauch in ätherischem Oele gelöst. Sie sollen auch andere ähnliche, weniggefärbte, dickflüssige Harze besitzen und z. B. zum Überziehen der Vergoldungen u. s. w. benutzen. Versuche mit den aus China gebrachten Harzen sowohl, wie mit Harz, welches aus demselben aber in Frankreich gezogenen Baume gewonnen war, haben keine befriedigende Resultate geliefert.

Wir sehen uns gezwungen, unsere Firnisse meistens auf umständlicherem Wege zu bereiten. Das wichtigste Material für unsere besten und dauerhaftesten Firnisse ist das Leinöl, was nur für einzelne besondere Zwecke mitunter durch Mohn- oder Nussöl ersetzt wird. Alles, was von ersterem zu sagen ist, gilt auch für die letzteren.

Das gewöhnliche Leinöl besitzt zwar die Eigenschaft ebenso, wie alle sogenannten trocknenden Oele, an der Luft zu einer zähen, festen, durchsichtigen Masse einzutrocknen, aber es findet dies nur sehr langsam und auch nach langer Zeit, in jeder Beziehung nur unvollständig Statt. Weit vollkommner treten diese Eigenschaften hervor, wenn die trocknenden Oele, namentlich das Leinöl, welches hierin am ausgezeichnetsten und zugleich am billigsten ist, längere Zeit einer erhöhten Temperatur und dem Einflusse der Luft ausgesetzt oder gar mit etwas Bleiglätte erhitzt wird.

Kommt es nur darauf an, einen zähen Firniß zu bereiten, so darf das Leinöl nur rasch erhitzt und bis zu der gewünschten Consistenz auf seiner Siedetemperatur erhalten werden. Vor allen Dingen ist darauf zu sehen, dass das Leinöl, welches man verwendet, möglichst alt, d. i. durch Ablagern soviel als thunlich von allen eiweißartigen, schleimigen Theilen frei sey. Kann man sich kein solches Oel verschaffen, so ist ein erprobtes Hilfsmittel, dasselbe mit seinem gleichen Gewichte heißen Wassers tüchtig durchzuschlagen. Nach einer Stunde schwimmt das Oel oben auf, man nimmt es klar davon ab und schüttelt oder schlägt es nochmals mit seinem halben Gewichte einer ziemlich concentrirten Lösung von Kochsalz. Diese scheidet sich schneller und vollständiger als Wasser von dem Oele ab und nimmt die schleimigen Theile dadurch heraus. Wird hierfür nicht gesorgt, so verkohlen sich diese Theile bei dem Firnißsieden und bringen nicht allein eine sehr dunkle Färbung des Firnisses hervor, sondern bleiben als harte kohlige Krümchen darin suspendirt, was bei dickem Firniß, der nicht filtrirt werden kann, natürlich als großer Uebelstand betrachtet werden muss. Ferner ist darauf zu achten, dass die von dem Oele nicht bedeckten Ränder des Gefäßes nicht zu heiß werden, weil dadurch zuerst ebenfalls starke Färbung des Firnisses, später aber Verkohlung erfolgt und außerdem das Entzünden des Firnisses fast immer nur hierdurch veranlasst wird. Mag man eines noch so zähen Firnisses bedürfen, die Entzündung sollte stets sorgfältig wegen der dabei unvermeidlichen

Einmischung harter geschmolzner Kohle vermieden werden. Kocht man das Oel in Thongefässen, so erhält man leicht weniggefärbte Firnisse. In ganz flachen Porzellanschalen kann man auf einer kleinen Spirituslampe Firnisse mit ganz heller Farbe von jeder beliebigen Zähigkeit kochen, je nach der Zeit, die man sie bei einer den Kochpunkt nicht ganz erreichenden Temperatur erhält. Hier ist jede zu starke Erhitzung der nicht bedeckten Gefässwände ausgeschlossen. In kupfernen Kesseln pflegt man den Firniss im Großen zu kochen; schon durch das Kupfer tritt eine einigermaßen dunklere Färbung ein; von dem nachtheiligsten Einfluss aber ist es, dass man ganz allgemein die Erhitzung nicht bloß von dem Boden ausgehen, sondern selbst bei eingemauerten Kesseln das Feuer dieselben umspülen lässt. Kommt es darauf an, farblosen Firniss zu erzeugen, so wird man daher in Thongefässen, deren Boden allein erhitzt wird, kochen müssen, und zwar bei einer nur sehr langsam gesteigerten, jedoch nie das Kochen erreichenden Temperatur; soll der Firniss sehr zähe werden, so muss er sehr lange auf diese Weise gekocht werden. Handelt es sich aber nur um zähen Firniss und ist die Farbe gleichgültig, so erhitzt man das Oel in einen kupfernen Kessel rasch, jedoch nur am Boden bis zum Kochpunkt. Hierbei tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Oel stark zu steigen beginnt, und man hat oft nicht mehr Zeit genug, um durch Mäßigung oder Entfernung des Feuers, oder durch Ausschöpfen das Ueberfließen zu verhindern. Am besten ist es deshalb, ein offnes leicht handhabbares Gefäß mit kaltem, schon fertigem Firniss in Bereitschaft zu halten und diesen zur Abkühlung zuzugießen, alle Gefahr wird hierdurch beseitigt und der Fortgang der Operation nicht gestört. Ungekochtes Leinöl darf aber nicht genommen werden, weil dies durch seinen Gehalt an Feuchtigkeit und schleimigen Theilen das Uebersteigen noch vermehren, und die Beendigung der Firnissbereitung aufs Neue verzögern würde. Eine sehr lobenswerthe Praxis ist es, den mit dem Kochen beschäftigten Arbeiter, sobald das Oel heiß geworden, fortwährend mit einer großen, fein durchlöchernten Kelle Oel ausschöpfen und von so hoch als möglich wieder in den Kessel ausfließen zu lassen.

Der Firniss für die Buchdrucker- und Kupferdruckerschwärze muss vorzugsweise sehr dick, zähe und schnell trocknend seyn. Es können für diese Zwecke die genannten Eigenschaften durch Zusätze von Bleioxyd u. dgl. beim Kochen nicht gesteigert werden, weil der Firniss sonst zu klebrig wird, nicht von dem Metall loslässt und die Typen verschmiert. Man hat früher vielerlei besondere Verfahren, zum Theil höchst gefährliche, oft ganz zweckwidrige befolgt, um diese Präparate anzufertigen. So pflegte man ihn in mit dichtschiessenden Deckeln oder Helmen versehenen Blasen zu sieden. Der Nachtheile waren dabei sehr viele, der Vortheile fast gar keine. Da es hier auf die Farbe gewöhnlich gar nicht ankommt, so darf man das Oel unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln nur längere Zeit bei stark erhöhter Temperatur behandeln, um möglichst starken Firniss zu erhalten. Selbst für Kupferdruckfarbe ist das Anzünden des Firnisses nicht allein überflüssig, sondern auch schädlich, wieweil die Arbeit schneller vollendet wird. Da hier eine hohe Temperatur erforderlich ist und meist sehr große Mengen auf einmal angefertigt werden, so ist es doppelt anzurathen, das Sieden in einem abgesonderten Schuppen vorzunehmen, damit, wenn trotz guter Einmauerung des am zweckmäßigsten nicht zu

tiefen, sondern mehr flachen Kessels dennoch Entzündung eintreten sollte, keine Feuersgefahr entstehe. Unter Dach muss gesotten werden, denn wenn Regen in den siedenden Firniss fällt, so kann eine so heftige Dampfwickelung entstehen, dass das meiste Oel überkocht. Es ist jederzeit gut, beim Firnisskochen einen Deckel zur Hand zu haben, entweder von Metall und sehr genau schliessend, oder auch nur von Holz und mit einem dicken Wulst von Packleinwand, die man feucht erhält, in der Weise ringförmig an seiner Unterseite beschlagen, dass derselbe leicht vollkommen dicht auf die Ränder des Kessels aufgedrückt werden kann, damit das durch Zufall entzündete Oel hierdurch augenblicklich gelöscht werden könne.

Ein auf die angegebene Weise bereiteter Firniss entspricht allen Anforderungen in Betreff der Haltbarkeit, er übertrifft darin sogar bedeutend alle mit anderen Zusätzen gekochte trocknende Oele, aber er trocknet nicht so schnell, als wenn dieselben mit Bleiglätte oder Mennige gekocht werden. Die Vorschriften in Betreff der beim Firnisskochen zu machenden Zusätze sind unzählige, zum Theil ändern sie sich nach dem erforderlichen schnelleren oder langsameren Trocknen, z. Th. sind sie von ganz anderen Rücksichten eingegeben, z. Th. sind sie völlig nutzlos. Die Bleiverbindungen sind von dem größten Einfluss auf das Trocknen der Oele, aber sie dürfen nicht in zu grosser Menge angewandt werden, weil sonst der Firniss gallertartig wird. Es bildet sich Bleipflaster, was sich in dem Oele auflöst, das Trocknen zwar nicht hindert, bei zu grosser Menge aber den Firniss nicht hinlänglich zähe nach dem Trocknen lässt. Firniss, der zu viel Blei enthält, ist dem Einfluss der Sonne und der Luft ausgesetzt, nicht haltbar. Von Bleiglätte und Mennige sollte man nie mehr als 3 Loth, von Bleiweiss nicht über 4 Loth auf das Pfund Oel anwenden. Letzteres wirkt am langsamsten und schwächsten. Ganz zu verwerfen ist die Methode, einen Theil des Leinöles mit viel Bleioxyd stark zu kochen, so dass die fetten Säuren beinahe ganz mit Bleioxyd gesättigt werden, und diese Masse mit einem nur wenig gekochten oder gar ungekochten Leinöle zu vermischen. Es liefert dies Verfahren einen schlechten, unhaltbaren, nur an der Oberfläche leicht trocknenden Firniss.

Der chemische Process des Firnissiedens ist nicht hinlänglich aufgeklärt. Die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wird durch Erhöhung der Temperatur sehr gesteigert. Nach Versuchen von Saussure nehmen die trocknenden Oele, bei gewöhnlicher Temperatur anfangs langsam Sauerstoff auf, erlangen aber in einem gewissen Stadium der Oxydation plötzlich eine viel grössere Anziehungskraft für den Sauerstoff. Bis zu diesem Grade der Oxydation oder nur in einen Zustand, in dem sich das Oel aus unbekanntem Gründen ebenso verhält, sucht man dasselbe durch Erhitzen an der Luft zu bringen, wird es alsdann in dünnen Lagen der Luft dargeboten, so sättigt es sich sehr rasch vollständig mit Sauerstoff und verwandelt sich in die zähe feste Firnissdecke. Ist dagegen die Oxydation erst im Beginne oder das Oel nur kurze Zeit und schwach erhitzt worden, so dauert es lange, bis das Oel bei gewöhnlicher Temperatur sich so weit mit dem Sauerstoff sättigt, dass die langsame Sauerstoffaufnahme in eine rasche Oxydation übergeht. Man könnte also den Firniss als Oel bezeichnen, was durch Sauerstoffaufnahme oder hohe Temperatur bereits so verwandelt ist, dass es, der Luft dargeboten, sogleich in die rascheste Oxydation versetzt wird, sich verharzt, wie man zu sagen pflegt.

Es ist bekannt, dass sehr lange an der Luft gestandenes Leinöl so leicht wie dünner aus frischem Oele gesottener Firniss trocknet. Saussure liefs frisches Nussöl 8 Monate in Berührung mit Sauerstoff, es nahm nur sein dreifaches Volumen davon auf, in den auf die 8 Monate folgenden 10 Tagen aber sein 60faches. Rührten die trocknenden Eigenschaften dieser Oelarten daher, dass die Schleimtheile, welche in den frischen Oelen enthalten sind, allmähig sich veränderten und ihren Zustand der Umsetzung auf die Oelsäure übertrügen¹⁾, so müsste das Sieden, was jene Stoffe unbestreitbar zerstört, offenbar die trocknenden Eigenschaften nicht vermehren, sondern vermindern, und man müsste durch fleissiges Schütteln mit Wasser, oder durch Reinigen mit Schwefelsäure sehr schlecht trocknende Oele erhalten, am allerwenigsten aber könnte sich trocknende Oelsäure verdicken, was Alles der Erfahrung widerspricht.

Andere glauben, das Firnissieden habe den Zweck, das Oel ganz von Wasser zu befreien und die schleimigen Theile zu zerstören. Dies ist ebenfalls nicht ausreichend, sonst müssten andere Reinigungsmethoden des Oeles, wo Sauerstoffaufnahme desselben nicht stattfinden kann, ebenso gut Firniss liefern, wie das Sieden, was ebenfalls nicht der Fall ist. Die Vortrefflichkeit der Methode, das Oel während des Siedens stets auszuschöpfen und durch die Luft in den Kessel zurückfallen zu lassen, gründet sich namentlich auf das Verhalten der Oele im heissen Zustande gegen die Luft, und Jeder, der es einmal mit gehöriger Umsicht versucht hat, wird das Resultat dieses Verfahrens loben. Man bedarf wegen der fortwährenden Abkühlung eines etwas stärkeren Feuers, man erhält helleren Firniss.

Was nun die Einwirkung des Bleioxydes betrifft, so halte ich dafür, dass es nur dazu dienen soll, mit der in den trocknenden Oelen enthaltenen Margarinsäure ein Pflaster, eine trockene harzige Materie zu bilden, die Fettigkeit des Margarins zu vernichten. Wird mehr Bleioxyd angewandt, so entsteht viel ölsaures Bleioxyd, was sich in dem Oel gallertartig auflöst und als Pflaster beim Trocknen einen trüben, schmierigen, wenig zähen und fest werdenden Firnissüberzug bildet.

Zinkvitriol wird häufig als ein Trockenmittel beim Sieden des Firnisses zugesetzt, jedoch stets mit Bleiglätte zugleich; es ist sehr fraglich, ob es in der That von dem beabsichtigten Nutzen ist. Im Gegentheil wäre es wohl möglich, dass man nur diejenigen Firnisse dadurch verbessert, denen zu viel Bleioxyd zugesetzt ist. Die Schwefelsäure des Zinkvitriols fällt das überschüssige Bleioxyd als ganz unwirksames schwefelsaures Salz und verhindert so die Einmischung von zu viel Bleipflaster; das entstehende Zinkpflaster ist so hart, dass es sich wie ein pulverförmiger Stoff in dem Oele verhält und nicht eine gallertartige Lösung liefert.

Vielleicht verhält es sich mit der Bedeutung des sehr grossen Zusatzes von Umbra, den Viele beim Sieden dunklen Firnisses vorschreiben, noch weniger rationell. Jedenfalls sind diese Ingredienzien nicht nöthig zur Bereitung eines allen Anforderungen entsprechenden Firnisses, letzteres namentlich in so grosser Menge angewandt, wie häufig angerathen, giebt einen sehr starken Bodensatz, durch den viel Firniss verloren geht. Zusätze, wie gebrannte Knochen, häufig Beinweiss ge-

¹⁾ Siehe Geiger's Handbuch der Pharmacie; neue Bearbeitung: trocknende Oele.

nannt, weißes Fischbein u. dergl., sind jedenfalls nutzlos und durch den Verlust, den sie erzeugen, nur nachtheilig. Zweckmäßig ist es, die Bleiglätte und die übrigen Zusätze erst, nachdem das Oel stark erhitzt ist, zuzusetzen, weil es sonst kaum zu vermeiden ist, dass sie sich an dem Boden sammeln, wodurch das in ihnen eingeschlossene Oel zu stark erhitzt und mindestens ein Dunkelfärben des Firnisses bewirkt wird. Aber man muss dabei die Vorsicht nie aufser Acht lassen, die Ingredienzien unmittelbar vorher auf einer warmen Platte stark zu trocknen und nur ganz allmählig zuzusetzen, weil die in ihnen stets enthaltene Feuchtigkeit ein starkes Schäumen des Oeles bewirkt und leicht ein Ueberfließen veranlassen kann.

Es wird häufig angerathen, Zwiebeln, Mohrrüben, Brotstücke mit dem Oele zu sieden, angeblich sollen sie die schleimigen Theile anziehen und in sich aufnehmen; dies ist nicht der Fall. Man soll gewöhnlich den Firniss so lange sieden, bis diese Substanzen braun werden, und hierin liegt der einzige Nutzen, den diese Körper haben können, sie zeigen nämlich durch ihr Braunwerden an, dass das Oel bereits seiner Siedetemperatur nahe ist. Für ganz schwache, dünnflüssige Firnisse reicht diese Erhitzung unter gewöhnlichen Umständen aus, da bei den meist sehr schlecht eingerichteten Feuerungen und bei der Gewohnheit, nicht zu rasch anzufeuern, das Oel bereits lange Zeit erwärmt, dem Einfluss der Luft ausgesetzt war. Bringt man aber möglichst rasch, wodurch viel Zeit erspart wird, das Oel zu seinem Siedepunkt, so ist die Zwiebel viel früher braun, als das Oel in der Hitze genügend Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, überhaupt die erforderlichen Veränderungen erleiden konnte, wofür es keineswegs gleichgültig ist, wie lange Zeit das Erhitzen dauert, und wobei eine niedrigere Temperatur bei längerer Dauer eine höhere aber kurz wirkende vollständig ersetzen kann. Deshalb schreiben auch Viele namentlich bei Anwendung der Brotrinden vor, 5 — 6 Brotrinden nach einander einzutauchen und jedesmal ihr Braun- und Brüchigwerden abzuwarten. Ist die Menge des Firnisses unbedeutend, so verhindert ein großes Stück Brot, durch die Verdampfung seiner Feuchtigkeit, das Ueberhitzen des Oeles, aber wer einige Uebung im Firnisssieden hat, erkennt diesen Punkt noch viel leichter an dem zu starken Sieden und dem dicken schweren weißen Rauche, der sich nie entwickeln soll und nur einen unnützen Oelverlust herbeiführt. Man hat angerathen, wenn das Oel bis zu seinem Siedepunkt erhitzt sey, von Zeit zu Zeit mit einer großen Bürste Wasser auf die Oberfläche zu sprützen; es ist dies ein nur mit großer Vorsicht auszuführendes Verfahren. Ich habe nicht ermitteln können, ob es in der That den so sehr gerühmten Erfolg hat, im Kleinen, wo jedoch die Oeloberfläche ohnedies stets sehr groß im Verhältniss zur Masse zu seyn pflegt, habe ich keinen Vortheil bemerken können. Etwas zu viel Wasser, was in dem Oel niedersinken würde, kann ein explosionsartiges Herumwerfen des ganzen Oeles veranlassen.

Anfangs schäumt alles Oel einen leichten gelben Schaum auf, dann pflegt gutes Oel eine kurze Zeit ruhig zu fließen und wenn man helle Firnisse erhalten will, so muss dies sich nicht ändern. Bei starkem Erhitzen erscheint bald darauf dicker, dunklerer Schaum; es ist zweckmäßig, diesen so gut als möglich mit einer Schaumkelle abzuheben, zuletzt bildet es zwar zähe, aber nicht consistente Blasen am Gefäßrande,

die selbst durch eine feine Schaumkelle zurückfließen; diese sind nicht schädlich und brauchen nicht abgenommen werden, aber die Erhitzung darf dann ja nicht mehr gesteigert werden.

Die Stärke des Firnisses probirt man, indem man einige Tropfen auf eine kalte Glasplatte fallen und vollständig erkalten lässt. Man darf aber nach dem Aussehen nicht die Farbe des Firnisses beurtheilen, denn er erscheint auf diese Weise fast immer hell genug, sondern muss die Glasplatte auf ein weißes Papier legen. Für sehr helle Firnisse pflegt man, nachdem sie bei langsamem Ansteigen und nicht bis zum völligen Sieden reichender Temperatur zur genügenden Zähigkeit gebracht worden sind, folgendes Bleichverfahren anzuwenden. In drei Zoll hohe, hinreichend lange und breite Blech- oder besser Bleikasten, deren dichtschliessender Deckel von einer weißen Glasplatte gebildet wird, bringt man einen halben Zoll hoch Wasser, gießt darauf 1 — 1½ Zoll hoch Firniss und setzt dieselben einen Sommer über den Sonnenstrahlen so viel als möglich aus. Für rothe, namentlich aber für blaue Farben, welche mit einem Leinölfirniss gemengt werden sollen, kann man den Firniss gar nicht weiß genug erhalten; man wählt dazu deshalb bisweilen Mohnöl. In Flaschen, namentlich wenn sie nicht von weißem Glase sind, bleicht die Sonne den Firniss sehr wenig. Durch ganz ruhiges Stehen in der Sonne oder auch nur an mäßig warmen Orten verbessert sich jeder Firniss wesentlich, indem sich die kleinsten darin suspendirten Unreinigkeiten allmählig zu Boden senken.

Liebig hat ein vortreffliches, bereits praktisch mit dem allernützlichsten Erfolge vielfach erprobtes Verfahren, um möglichst hellen Firniss zu erhalten, angegeben. Es findet solcher Firniss nur wegen seiner geringen Consistenz und Zähigkeit und etwas langsameren Trocknens eine Beschränkung in seiner Anwendbarkeit, er trocknet aber dessenungeachtet vollständig und ist sehr wenig gefärbt.

Auf jedes Pfund Leinöl wird ein Loth feingeriebene Bleiglätte zugesetzt und gut damit gemengt, alsdann 3 Loth Bleiessig hinzugefügt und während einer Woche täglich öfters gut umgeschüttelt. Bei ruhigem Stehen scheidet sich die wässerige Lösung von Bleizucker, in der eine Menge weißen Schlammes suspendirt ist, unten ab, und obenauf schwimmt der weingelbe Firniss. Ist er weißlich getrübt, so darf man ihn nur durch Baumwolle, die man in die Spitze eines Trichters lose eindrückt, gießen, um ihn vollkommen hell zu erhalten. Bringt man den Firniss mit dem Bodensatz in die oben beschriebenen Bleikasten, so bleicht er im Sommer schon in 4 Wochen so sehr, dass er fast farblos genannt werden kann. Er enthält 3 — 5 Proc. Bleioxyd in Lösung und trocknet bei mäßiger Wärme in 24 Stunden vollkommen. Sollte es wünschenswerth erscheinen, so kann man durch Schütteln mit sehr verdünnter Schwefelsäure alles Bleioxyd entfernen. Er scheint jedoch alsdann etwas weniger rasch trocknende Firnisdecken zu bilden. — Die wässerige Lösung von Bleizucker, von der man den Firniss abgenommen hat, wird durch Filtriren von den darin schwimmenden festen Theilen befreit, durch Schütteln mit Bleioxyd wieder in Bleiessig verwandelt und so immer wieder zu demselben Zwecke verwandt.

Um auf Papiertapeten und dergleichen Tuchscheererwolle oder Gold zu befestigen, bedarf man einer Art Firniss, die von Vielen für mit Bleiweiß angeriebenen Leinölfirniss gehalten wird. Es ist dies aber eigentlich Leinöbleipflaster und muss auf folgende Weise berei-

tet werden, indem nur mit Bleiglätte, oder Bleiweifs gekochtes Bleipflaster, wenn es mit Terpenthinöl verdünnt wird, stets durch das dünne Papier hindurchschlägt. Leinöl wird durch gelindes Erhitzen zu einem dünnen Firniss eingekocht, dann mit Kali- oder Natronlauge zu einer vollständigen Seife gekocht, was schwierig von Statten geht. Der mit viel Wasser verdünnte Seifenleim wird mit Bleiessig vollständig gefällt und die klebrige Masse in hinreichendem Terpenthinöl gelöst, um sich gut zum Druck zu eignen.

Die grösste Verwendung finden die mit Glätte gekochten Leinölfirnisse, um mit pulverigen Farbstoffgemischt, als Malerfarben zu dienen, oder mit verschiedenen Harzen die sogenannten fetten Lackfirnisse zu bilden. Glänzender jedoch werden die Firnissüberzüge, wenn nur gekochtes Leinöl zur Lösung der Harze verwandt wird, aber sie trocknen langsamer.

Von allen Firnissarten sind die fetten oder Oellackfirnisse am schwersten zu bereiten, Vorsicht und Geschicklichkeit werden dabei gleich in Anspruch genommen. Bernstein oder Copal, in Leinöl gelöst und mit Terpenthinöl verdünnt, sind die gewöhnlichsten Producte dieser Art. Zusätze, wie dicker Terpenthin oder gar Colophonium, können keine Billigung finden; sobald dieselben einigermaßen beträchtlich sind, veranlassen sie sehr leicht ein Reißen und Springen der lackirten Oberflächen. In England pflegt man Animeharz, in Leinöl gelöst, den Bernstein- und Copalöllackfirnissen zuzusetzen, wodurch ihre Härte etwas gemildert wird und dieselben eine noch schönere Politur annehmen, jedoch auf Kosten der Haltbarkeit. Es soll dies nicht wie Terpenthin, das Reißen veranlassen. Ich glaube aber, dass ein starker Leinölfirniss der beste Zusatz ist und bleibt. Bei der Verfertigung dieser Firnisse verfährt man, wenn auf möglichste Helligkeit nicht Rücksicht genommen werden muss, auf folgende Weise: Man schmilzt in einem Kessel, der bis zu zwei Drittheilen angefüllt, die ganze fertige Firnissmasse fassen kann, den Bernstein, oder leichter noch Bernsteincolophon oder den Copal. Das Feuer darf nur den untersten Theil des Bodens erhitzen und es muss lebhaft gerührt werden, damit einzelne Theile des Harzes nicht überhitzt werden. Viele pflegen irdene glasierte Töpfe zu dieser Operation anzuwenden. Es ist dies nicht allein gefährlich, sondern für Jeden, der öfters und etwas grössere Mengen Oellackfirniss anfertigt, auch kostspielig, weil die Töpfe nur einmal zu gebrauchen sind. Hohe, oben verengte kupferne Blasen, die am gewöhnlichsten verwandt werden, sind ebenfalls wenig zweckmässig; es lässt sich schlecht darin rühren; am bequemsten sind halbkugelförmige Kessel. Man richtet das Loch, in welches der Kessel gesetzt werden soll, so ein, dass er bis zu $\frac{1}{3}$ seiner Höhe in dasselbe hineingeht und verkleinert es noch während der Schmelzung des Harzes durch einen Ring von Eisenguss, so dass der Kessel nur wenig in den Herd hereinreicht und das Feuer nur den alleruntersten Theil des Bodens unmittelbar heizen kann. Holzkohlenfeuerung ist am besten, weil Holzfeuer zu ungleich und rasch heizt. Der Bernstein, noch mehr aber der Copal, entwickeln viel Dampf beim Erhitzen und blähen sich stark auf, man muss durch Umrühren eine fortwährende Berührung der erhitzten Kesseltheile mit der zu schmelzenden Masse zu erzielen suchen. Es bedarf einer ziemlich hohen Temperatur, bis die Harze vollständig geschmolzen sind und man muss dieselbe so hoch steigern, als es angeht,

ohne dadurch die Harze zu braun werden oder gar anbrennen zu lassen. Der Bernstein darf nicht stark schäumen, der Copal ist ohnedies nicht wohl zu hinreichendem Schmelzen und dünnem Fluss zu bringen. Um die Harze unter möglichst wenig Ueberhitzung zu schmelzen, hat man kupferne Trichter, in welche man einen Sack von Drahtgeflecht, mit den Harzen angefüllt, so aufhängt, dass er nirgends die Wandungen berührt. Auf den Trichter wird ein dichtschliessender Deckel gekittet, und der ganze Apparat so in ein Kohlenbecken mit hohen Füßen gestellt, dass die Trichterröhre durch den Rost gesteckt wird und den schmelzenden Copal in ein darunter gestelltes Gefäß fließen lässt. Während die Harze schmelzen, erhitzt man in einem anderen Kessel bereits ohne Bleioxyd zu einem guten Firniss gekochtes Leinöl, gießt hiervon, wenn es siedet, langsam unter beständigem Umrühren allmählig die beabsichtigte Menge zu dem möglichst stark erhitzten Harze, und senkt den Kessel tiefer in den Ofen. Beide Ingredienzien müssen möglichst heifs seyn, namentlich der Copal, den man unmittelbar vor dem Zusammenbringen so warm werden lässt, dass er stark steigt. Ist die Temperatur beider nicht hoch genug, namentlich aber das Oel zu kalt, und wird nicht fleissig gerührt, so zieht sich aller Copal leicht zu einem Klumpen zusammen, der fast gar nicht mehr zu verwerthen ist, da er nicht mehr geschmolzen werden kann, ohne fast schwarz zu werden. Man lässt das Gemische etwa zehn Minuten sieden, bis es ganz klar wird, was man leicht an einem auf Glas geworfenen Tropfen sehen kann und versucht, ob der erkaltete Firniss hinreichend zähe geworden, sonst fährt man noch einige Zeit mit dem Erhitzen fort. Man hebt alsdann den Kessel vom Feuer, lässt ihn eine kurze Weile abkühlen, bis zu 140° ungefähr, und setzt nun langsam vorher stark erhitztes Terpenthinöl, so viel als nöthig, zu. Ist der Firniss zu heifs, so kann leicht ein Uebersteigen durch die plötzliche Verflüchtigung des Terpenthinöls entstehen, gießt man aber einen recht dünnen Strahl unter schnellem Umrühren zu, so nimmt man dies bei einiger Aufmerksamkeit zeitig genug wahr, um nicht zu viel Terpenthinöl zuzusetzen, ehe hinlängliche Abkühlung erfolgt ist. Sehr vortheilhaft für die Klarheit des Firnisses ist es aber, wenn die Mischung möglichst warm erfolgt, und man scheut deshalb nicht den Verlust durch Verdampfen eines Theiles des Terpenthinöls, eine Vorsicht, die jedoch von manchen Verfertigern zu sehr übertrieben wird, wodurch nutzlos oft die ganze Hälfte des Terpenthinöls verdampft. Nachdem der Firniss sich einigermaßen gesetzt und abgekühlt hat, wird er durchgeseiht und in passenden Gefäßen an mäßig warmen Orten aufbewahrt. Er soll, bevor er 6 Monate gestanden hat, eigentlich nicht verwandt werden. Um seine Güte schneller zu erlangen, soll es vortheilhaft seyn, ihn von Zeit zu Zeit, jedoch ohne ihn umzurühren oder zu schütteln, etwas erwärmen und wieder erkalten zu lassen. Mit bleioxydhaltigem Leinölfirniss gekochte Oellackfirnisse trocknen schneller, haben aber keinen so schönen Glanz.

10 Pfund Copal oder Bernstein, 20—30 Pfund Leinöl, 25—30 Pfund Terpenthinöl sind mittlere Verhältnisse von den vielen Vorschriften, die für die Oellackfirnisse gegeben werden. Für schnell trocknende Copalfirnisse nimmt man oft weit weniger Leinöl, oft kaum das gleiche Gewicht des Harzes an Oel und desto mehr Terpenthinöl; der Bernstein bedarf zu seiner genügenden Verbindung mehr Leinöl als der

Copal. Uebrigens variiren die relativen Mengen sehr, je nach dem Zwecke der Verwendung und der Art des Auftragens des Firnisses.

Um hellere Oellackfirnisse zu erhalten, verfährt man wohl auch folgendermaßen: Ausgesucht heller und reiner Bernstein oder Copal werden bei möglichst gelindem Feuer geschmolzen; alle Vorsicht ist hierbei darauf zu verwenden, dass die Harze sich nicht bräunen. Am leichtesten soll es zu vermeiden seyn, wenn man, nachdem der erste Theil geschmolzen, mit einem hölzernen Spatel in den Kessel fährt und langsam herauszieht, wodurch sich viel geschmolzenen Harzes herauswinden lässt. Die letzten Antheile, welche sich gebräunt haben, hält man getrennt. Das erkaltete, vorher vollkommen geschmolzene Harz wird gepulvert, mit seinem gleichen oder doppelten Gewicht Terpenthinöl übergossen und der Digestionswärme ausgesetzt, wodurch ohne Schwierigkeit die Lösung stattfindet. Man erhitzt nun und gießt unter fleißigem Umrühren etwa 140° heissen, jedoch nicht kochenden möglichst farblosen, bleifreien Leinölfirnis zu (s. weiter unten ätherische Lackfirnisse). Gemengte Oellackfirnisse von Copal und Bernstein bereitet man besser durch Zusammengießen der fertigen Firnisse, als durch gleichzeitiges Schmelzen und Auflösen der beiden Harze. Andere rathen an, Copal und Bernstein jedes für sich zu schmelzen, fein zu pulvern und dann in kleinen Portionen in stark erhitztes Leinöl einzutragen, so lange sich das Pulver löst. Einige schreiben dieses Verfahren überhaupt für diese Art Firnisse vor, es bleibt dabei aber leicht sehr viel Harz unaufgelöst; namentlich für Bereitung im Großen ist diese Methode sehr wenig anwendbar.

Einen schwarzen, sehr dauerhaften Oellackfirnis erhält man, wenn 3 Thle. Asphalt während 6 — 8 Stunden in einem Kessel geschmolzen, alsdann 4 Thle. eines recht consistenten bleihaltigen, siedenden Leinölfirnisses zugesetzt, und alsdann so lange gekocht wird, bis eine in der Hitze sehr stark fadenziehende, nach dem Abkühlen den Pillenmassen ähnliche Consistenz erreicht worden ist. Man lässt abkühlen und verdünnt mit 15 — 18 Thln. Terpenthinöl.

Die Oellackfirnisse sind die dauerhaftesten und festesten Firnisse, aber sie trocknen nicht sehr schnell und sind stets mehr oder minder gefärbt. Andere Lösungsmittel gestatten, diese Nachtheile, aber freilich nur auf Kosten der Dauerhaftigkeit, zu beseitigen. Vielerlei Harze werden zu Lackfirnissen verwandt, als Lösungsmittel findet starker Weingeist und absoluter Alkohol die ausgedehnteste Anwendung; sehr selten wird Aether, oft Terpenthinöl, bisweilen einige andere ätherische Oele benutzt. Weingeist unter 90 Proc. Gehalt (0,833 specif. Gew.) sollte nie angewandt werden, denn er löst weniger Harz und hinterlässt weniger glänzende Firnisüberzüge. Gewöhnlich löst man die Harze in ihrem 3 — 5-fachen Gewicht Weingeist und zwar auf die Weise, dass man sie feingepulvert mit etwa ein Drittheil ihres Gewichtes grob gepulverten Glases, wovon alle feinen Theile durch Abwaschen auf einem Siebe entfernt worden sind, nach dem Trocknen gut mengt, mit Alkohol übergießt und im Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Im Großen geschieht dies in kupfernen Blasen, im Kleinen wendet man Retorten, Kolben, Flaschen, sehr zweckmäßig Steinkruken wie die, worin Selterser Wasser versandt wird, an, weil letztere beim Eintauchen in siedendes Wasser nicht leicht springen. Man verbindet dieselben mit einer feuchten Blase, in die man ein kleines Loch mit einer groben Stecknadel gestochen hat. Es reicht zur Auflösung der meisten zu solchen

Lacken verwandten Harze aus, die höchstens bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllten Kruken in einen etwa 10 Pfd. Wasser fassenden, mehr hohen als weiten, mit kochendem Wasser gefüllten Topf zu stellen und nach je 5 Minuten während einer halben Stunde tüchtig umzuschütteln.

Am leichtesten erhält man Sandarac und Mastix beinahe farblos; sie lösen sich sehr leicht in Alkohol, aber sie geben die wenigst dauerhaften, die wenigst festen und sprödesten Firnisse. Namentlich der Sandarac kann ohne Zusatz eines weicheren Harzes gar nicht benutzt werden, man löst daher zugleich Anime, Elemi, Camphor, am häufigsten dicken Terpenthin auf, oder setzt diese Lösungen nachher der Sandaraclösung zu. Der Terpenthin macht den Firniss anfangs sehr biegsam und weniger leicht durch Stofs oder Reibung als weisses Pulver abfallend. Aber mit der Zeit verdampft alles Terpenthinöl, und je mehr Terpenthin anfangs zugesetzt wurde, desto stärker ist der Firnissüberzug nachher dem Reissen und Springen ausgesetzt, namentlich wenn er etwas dick aufgetragen wurde. In vielen Recepten wird ein Zusammenmengen sehr vieler Harze vorgeschrieben, dies ist aber unter allen Umständen zu tadeln, weil die Beschaffenheit solcher Firnisse gar zu sehr variiren kann, je nach der Qualität der Ingredienzien, ohne dass es leicht wäre, sich genaue Rechen-schaft über die Ursache zu geben. Folgendes sind ein paar sehr gebräuch-liche Vorschriften für Sandaracfirniss: 10 Thle. Sandarac, 1 Thl. venet. Terpenthin, 30 Thle. Alkohol oder 8 Thle. Sandarac, 2 Thle. Mastix, $\frac{1}{2}$ Thl. venet. Terpenthin, und 30 Thle. Alkohol oder 6 Thle. Sandarac, 4 Thle. Elemi, $\frac{1}{2}$ Thl. Camphor, oder statt des Elemi $3\frac{1}{2}$ Thle. Mastix und $\frac{1}{2}$ Thl. Terpenthin mit so viel Alkohol wie vorher. Ein etwas star-ker, aber sehr schöner Sandaracfirniss wird noch erhalten aus 12 Thln. Sandarac, 6 Thln. Mastix, $\frac{1}{4}$ Thle. venet. Terpenthin und 30 Thln. Al-kohol von 92^o Tralles.

Viel dauerhafter als der Sandaracfirniss ist der Schellackfirniss; aber selbst der beste Schellack ist gelbbraun und auch der gebleichte giebt keine hinreichend farblose Lösung für manche Gegenstände. Je nach dem Bedürfniss löst man gebleichten oder ungebleichten gröblich zersto-fsenen Schellack oder selbst auch Gummilack in starkem Alkohol in dem Wasserbade auf, 1 Thl. Schellack auf 4 — 5 Thle. stärksten Weingeist sind in den meisten Fällen passende Verhältnisse. Der Gummilack lie-fert einen etwas weicheren und zäheren, aber auch viel dunkler gefä-rbten Firniss, als lichter Schellack. Letzteren kann man durch Zusatz von $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes venet. Terpenthins weicher und zäher machen. Auf Kosten der Dauerhaftigkeit erhöht man den Glanz dieses Firnisses durch Zusatz von Sandarac- und Mastixlösungen. Der Schellack enthält neben dem in Alkohol löslichen Harze ein in kochendem etwas, in kaltem nicht lösliches wachsartiges Harz. Man muss deshalb die Schel-lacklösungen nie heifs filtriren, weil sie sich sonst beim Abkühlen wieder trüben und überdies das Filtriren sehr schlecht und langsam von Statten geht, indem der Filz oder das Filtrirpapier sich sehr bald durch das sich ausscheidende Wachs verstopft. Durch Kochen mit Thierkohle kann man dem aus blondem Schellack bereiteten Firniss fast vollständig seine Farbe entziehen und erhält davon härtere und glänzendere Ueber-züge, als durch Lösungen von gebleichtem Schellack, der überdies häufig aus Mangel an sorgfältigem Auswaschen sich wegen eines Gehaltes an Salz sehr schlecht in Alkohol löst.

Die sogenannte Tischlerpolitur ist nichts Anderes, als ein dünner

Schellackfirniß, den man auf ein vorher mit etwas Leinöl befeuchtetes zusammengefaltetes Läppchen feiner Leinwand gießt und damit das gut geglättete Holz so lange wiederholt reibt, bis es einen genügenden Glanz erhalten hat. Gewöhnlich pflegt man denselben nicht zu filtriren, was aber eine schlechte Gewohnheit ist. Namentlich bei Hölzern mit etwas weiten Poren entsteht durch das eingemengte Wachs eine trübe hässliche Farbe, z. B. bei Jaccarandeholz, auch sollte man nie zu schwachen Spiritus anwenden, weil sich dadurch die Poren des Holzes zu sehr öffnen. $\frac{1}{4}$ Pfd. Schellack in 1 Pfd. Spiritus 85° Tralles gelöst, kalt filtrirt und das Filtrum mit noch 2 Pfd. Spiritus, indem man $\frac{1}{10}$ Lth. Benzöe gelöst hat, nachgewaschen, liefert eine meistens genügende Politur. Zum Poliren auf der Drehbank muss die unverdünnte Lösung angewandt werden, und zur Anwendung auf weißes Holz muss die Politur durch Thierkohle auf's Beste entfärbt werden. Stellen, die das Verreiben der Politur nicht gestatten, wie z. B. die meiste Bildbauerarbeit an Meubeln, müssen fein geglättet und dann mit einem Schellackfirniß, $\frac{1}{4}$ Pfd. Schellack, $\frac{1}{4}$ Gummilack, 2 Lth. Benzöe in 1 Pfd. Alkohol von 92° Tralles gelöst überzogen werden.

Noch viel härter und dauerhafter als der Schellackfirniß ist der Copalweingeistfirniß, aber er ist schwieriger zu bereiten. Im Allgemeinen wird angenommen, der Copal löse sich nicht in Alkohol, und es findet dies auch nur schwierig Statt, wenn er nicht vorher geschmolzen wird, wobei aber nicht wohl zu verhindern ist, dass er sich mehr oder minder braun färbt. Zu Firnissen, wo es nicht auf die größte Farblosigkeit ankommt, schmilzt man ihn bei möglichst niedrigem Feuer und verfährt dabei am besten, wie schon oben angeführt, wenn man mit einem hölzernen Spatel den bereits geschmolzenen stets herauszieht, die letzten Antheile, die dunkler sind, aber für sich verwendet. Der geschmolzene Copal wird gepulvert, mit Glas gemengt, mit dem stärksten Alkohol übergossen, im Wasserbade längere Zeit zum Sieden erhitzt, filtrirt; man kann etwas Terpenthin oder Auflösungen von Elemiharz zumischen, um etwas weicheren Firniß zu erhalten. Soll der Firniß ganz farblos seyn, so darf man nur die reinsten Stücke ostindischen Copals wählen, dieselben werden mit Wasser abgewaschen, getrocknet, gepulvert, auf einem warmen Stubenofen mehrere Tage liegen gelassen. Das Papier, worauf er liegt, darf nicht verkohlen, doch muss die Wärme so groß seyn, dass das Papier gelblich zu werden anfängt. Man schüttet dann in eine Steinkruke 2 Lth. geschlämmte Kreide, darauf, ohne zu schütteln, 1 Lth. geschlämmten Sand, bringt 1 Lth. des getrockneten Copals mit ebenso viel Sand gemengt darauf und gießt $\frac{1}{2}$ Pfd. Alkohol von 94° Tralles darauf; ohne umzuschütteln stellt man die Steinkruke mit einer Blase, in die eine Stecknadel gesteckt ist, verbunden auf etwas Sand auf die heiße Ofenplatte und lässt es dort, bis mit Heftigkeit Dämpfe aus der kleinen Oeffnung in der Blase hervorgetrieben werden, stellt einige Minuten zur Seite, lässt noch 2 — 3mal kochen und filtrirt dann die siedende Lösung durch ein weißes Druckpapier, was man, ebenso wie den nöthigen Trichter und Flasche, auf dem Ofen getrocknet hat. Bedarf man concentrirter Lösungen, so muss man den Copal in einem wohl verschlossenen Gefäße in seinem doppelten Gewicht Aether aufquellen und zerfließen lassen, die Lösung bis zum anfangenden Kochen erwärmen und nach und nach mit heißem Alkohol versetzen, wodurch man eine wasserklare Lösung erhält. Das Löslichmachen des Copals durch Ammoniak ist zu verwerfen,

da man weniger glänzende und feste Ueberzüge durch solche Lösungen erhält. Alle reinen Copalfirnisse sind nach dem Trocknen etwas zu spröde, man pflegt ihnen daher Lösungen von weicheren Harzen oder gewöhnlich nur eine geringe Menge Terpenthin zuzusetzen.

Noch manche andere Harze werden namentlich in Gemeinschaft mit den bisher genannten zur Bereitung weingeistiger Lackfirnisse verwandt, sie sind jedoch meist unnöthig und von keiner ausgedehnten Anwendung.

Um gefärbte Lackfirnisse zu erhalten, die z. B. auf Zinn gestrichen demselben eine goldgelbe Farbe ertheilen, wie zur Anfertigung der ordinären oder unächten Goldrahmen gebräuchlich, versetzt man die vorher erwähnten Lackfirnisse mit concentrirten spirituösen Lösungen von Gummigutt, Orleans, für rothe Lackfirnisse mit Lösungen und Auszügen von Drachenblut, Cochenille oder Sandelholz, bis die gewünschten Farben erzielt sind.

Etwas langsamer trocknend, dafür aber geschmeidiger, weniger spröde und haltbarer als die Weingeistlackfirnisse sind die mit Terpenthinöl als Lösungsmittel der Harze dargestellten Terpenthinöllack- oder wohl auch ätherische Oellackfirnisse genannten. Ihre Darstellung ist ganz wie die der vorhergehenden.

Der ordinärste Terpenthinöllackfirniss wird durch Lösung von ordinärem Harz (Galipot, Fichten- oder Tannenharz), oder von ordinärem Terpenthin dargestellt, er ist jedoch wenig dauerhaft, bekommt nach einiger Zeit stets Risse, namentlich sobald er etwas dick aufgetragen wird. 12 Thle. Mastix, 1 Thl. Terpenthin, $\frac{1}{2}$ Thl. Camphor in 36 Thln. Terpenthinöl gelöst, oder statt des Mastix das gleiche Gewicht Sandarac und die Hälfte Terpenthin mehr sind gebräuchliche Vorschriften. Auflösung von Asphalt in Terpenthinöl liefert einen ziemlich dauerhaften schwarzen Firniss. Der Copal löst sich besser in Terpenthinöl, als in Weingeist, übrigens verfährt man mit beiden Lösungsmitteln ganz gleich. Der geschmolzene Copal ist auch in Terpenthinöl leichter löslich, aber der Firniss ist gefärbt. Der ungeschmolzene wird am besten auf die Weise mit Terpenthinöl behandelt, dass man den Bauch eines langhalsigen Kolbens zu $\frac{1}{3}$ mit dem Oele füllt, auf ein Sandbad stellt und in ein liches Leinen- oder Mousselinläppchen $\frac{1}{4}$ des Gewichtes des Oeles an Copal einbindet, und das Säckchen an einem Bindfaden über dem Terpenthinöl aufhängt. Bei der hohen Temperatur, welche die Terpenthinöldämpfe annehmen, ist diese Methode hier vortheilhafter, als bei Anwendung von Weingeist. Der in Terpenthinöl gelöste Copal tropft als dicke ölige Flüssigkeit in das Oel herab und verdünnt sich damit. Zusatz von etwas Leinölfirniss macht diese Lacke sehr dauerhaft, aber auch noch langsamer trocknend. Es besteht alsdann zwischen ihnen und dem Oellackfirniss nur noch ein quantitativer Unterschied.

Gefärbte Terpenthinölfirnisse werden viel angewandt und wie die Weingeistlackfirnisse bereitet, meist aber auf die etwas erwärmten Gegenstände, namentlich Metalle, aufgetragen. Grünen Terpenthinöllackfirniss bereitet man durch Lösen des getrockneten Niederschlages, den man erhält, wenn Mastix oder Sandarac in concentrirter kaustischer Kalilauge gelöst, mit Wasser verdünnt und durch essigsaureres Kupferoxyd gefällt werden.

Ein nicht sehr dauerhafter, aber zäher und farbloser leicht darstellbarer Lackfirniss findet jetzt viel Anwendung. Damarharz in aus-

gesucht hellen Stücken wird, grüßlich zerrieben, längere Zeit einer mäßigen Wärme ausgesetzt und dann in seinem drei- bis vierfachen Gewicht Terpenthinöl bei gelinder Wärme gelöst. Hat man das Damarharz nicht hinreichend getrocknet, so erhält man trübe Firnisse, die sich sehr schwer klären. Auch ätherische, mit absolutem Alkohol versetzte Lösungen dieses Harzes sind in Gebrauch.

Gusseiserne, wohl auch theilweise messingene Gegenstände pflegt man, um sie gegen Rost zu schützen, mit einem schwarzen Ueberzuge zu versehen; dieser wird erhalten, indem man die Gegenstände mit gekochtem Leinöl bestreicht, und ziemlich hoch über einem leichten Flammfeuer aufhängt, jedoch so nahe, dass die Hitze das Oel verdampft. Wenn dies ziemlich vollständig geschehen, nähert man sie dem Feuer etwas mehr, und taucht sie dann schnell noch heiß einen Augenblick in altes Terpenthinöl, was von der heißen Oberfläche verdampfend einen glänzenden Ueberzug zurücklässt.

Lösungen von Harzen in Aether oder anderen ätherischen Oelen, als dem Terpenthinöl, finden selten Anwendung. Die übrigen ätherischen Oele sind sämmtlich theurer, als das letztere, und bieten keine wesentlichen Vortheile dar. Der Aether verdampft so schnell, dass es schwer fällt, damit bereitete Lackfirnisse gleichmäßig anzutragen. Außerdem ist sein Preis im Allgemeinen zu hoch.

Auflösungen von Schiefsbaumwolle in Essigäther oder von Xyloidin in concentrirter Essigsäure liefern glasähnliche, firnissartige Ueberzüge, die selbst von kochendem Wasser nicht angegriffen werden. V.

Fischbein. Die bekannte auf dem Oberkiefer der *Balaena mysticetus* und anderer verwandter Thiere sich bildende Substanz besteht aus platten Zellen, welche in ihrer Form mit Epithelialzellen vollkommen übereinstimmen. In der Längsrichtung werden die Fischbeinlagen von Markkanälchen durchzogen, welche gruppenweise zusammenliegen und von concentrischen Schichten umgeben sind. Mit Kalilauge digerirt, zerfällt das ganze Gewebe in Zellen. Aufser diesen Zellen, nebst eingetrocknetem Inhalt, dem Bindemittel, einer geringen Menge Fett und einer schwarzen körnigen Masse in den Markkanälchen ist im Fischbein nichts enthalten.

Durch Alkohol und Aether lassen sich Stearin, Elain, Phocenin und zwei extractartige Stoffe in sehr geringer Menge ausziehen. In 100 Thln. Fischbein fand Mulder von diesen in Aether und Alkohol löslichen Stoffen 3,85 Thle. Durch 24stündiges Kochen mit Wasser wurden 1,88 Procent einer dem Leim verwandten, aber doch davon verschiedenen Substanz ausgezogen. Es enthält außerdem 1,17 Proc. unorganische Stoffe, welche aus Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd, Phosphoreisen, Schwefeleisen und Kieselsäure bestehen. Phosphor ist nicht darin gefunden, aber ein constanter Gehalt an Schwefel von 3,6 Proc.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Fischbein in eine schleimige Substanz, welche sich zum größten Theil in Wasser auflöst. Salpetersäure erzeugt daraus Xanthoproteinsäure, Salzsäure, humussaures Ammoniak. Durch concentrirte Essigsäure wird Fischbein anfangs gelatinös und später aufgelöst. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak einen Körper, der nach van Kerckhoff folgende procentische Zusammensetzung hat: C 53,68, H 7,21, N 14,39, O 24,72

Aus der Lösung des Fischbeins in Kalilauge erhielt van Kerckhoff eine Chlorverbindung, bestehend aus C 46,72, H 5,79, N 11,49, O 29,94, Cl 6,06, welche mit der von Tilanus¹⁾ aus Horn dargestellten übereinstimmt.

Für die Gesamtmasse des Fischbeins fand van Kerckhoff folgende Zahlen: C 51,86, H 6,87, N 15,70, O 21,97, S 3,60. *F.*

Fischöl syn. Thran s. Fette.

Fisetholz, Visetholz, Fustikholz, Fustet, nennt man das Holz des Gerberbaumes (*Rhus Cotinus*), welches vorzüglich aus Dalmatien, Illyrien und Ungarn in den Handel kommt, und als gelbes Farbeholz benutzt wird. Es kommt in dicken Stücken oder Knüppeln vor, die im Innern eine grünlichgelbe, außen eine braune Farbe haben. Beim Auskochen mit Wasser giebt es eine orangefarbene, etwas bräunliche Flüssigkeit von schwach saurer Reaction und anfangs süßlichem, dann bitterem und zusammenziehendem Geschmack. Durch Leimauflösung wird daraus Gerbsäure gefällt. Durch zugesetztes Kali färbt sie sich purpurroth, durch Ammoniak gelblichroth, welche Färbungen an der Luft sich ändern. Alaun und Zinnchlorür erhöhen die Farbe und bewirken geringe orangefarbene Niederschläge. Essigsäures Blei- und Kupferoxyd schlagen das Pigment mit rother oder rothbrauner Farbe nieder. Durch Chlor wird die Lösung unter Ausscheidung eines Niederschlages entfärbt. Beim Verdampfen lässt die Abkochung eine firnissähnliche Masse von grünlichgelber Farbe zurück, die auch von Alkohol und Aether ganz oder größtentheils gelöst wird. *Schn.*

Fixe Luft, veralteter Name für Kohlensäure, welchen Black der Eigenschaft dieses Gases entlehnte, von den Alkalien gebunden, fixirt zu werden. *H. K.*

Flamme. Heiße Luft bildet in der Atmosphäre einen aufwärts steigenden Strom, wie man weiß, nicht in Folge eines eigenthümlichen Bestrebens, sondern weil sie nach hydrostatischen Gesetzen durch die umgebende kältere und schwerere Luft in die Höhe getrieben wird. Sie folgt daher auch jedem anderen äußeren Eindrucke und lässt sich z. B. durch Röhren ebenso leicht abwärts wie aufwärts und überhaupt nach jeder Richtung fortleiten. Ganz dasselbe Verhalten zeigt die bewegliche Feuermasse, die man Flamme nennt, welche nichts Anderes ist, als ein bis zum Erglühen erhitzter gasförmiger Körper. Die Flamme ist eine sehr gewöhnliche Begleiterin der Verbrennungsprocesse. Die Feuererscheinung bei der Verbrennung findet nämlich mit oder ohne Flamme Statt, je nachdem der brennende Körper bei der erzeugten Hitze sich verflüchtigt oder als feuerbeständig zeigt. Alle entzündlichen Gasarten verbrennen daher mit Flamme. Auf dieselbe Weise verhalten sich aber auch viele flüssige und feste Körper, wie Oele, Alkohol, Schwefel, Phosphor, Zink u. s. w., weil sie durch die bei ihrer eigenen Verbrennung erzeugte Hitze verflüchtigt werden. Feuerbeständigere Körper, z. B. Eisen, verbrennen ohne Flamme. Auch die Kohle verbrennt ohne Flamme, wenn sie frei von Wasserstoff ist. Weil jedoch die Kohlensäure bei der Berührung mit glühenden Kohlen durch Auf-

¹⁾ Scheik, Onderz. D. III.

nahme von Kohlenstoff sich theilweise in Kohlenoxydgas verwandelt, welches unter Bildung einer blassen violeten Flamme wieder zu Kohlenensäure verbrennt, so kommt es, dass das Kohlenfeuer selten ganz ohne Flamme erscheint.

Glühende Gase besitzen wegen ihrer geringen Masse nur ein sehr schwaches Leuchtvermögen. Die von glühender Kohle sich erhebenden gasförmigen Verbrennungsproducte verbreiten daher ungeachtet ihrer hohen Temperatur selbst im Dunkeln nur einen schwachen Lichtschimmer; die reine Wasserstoffflamme ist bei Tage kaum sichtbar, und selbst die des Weingeistes entschwindet im Sonnenscheine dem Auge. Auf ähnliche Weise verhält sich jede andere Flamme, wenn die Erzeugnisse der Verbrennung wieder gasförmig sind.

Hält man einen Platindraht in die Flamme des Weingeistes oder des Wasserstoffs, so wird er sogleich glühend und stark leuchtend; richtet man die Spitze der fast unsichtbaren Knallgasflamme gegen irgend einen festen und feuerbeständigen Körper, so wird derselbe in das Weißglühen versetzt. Die erhitzte Stelle eines Cylinders von gebranntem Kalk gewinnt dabei einen Lichtglanz, den das Auge nicht erträgt (Drummond's Licht).

Die Bedingung des Leuchtens einer Flamme besteht, wie man sieht, in der Gegenwart fester Körpertheile, welche unter dem Einflusse der Verbrennungswärme zum Glühen gebracht werden können. Solche feste glühende Körpertheile sind z. B. in der Flamme des Phosphors vorhanden, denn Phosphorsäure wird in fester Gestalt abgeschieden; der Phosphor brennt daher mit glänzendem Lichte. Die Flamme des brennenden Schwefels ist dagegen lichtschrach, weil die gebildete schwellige Säure in Gasform entweicht.

Bei unseren Kerzen- und Oelflammern sowie bei der Flamme des Leuchtgases ist glühender Kohlenstoff die hauptsächlichste Quelle des Lichtes. Betrachtet man die Flamme einer Kerze mit Aufmerksamkeit, so unterscheidet man deutlich mehrere Theile. Inmitten des Lichtkegels unmittelbar um den Docht und über demselben befindet sich ein nicht leuchtender, durchsichtiger Raum, welchen der am stärksten leuchtende, wenig durchsichtige Theil der Flamme umgiebt. Diesen leuchtenden Kegel umschließt eine blauweiße, durchsichtige Hülle von äußerst mattem Lichte, die nach unten allmählig eine tiefere blaue Farbe annimmt.

Die äußerste fast unsichtbare Umhüllung der Flamme bildet gleichwohl den heißesten Theil derselben und den eigentlichen Heerd der Verbrennung; gleichsam das Feuer der Flamme. Es ist die Stelle, an welcher die brennbaren Theile mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen.

Führt man einen sehr dünnen Eisendraht mitten durch das Licht, so sieht man ihn an den beiden Punkten, wo er den äußeren Rand durchdringt, am stärksten glühen. Innerhalb ist der Verbrennungsprocess so vollständig unterbrochen, dass brennender Phosphor auf einer passenden, nicht leitenden Unterlage in das Innere gebracht, verlöscht. Der ganze innere Raum ist folglich mit unverbrannten Theilen angefüllt, die erst in dem Augenblicke, da sie den Rand der Flamme erreichen, sich entzünden können. Diese Theile in der nächsten Umgebung des Dochtes, aus welchem sie sich entwickeln, sind vollkommen gasförmig; näher der äußeren Hülle werden sie aber durch die größere

Hitze zersetzt und Kohlenstoff daraus abgeschieden, welcher, bevor er noch zur Verbrennung gelangen kann, glühend wird und leuchtet. Die Gegenwart dieser Kohlentheile erkennt man aus dem Rufsabsatze, wenn man einen dicken Metalldraht oder eine Messerklinge durch den leuchtenden Theil der Flamme hält. Oft ist der Luftzutritt nicht rasch genug, oder die Hitze zu gering, um die ganze Menge des in einer Kerzenflamme schwebenden Kohlenstoffs in Kohlensäure zu verwandeln; alsdann wird er zum Theil unverbrannt emporgerissen, und das ist die Ursache des Rauchens. Bei vollständiger Verbrennung entsteht niemals Rauch. Wird die Flamme mittelst eines Metallgewebes in geringem Abstände über dem Dochte abgeschnitten, so erscheint der ganze obere, durch das Metallgewebe unter seine Entzündungstemperatur abgekühlte Theil (s. Sicherheitslampe) als eine Rauchsäule. Fette und Oele brennen um so leichter mit rufsender Flamme, je reicher sie an Kohlenstoff sind. Durch angemessene Verstärkung des Luftzuges wird das Rufen vermieden. Treibt man Luft in den inneren Raum der Flamme, so vermengt sie sich mit den aus dem Dochte sich erhebenden flüchtigen Theilen, und diese kommen dadurch rascher und vollständiger zur Verbrennung, dabei vermindert sich der Umfang der Flamme, die Hitze wird sehr bedeutend gesteigert, aber die Lichtstärke nimmt auffallend ab, weil kein fester Kohlenstoff mehr abgeschieden wird. Die Löthrohrflamme und insbesondere die Flamme des Knallgasgebläses unterscheiden sich also wesentlich dadurch von der Kerzenflamme, dass sie durch und durch eine Feuermasse bilden, während bei der letzteren nur ein Feuersaum den inneren, nicht brennenden Kern umgiebt. Zugleich übersieht man, dass durch Beförderung des Luftzutrittes der Glanz eines Lichtes nur so lange gesteigert werden kann, als dadurch zwar der Verbrennungsprocess begünstigt, jedoch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff vor der Verbrennung nicht verhindert wird. Die Flammen anderer Körper, wie die des Holzes, des Weingeistes u. s. w. verhalten sich ähnlich, wie die der Kerzen. Alle bestehen aus Räumen, angefüllt mit brennbarem Gase und umschlossen von einer Feuerhülle.

Die Natur der Flamme und die Ursache ihrer ungleichen Lichtstärke ist zuerst von H. Davy erkannt und erörtert worden.

Das Licht der Flamme zeigt unter verschiedenen Umständen nicht nur einen sehr ungleichen Glanz, sondern auch die mannichfaltigsten Farben. Diese Färbung ist von derjenigen abhängig, welche die in der Flamme verweilenden flüchtigen und festen Theilchen im glühenden Zustande annehmen. Z. B. Wasserstoffgas brennt im Sauerstoffgas mit sehr matter, gelblicher, Sauerstoff im Wasserstoff mit bläulicher Flamme; offenbar weil die Farbe der glühenden Wasserstofftheilchen von der der glühenden Sauerstofftheilchen abweicht. Die Flamme des Cyaneisens, bei Betrachtung durch eine schmale Oeffnung, erscheint purpurfarbig mit grünlichgelber Einfassung. Schwefel brennt in der Luft mit blauer, im Sauerstoff mit violetter, Phosphor, Arsenik und Zink mit blendend weißer Flamme; die des Kupfers ist grün. Die gewöhnliche Alkoholflamme ist gelb und blau. Stark verdünnter Weingeist in einer Platinschale erhitzt und angezündet, giebt jedoch ein fast ganz gleichartiges Gelb, so dass es selbst bei der Untersuchung mit dem Prisma nur schwache Spuren von Grün und Blau zeigt. Hier-

auf beruht Brewster's monochromatische Lampe¹⁾. Man erhält ein ebenso gleichartiges (Talbot) und dabei weit lichtstärkeres Gelb mit einer gewöhnlichen Weingeistlampe, deren Docht zuvor mit einer Kochsalzlösung getränkt und darauf wieder getrocknet worden.

Die Weingeistflamme erhält durch auflösliche Stoffe, womit der Docht getränkt wird oder welche man der brennbaren Flüssigkeit beimischt, mannichfaltige Färbenschattirungen. Die durch Natronsalze bewirkte Färbung ist, wie schon bemerkt, gelb; durch Kalisalze bläulich weiß, durch Lithionsalze gleichartig purpurroth; durch Strontiansalze carminroth; durch Kalksalze rothgelb; durch Kupfersalz sowie durch Borsäure grün; durch Kobaltsalze blau u. s. w. Aehnliche Färbungen ertheilen dieselben Stoffe der Löthrohrflamme.

Je schneller einem entzündeten Gase die zu seiner Verbrennung gerade erforderliche Luftmenge zugeführt wird, um so geringer ist der Umfang der Flamme, und um so stärker die Hitze, daher die hohe Temperatur der Löthrohrflamme. Bei langsamerem Luftzutritt dehnt sich die Flamme aus, bis sie der Luft eine zur Verbrennung hinlängliche Berührungsfläche darbietet, jedoch auf Kosten ihrer Temperaturhöhe, weil sich jetzt dieselbe Wärmemenge wie früher in einem größeren Raume ausbreiten muss. Ist der Luftzufluss stärker als zur Verbrennung des gleichzeitig entwickelten entzündlichen Gases erfordert wird, so empfängt dieser Ueberschuss einen Theil der erzeugten Wärme, wodurch wieder die Temperatur abnehmen muss. Geht die hierdurch bewirkte Abkühlung bis unter die Entzündungstemperatur des Gases, so verlöscht die Flamme; sie wird ausgeblasen. Eine Flamme wird sich daher im Allgemeinen um so schwieriger ausblasen lassen, je niedriger ihre Entzündungstemperatur liegt (s. Verbrennung).

Als eine Eigenschaft der Flamme dürfte noch hervorgehoben werden ihr Vermögen, die Elektrizität zu leiten, obschon dieses Verhalten mehr der erhitzten Luft überhaupt angehört. Schon Alexander Volta hat eine in freier Luft brennende Flamme mit günstigem Erfolge anstatt einer langen Metallspitze benutzt, um atmosphärische Elektrizität aufzufangen und in dem Condensator zu sammeln. Beim Gebrauche eines solchen Apparates, der besonders auf Reisen große Bequemlichkeit darbietet, muss man sich jedoch zuvor versichert haben, dass die Flamme nicht durch den Verbrennungsprocess selbst Elektrizität in merklicher Menge zu dem Condensator führt. B.

Flammöfen oder Reverberir-Ofen heißt jeder Ofen, in welchem das Brennmaterial sich nicht in Berührung mit dem zu erheizenden Stoffe befindet, sondern nur die durch einen Luftstrom zweckmäßig geleitete Flamme zur Erhitzung desselben benutzt wird. Man wählt überall Flammöfen, wo eine solche Berührung von Nachtheil seyn würde. Die Einrichtung derselben ist sehr verschiedenartig, je nach dem jedesmaligen zu erreichenden Zwecke. Jedoch giebt es eine, sich bei sehr verschiedenen Anwendungen wiederholende Construction der Flammöfen, welche durch folgende Skizze deutlich gemacht wird.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. II. S. 98.

Fig. 6.

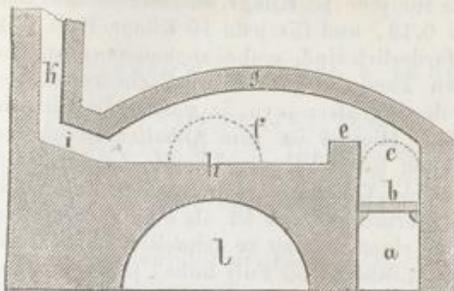


Fig. 7.

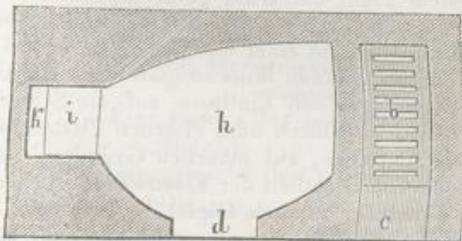


Fig. 6. der verticale Längendurchschnitt, Fig. 7. der horizontale Durchschnitt eines Flammofens. Dieselben Buchstaben bezeichnen bei beiden Figuren dasselbe. *b* der Rost, auf welchem das Brennmaterial verbrennt; die hierbei gebildete Asche fällt in den Aschenfall *a*. Bei *c* ist in der Ofenmauer eine mit einer eisernen Thür verschließbare Oeffnung, Schür-Oeffnung, zum Einbringen des Brennmaterials angebracht. Die Flamme gleitet über die sogenannte Brücke *e* in den Flammenraum *f*. Der Zweck der Brücke ist einerseits, den zu erhitzen Stoff und das Brennmaterial von ein-

ander abgesondert zu erhalten, andererseits aber, den zunächst dem Roste befindlichen Theil des Ofens gegen allzu starke Erhitzung zu schützen. Der Flammenraum ist mit dem Flammengewölbe *g* überwölbt. Heerd und Flammengewölbe laufen in den sogenannten Fuchs *i* aus, ein gewöhnlich mehr oder weniger ansteigender Kanal, durch welchen die Flamme und die verbrannten und entwickelten Gasarten in die Esse *k* geführt werden. *d* in Fig. 7. ist die Arbeitsöffnung (in Fig. 6. punkirt angedeutet) eine überwölbte, mitunter durch eine Thür verschließbare Oeffnung, welche zum Einbringen und Heraus-schaffen des zu erhitzen Stoffes und zugleich dazu dient, dass der Arbeiter, vermittelt gewisser durch sie in den Flammenraum eingeführter Werkzeuge (Gezähe) die nothwendigen Manipulationen mit jenem Stoffe vornehmen kann. Unter dem Heerde pflegt ein gewölbter Raum *l* angebracht zu seyn, theils um Mauerung zu sparen, theils um ihn anderweitig zu benutzen.

Die Art des Brennmaterials (Holz, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf), der zu erlangende Hitze-grad und das Quantum des zu erhitzen Stoffes bedingen natürlicher Weise sehr verschiedene Gröfsen-Verhältnisse zwischen den einzelnen Theilen solcher Oefen, sowie auch verschiedene Dimensionen des ganzen Ofens. Es würde zu weit führen, an diesem Orte in das Detail der Construction einzudringen. Nur folgende allgemeine Sätze mögen hier einen Platz finden. 1) Die Oeffnungen zwischen den Roststäben zusammengenommen müssen wenigstens das Doppelte des Flächeninhaltes von dem des Essenquerschnittes haben. 2) Je geringer (kürzer) die Flamme ist, welche das Brennmaterial giebt, desto höher (näher an der Brücke) muss der Rost liegen. 3) Die Gröfse der

ganzen Rostfläche richtet sich nach der Beschaffenheit des Brennmaterials. Pelet giebt an, dass für jede 10 Kilogr. in einer Stunde consumirte Steinkohlen 0,13 bis 0,19, und für jede 10 Kilogr. Holz 0,03 *Mètres carrés* Rostfläche erforderlich sind, wobei angenommen ist, dass die Rostöffnungen den vierten Theil der ganzen Rostfläche ausmachen. 4) Die Höhe der Esse muss desto größer seyn, je stärker die Hitze im Ofen, also der Zug seyn soll. Hierbei ist zum Anhalten zu nehmen, dass der durch verschieden hohe Essen hervorgebrachte Zug, bei sonst gleichen Umständen, sich wie die Quadratwurzeln aus den Essenhöhen verhält. Eine Esse, welche viermal so hoch ist als eine andere gleich construirte, bewirkt also nur einen doppelt so schnellen Luftwechsel, als diese. Es giebt Flammöfen, welche 60 Fufs hohe, ja noch höhere Essen haben.

Die der stärksten Hitzeinwirkung ausgesetzten Theile eines Flammofens müssen aus mehr oder weniger festem Material bestehen. Aus einer Mischung von feuerfestem Thon und Sand geformte Steine sind hierzu sehr brauchbar. Reine Thonsteine schwinden zu stark. Der Heerd pflegt bei einzelnen Flammöfen mit einer eisernen Platte bedeckt zu seyn. Die innere Seite der Essenwände muss so glatt wie möglich hergestellt werden, weil dies von großem Einflusse auf die Schnelligkeit des Zuges ist. Essen von Eisenblech oder eisernen Platten bewirken den stärksten Zug; sie sind aber, aus manchen Gründen, nur selten anwendbar. Die vollkommene Dichtheit der Essenwände ist ebenfalls ein Hauptforderniss. Entweder auf dem Gipfel der Esse oder in der Fuchsöffnung pflegt man eine Klappe oder einen Schieber, zur Regulirung des Zuges, anzubringen.

Schon durch die Betrachtung der Construction eines Flammofens wird es klar, dass sich ein solcher hauptsächlich zu oxydirenden Arbeiten eignet. Allerdings wendet man Flammöfen auch in gewissen Fällen zum Reduciren an, allein nur nothgedrungen. Eine so vollkommene Reduction wie in Schachtöfen oder gar in Tiegelöfen lässt sich nie durch Flammöfen erreichen. Auch zum Abdampfen von Salzlauge bedient man sich der Flammöfen. Ein sogenannter Bassin-Ofen ist ein Flammofen mit einem bassinartig ausgetieften Heerde, auf welchem eine salzhaltige Lauge durch die darüber gleitende Flamme eingedampft wird. — In neuester Zeit hat man gewissermaßen auch Flammöfen ohne Brennmaterial, wenigstens ohne festes, eingeführt. Man benutzt nämlich die Gichtgase (s. d.) der Hohöfen zu ihrer Erhitzung.

Th. S.

Flasche, leydener oder elektrische, s. elektrische Flasche.

Flatterrufs s. Rufs unter Kohle.

Flattirfeuer nennt man die Vorfenerung beim Gutbrennen des Porzellans (s. d.), welche dem Scharffeuer vorangeht. Die Flamme schlägt — flattert — dabei in dem nur wenig erwärmten Ofen unstät umher, während sie später, wenn stärker gefeuert wird und sich der Ofen in hoher Gluth befindet, schneller und geradliniger aufsteigt.

Th. S.

Flavean, Flaveanwasserstoffsäure. Mit letzterem Namen bezeichnet Berzelius die unter Cyan-Schwefelwasserstoff

Bd. II, S. 399 beschriebene gelbe Verbindung, die er als eine Wasserstoffsäure des Radicals $C_4H_2N_2S_3$, welches er Flavean nennt, betrachtet.

H. K.

Flavinschwefelsäure s. Indigo-Schwefelsäuren.

Flechte, isländische, *Cetraria islandica* Achard., sogenanntes isländisches Moos. Diese durch ihre medicinische Anwendung bekannte Pflanze enthält nach der Analyse von Knop und Schnedermann im getrockneten Zustande in 100 Thln. folgende nähere Bestandtheile:

Zellensubstanz (Flechtenfaser)	16,7
Flechtenstärke	70,0
Cetrarsäure	} 3,0
Lichesterinsäure	
Fett	
Flechtengrün (Thallochlor)	
Eine nur in Alkohol lösliche Materie (C)	
Braunes Oxydationsproduct (Lichulminsäure).	
Eine nicht näher hekannte stickstoffhaltige Materie	unbest. Menge
Unorganische Bestandtheile	0,9 bis 1,0.

Nach einer älteren Analyse von Berzelius enthält die Flechte ausserdem 3,7 Proc. Gummi, 3,6 Proc. nicht krystallisirbaren Zucker und 1,9 Proc. von dem Kali- und Kalksalze einer organischen Säure, welche drei Bestandtheile demnach die in vorstehender Zusammenstellung an 100 fehlenden 9 — 10 Proc. auszumachen scheinen. Die organische Säure, früher Flechten- oder Lichensäure genannt, ist nach Schödl er identisch mit Fumarsäure. Sie ist zum Theil im freien Zustande oder nach Berzelius als saures Kalisalz in der Flechte enthalten und ertheilt dem Auszuge derselben eine saure Reaction. Nach Payen enthält die isländische Flechte auch eine kleine Menge Inulin (s. d. Art. Flechtenstärke). Die ganze, bei 120° getrocknete Pflanze besteht nach Knop und Schnedermann ausser den 0,9 bis 1,0 Proc. Aschensubstanz aus 43,55 Kohlenstoff, 5,83 Wasserstoff, 0,50 Stickstoff und 49,12 Sauerstoff.

Von den aufgeführten Bestandtheilen ist die Flechtenstärke in einem besonderen Artikel beschrieben, und die Cetrarsäure, welcher die Flechte ihren bitteren Geschmack verdankt, im Art. Flechtenbitter abgehandelt. Letztere lässt sich am besten auf dort angegebene Art durch Auskochen mit einem Gemisch von starkem Weingeist und kohlenurem Kali ausziehen, wobei denn auch Lichesterinsäure (s. d. Art.), der Körper C, Fett, Flechtengrün und die durch Einwirkung der Luft aus der Cetrarsäure entstandene und Lichulminsäure (s. Flechtenbitter) genannte braune Materie in Auflösung gehen. Durch Neutralisiren der letzteren mit einer Säure und Vermischen mit vielem Wasser kann das Gemenge dieser Körper daraus abgetrennt werden. Es besteht zum grössten Theil aus Cetrarsäure, in weit geringerer Menge findet sich darin die Lichesterinsäure, und die übrigen Substanzen machen schätzungsweise nur einige Procente des Ganzen aus, der Körper C scheint zuweilen auch ganz zu fehlen. Die

weitere Trennung dieser Stoffe geschieht auf die in dem Art. Flechtenbitter und Lichesterinsäure näher angegebene Art, indem man das Gemenge zunächst mit schwachem Weingeist auskocht, welcher hauptsächlich die Lichesterinsäure auszieht, es dann mit Aether behandelt, welcher das Flechtengrün aufnimmt, und zuletzt die als Rückstand bleibende Cetrarsäure in einem Alkali auflöst, wobei die Materie C ungelöst bleibt. Letztere wurde in zu geringer Menge erhalten, um eine genügende Untersuchung zu gestatten. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von heissem Alkohol, von welchem sie auch ziemlich schwer gelöst wird. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich als weißer, schleimiger, anscheinend amorpher Niederschlag größtentheils wieder aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Nach der Analyse enthält sie 67 bis 70 Proc. Kohlenstoff, 10,8 bis 11,2 Proc. Wasserstoff und 0,5 Proc. Stickstoff. Das Flechtengrün ist in der Aetherlösung mit Fett, Cetrarsäure und etwas Lichesterinsäure und Lichulminsäure gemengt. Um es möglichst rein zu erhalten, wird der Aether zum Theil abdestillirt, wobei noch eine Portion ziemlich reiner Cetrarsäure sich ausscheidet, der Aether dann vollständig verdampft, und der Rückstand in Alkohol aufgelöst. Diese Lösung vermischt man heiss mit so viel siedend heissem Wasser, dass die Flüssigkeit nur noch einen Alkoholgehalt von 42 bis 45 Proc. besitzt, filtrirt kochend heiss und behandelt den Rückstand noch mehrere Male auf gleiche Weise. Durch diese Behandlung wird die schon in schwachem, aber heissem Weingeist leicht lösliche Lichesterinsäure entfernt. Der Rückstand wird dann nach dem Verdunsten des anhängendem Weingeistes mit rectificirtem Steinöl ausgekocht; darin lösen sich das Flechtengrün und das Fett, mit Zurücklassung der Cetrarsäure und des braunen Körpers. Die dunkelgrüne Steinölauflösung wird durch Destillation mit Wasser von dem grössten Theil des Steinöles befreit, der Rückstand dann in einer Schale eingetrocknet und zuletzt einige Zeit auf 110° bis 120° erhitzt, bis der Geruch nach Steinöl gänzlich verschwunden ist. Man hat dann eine dunkelgrüne, in der Wärme halb flüssige, nach dem Erkalten wachstartig klebende Masse, die von Aether und starkem Weingeist mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird. Sie ist ein Gemenge von Flechtengrün und einem Fett, welches letztere durch Behandlung mit basischen Substanzen, womit ersteres sich verbindet, abgeschieden werden kann. Bringt man z. B. ihre Alkohollösung mit trockenem Kalkhydrat in Berührung, so wird ihre Farbe immer blasser, während der Kalk sich gelbgrün färbt. Wird sie dann filtrirt und verdunstet, so bleibt ein nur noch ganz schwach blassgrünes Fett zurück, welches in der Wärme klar und ganz dünnflüssig ist, in der Kälte die Consistenz von Schmalz hat und einen ranzigen Geruch besitzt. Der Kalkniederschlag giebt durch Zersetzung mit Salzsäure grüne Flocken, die in Aether mit dunkelgrüner Farbe wieder löslich sind. Da durch den Kalk leicht eine Verseifung eintreten kann, so lässt sich die Trennung vielleicht besser mit essigsäurem Bleioxyd ausführen, welches man in weingeistiger Auflösung mit der Alkohollösung der grünen Materie vermischt. Das Flechtengrün wird dadurch in Verbindung mit Bleioxyd als flockiger grüner Niederschlag gefällt, den man wiederholt mit Aether auskocht und dann durch Essigsäure zersetzt. Das so möglichst rein dargestellte Flechtengrün besitzt andere Eigenschaften, wie das Chlorophyll, wird z. B. von Salzsäure wenig

oder gar nicht aufgelöst, weshalb Knop und Schnedermann für dasselbe auch den besonderen Namen *Thallochlor* in Vorschlag brachten. Es bildet eine dunkelgrüne, spröde und pulverisirbare Materie, deren Eigenschaften im Uebrigen nicht näher ermittelt werden konnten, weil davon aus großen Quantitäten der Flechte nur eine verhältnissmäßig sehr geringe Menge erhalten wird.

Um die Flechtenfaser möglichst rein zu erhalten, wird die von den Wurzelenden und den braungefärbten Stellen befreite Flechte zur Auflösung der Flechtenstärke vier- bis sechsmal mit concentrirter Salzsäure macerirt, indem man die Flüssigkeit jedesmal durch ein Haarsieb abseibt, dann zur Entfernung der übrigen Bestandtheile mit einem Gemisch von Alkohol und Ammoniak ausgekocht, so lange sich dieses noch färbt und noch einen bitteren Geschmack annimmt, hierauf wieder mit concentrirter Salzsäure und dann mit der Ammoniakmischung ausgezogen, welche Flüssigkeiten nun wieder etwas ausziehen, und diese abwechselnde Behandlung so lange fortgesetzt, bis die Flechte alle löslichen Bestandtheile verloren hat. Sie erscheint nun als ein lockeres Aggregat vollkommen farbloser und durchsichtiger Zellen, nach dem Trocknen aber ist sie braun durch etwas noch darin enthaltene *Lichulminsäure*, die durch diese Behandlung nicht gänzlich daraus entfernt werden kann, die aber wegen ihrer äußerst geringen Menge auf die Zusammensetzung der Zellensubstanz keinen merklichen Einfluss hat. Sie hinterlässt beim Verbrennen eine Spur Asche und besteht nach Knop und Schnedermann im Uebrigen aus 43,4 Kohlenstoff, 6,4 Wasserstoff und 50,2 Sauerstoff, Zahlen, die mit der von Mulder für die Zusammensetzung der Cellulose angenommenen Formel $C_{24}H_{21}O_{21}$ sehr nahe übereinstimmen.

Die Asche der isländischen Flechte — am Brocken vom Granitboden gesammelt und von den Wurzelenden befreit — besteht nach Knop und Schnedermann aus:

Kieselsäure	41,6 bis 43,7
Kali	20,3
Natron	2,3
Kalkerde	5,8
Talkerde	8,3
Eisenoxyd	6,9
Manganoxyd	7,2
Phosphorsaures Eiseuoxyd	6,5
	<hr/>
	98,9

Außerdem enthält sie Kohlensäure, die aber beim Einäschern durch die Kieselsäure mehr oder weniger ausgetrieben wird, und fast immer eine geringe Menge (etwa 1 Proc.) Thonerde, die aber nicht als Bestandtheil der Flechte anzusehen ist, sondern dadurch in die Asche gelangt, dass dieselbe in ihren hohlen, ringsum verwachsenen Theilen Granitkörnchen und Glimmerblättchen mechanisch eingeschlossen enthält, die nur schwierig ganz aus der Asche zu entfernen sind, und aus welchen auch ein kleiner Theil der übrigen Bestandtheile, namentlich des Kalis und der Kieselsäure, her stammt. Um sie möglichst auszuscheiden, wurde die Asche mit destillirtem Wasser abgeschlämmt, und dann mit dem Wasser wieder eingetrocknet.

Schn.

Flechtenbitter. Mit diesem Namen bezeichnet man theils im Allgemeinen den bitter schmeckenden Bestandtheil verschiedener Flechten, theils im engeren Sinne einen bitter schmeckenden Körper, welchen Alms¹⁾ aus der *Variolaria amara* dargestellt hat, und welcher auch den Namen Picrolichenin erhielt. Man erhält diesen Körper nach Alms, indem man die Flechte bei Siedehitze mit rectificirtem Weingeist auszieht, von der Flüssigkeit den Alkohol größtentheils abdestillirt, und den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur langsam weiter verdunsten lässt, wobei das Picrolichenin sich allmählig in Krystallen ausscheidet. Um diese von der umgebenden dicken und harzähnlichen Mutterlauge zu reinigen, wäscht man sie mit einer verdünnten Auflösung von kohlen-saurem Kali und reinigt sie dann vollständig durch wiederholte Auflösung und Krystallisation aus Weingeist. Sie sind dann farblos und durchsichtig, und besitzen die Form eines Rhombenoc-taëders. Ihr Geschmack ist äußerst bitter. Sie haben keinen Geruch und erleiden durch Einwirkung der Luft keine Veränderung. Bis über 100° erhitzt, schmelzen sie und zersetzen sich unter Bildung stickstofffreier Producte. In Wasser sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, bei längerem Kochen löst das Wasser indess eine geringe Menge auf, ohne dass das Aufgelöste sich beim Erkalten wieder ausscheidet. In Weingeist sind sie leicht löslich und bilden damit eine sehr bitter schmeckende, schwach sauer reagierende Flüssigkeit; durch Zusatz von Wasser wird das Picrolichenin aus dieser Lösung als voluminöser flockiger Niederschlag wieder ausgeschieden. In Aether, ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff ist es ebenfalls auflöslich. Auch von concentrirter Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure wird es aufgelöst, ohne dadurch eine merkliche Zersetzung zu erleiden; durch Wasser wird es auch aus diesen Auflösungen wieder gefällt. Wasser, welches kohlen-saures Kali enthält, löst es nur in geringer Menge auf, aber von Kalilauge wird es mit Leichtigkeit aufgelöst zu einer Flüssigkeit, die im Anfange eine rein rothe Farbe besitzt, nach und nach aber, wahrscheinlich durch den Einfluss der Luft, rothbraun wird. Aus der alkalischen Lösung fallen Säuren ein rothbraunes Pulver, welches weniger bitter schmeckt, als die unveränderte Substanz. Mit wässerigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäße in Berührung gebracht, wird das Picrolichenin im Anfange weich und harzähnlich, und löst sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die aber bald eine röthliche und dann safrangelbe Farbe annimmt. Gleich darauf trübt sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe, glänzende, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln daraus ab, während die Flüssigkeit ihre Farbe behält. Die ausgeschiedenen Krystalle verwittern beim Trocknen, schmecken nicht bitter, und sind in Weingeist, wässerigem Ammoniak und Kalilauge leicht löslich. In der Wärme entwickeln sie Ammoniak und bei 40° schmelzen sie zu einer harzähnlichen, stark klebenden Masse von intensiv kirschrother Farbe, die sich in Alkohol und wässerigem Ammoniak mit rother Farbe auflöst und in stärkerer Hitze Ammoniak entwickelt. Dieselbe rothe Substanz scheint auch zu entstehen, wenn man die ammoniakalische Auflösung des Picrolichenin an der Luft verdunsten lässt, wenigstens nimmt sie dabei ebenfalls eine rothe Farbe an. Die Zusammensetzung dieser Körper, und

¹⁾ Ann. der Pharm. Bd. I. S. 61.

das Picrolichenin selbst, ist bis jetzt nicht ermittelt. Letzteres wirkt nach Alms fiebertreibend.

Ein anderer Körper von bitterem Geschmack, welcher wahrscheinlich in verschiedenen Flechten-Species enthalten ist, jedoch bis jetzt nur aus der isländischen Flechte oder dem sogenannten isländischen Moose (*Cetraria islandica*) im reinen Zustande dargestellt wurde, ist das Cetrarin. Dasselbe ist Bd. II. S. 119 bereits beschrieben, wurde jedoch später von Knop und Schnedermann einer Untersuchung unterworfen, deren Resultate hier nachträglich mitgetheilt werden mögen. Nach dieser Untersuchung ist die Substanz, welche bisher den Namen Cetrarin führte, ein Gemenge verschiedener Körper, und das reine Cetrarin, welches nach den Eigenschaften, die es besitzt, passender Cetrarsäure genannt wird, kann zwar durch Ausziehen der Flechte mit Weingeist dargestellt werden, wird indess auf diese Weise nur in verhältnissmäßig geringer Menge erhalten. Ein besseres Verfahren zur Darstellung der Cetrarsäure besteht darin, dass man die Flechte mit einem Gemisch von Weingeist und kohlensaurem Kali auszieht; es bildet sich dann in der Lösung cetrarsaures Kali, und die Cetrarsäure wird daher durch ein solches Gemisch weit leichter und vollständiger ausgezogen als durch bloßen Weingeist. Man übergießt zu diesem Zwecke die zerschnittene Flechte in einer Destillirblase mit so viel starkem Weingeist, dass sie davon bedeckt wird, fügt auf jedes Pfund Weingeist etwa $\frac{1}{2}$ Loth kohlensaures Kali hinzu und lässt das Gemisch eine Viertelstunde lang kochen. Die Flüssigkeit wird dann noch heiß durch Abseihen und Auspressen möglichst von dem ungelösten Rückstande getrennt, hierauf — ohne sie lange mit der Luft in Berührung zu lassen, da die Cetrarsäure bei Gegenwart von Alkali dadurch rasch zersetzt wird — bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, und dann mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser gemischt, wodurch ein starker Niederschlag sich ausscheidet, der auf einem leinenen Tuche gesammelt und mit etwas Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen bildet er eine Masse von grünlicher Farbe, die um so intensiver ist, je länger das Kochen fortgesetzt wurde, und von dem eigenthümlichen chlorophyllähnlichen Bestandtheile der Flechte (Thallochlor) herrührt. Aufser diesem Körper und der Cetrarsäure enthält er noch wenigstens zwei andere, nämlich eine den fetten Säuren ähnliche, nicht bitter schmeckende organische Säure, die Lichesterinsäure, und in geringer Menge eine Materie, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, und die im Folgenden zur Abkürzung mit *C* bezeichnet wird. Um diese Körper zu trennen, wird der Niederschlag mit der 8- bis 10fachen Gewichtsmenge Weingeist von 40 bis 45 Proc. Alkoholgehalt ausgekocht und die bräunlichgelbe Flüssigkeit siedend heiß filtrirt. Sie enthält eine reichliche Menge Lichesterinsäure, dagegen nur wenig Cetrarsäure und ebenso nur kleine Mengen von Flechtengrün und dem Körper *C*, weil diese Materien in Weingeist von dieser Stärke nur wenig löslich sind. Beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die hauptsächlich aus Lichesterinsäure besteht, gemengt mit geringeren Mengen von Cetrarsäure und *C*, deren Gegenwart man mittelst des Mikroskopes dadurch erkennt, dass die Lichesterinsäure geschoben vierseitige Tafeln, die Cetrarsäure lange nadelförmige Krystalle und der Körper *C* runde, anscheinend amorphe Körnchen bildet. Das Auskochen des Niederschlages mit dem schwachen Weingeist wird noch zweimal oder so oft

wiederholt, bis die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidende Masse bei der Betrachtung durch das Mikroskop nur noch einen geringen Gehalt an Lichesterinsäure zu erkennen giebt, und die durch das Auskochen erhaltenen Flüssigkeiten können dann zur Darstellung der Lichesterinsäure benutzt werden (s. d. Art.). Der so von dem größten Theil dieser Säure befreite Niederschlag wird hierauf mit Aether behandelt, um den Rest derselben und zugleich das Flechtengrün zu entfernen. Man erwärmt und macerirt ihn zu diesem Zwecke unter häufigem Schütteln mit Aether, dem man etwas Rosmarinöl oder Camphor zusetzen kann, weil dadurch die Auflösung des Flechtengrünes befördert wird, filtrirt die ätherische dunkel grasgrüne Lösung ab, und behandelt den Rückstand so lange mit neuen Portionen Aether, bis er die grünliche Farbe gänzlich verloren hat. Wird dieses versäumt, so entstehen nachher aus dem Flechtengrün braune Oxydationsproducte, von denen die Cetrarsäure nur schwierig oder gar nicht befreit werden kann. Der Aether löst übrigens auch Cetrarsäure auf, von welcher man eine gewisse Menge durch theilweises Abdestilliren wieder gewinnen kann. Die mit Aether ausgezogene, nun grauweiß gefärbte Masse wird hierauf in 80 — 90procentigem Weingeist durch Kochen aufgelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und siedend heiß filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der größte Theil der Cetrarsäure nebst dem Körper *C* aus der Flüssigkeit ab; ein Theil, welcher gelöst bleibt, kann durch Abdampfen gewonnen werden, ist aber meist von bräunlicher Farbe und schwer zu reinigen, weshalb zur Auflösung gleich möglichst wenig Weingeist angewendet werden muss. Die ausgeschiedene Masse wird, wenn sie noch nicht weiß ist, nochmals aus Weingeist mit Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bis sie weiß erscheint. Um endlich den Körper *C* abzuscheiden, behandelt man die Masse mit einem Alkali, worin sich die Cetrarsäure auflöst, mit Zurücklassung von *C*. Da die Cetrarsäure bei Gegenwart eines freien Alkalis sich an der Luft rasch verändert und braun wird, so benutzt man hierzu am besten zweifach kohlensaures Kali und lässt die gemengte Masse mit der Auflösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit in Berührung, wobei die Cetrarsäure sich ziemlich leicht auflöst. Man filtrirt dann die Lösung sogleich in ein Gefäß, welches Salzsäure enthält, wodurch die Cetrarsäure als dicker flockiger Niederschlag abgeschieden wird, den man auf einem Filter sammelt und mit Wasser auswäscht. Wird er hierauf in kochendem Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit langsam erkalten gelassen, so erhält man vollkommen reine Cetrarsäure in blendend weißen Krystallen, von denen durch Abdampfen der Mutterlauge noch ein Theil, jedoch von minder reiner Beschaffenheit und gelblicher Farbe gewonnen werden kann.

Insofern man bei der Bereitung der Cetrarsäure nicht zugleich auch die Darstellung der Lichesterinsäure und der anderen Flechtensstoffe beabsichtigt, kann das Verfahren in der Art vereinfacht werden, dass man den zunächst aus der Flechte dargestellten grünen Niederschlag mit einem Gemisch von Rosmarinöl und schwachem Weingeist in der Kälte so lange auswäscht, bis die Flüssigkeit farblos abfließt. Letztere enthält dann hauptsächlich die Lichesterinsäure und das Flechtengrün, während die Cetrarsäure zurückbleibt, gemengt mit dem Körper *C*, der dann auf angegebene Art abgeschieden wird.

Die so dargestellte Säure bildet nach dem Trocknen ein lockeres

Haufwerk glänzender haarfeiner Krystalle, die unter dem Mikroskop als lange Nadeln erscheinen. Sie besitzt einen intensiv und rein bitteren Geschmack, ist nicht flüchtig und lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser ist sie fast gar nicht löslich, ertheilt demselben jedoch beim Kochen einen schwach bitteren Geschmack. Von kochendem Alkohol wird sie in großer Menge aufgelöst, und um so leichter, je stärker derselbe ist; beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt der größte Theil wieder heraus. Von Aether wird sie in geringerer Menge, von fetten und ätherischen Oelen gar nicht aufgelöst. Sie verliert in der Wärme und, wie es scheint, auch bei ihrer Verbindung mit Basen, kein chemisch gebundenes Wasser, und ist nach der Formel: $C_{34}H_{16}O_{15}$ zusammengesetzt.

Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird sie leicht aufgelöst, und durch Säuren als weißer flockiger Niederschlag wieder gefällt. Diese Auflösungen schmecken außerordentlich bitter, weit mehr, als die Säure im freien Zustande, weil diese in wässrigen Flüssigkeiten wenig löslich ist. Im frischen unveränderten Zustande sind sie rein und lebhaft gelb gefärbt, durch Einwirkung der Luft nehmen sie aber rasch eine bräunliche Farbe an, die, namentlich in der Wärme, sehr bald dunkelbraun wird, indem der bittere Geschmack zugleich in demselben Masse sich vermindert. Säuren fällen aus der so veränderten Lösung einen schmutzig braunen Niederschlag. Am schnellsten erleidet diese Veränderung das cetrarsäure Ammoniak. Es entsteht durch Auflösen der Cetrarsäure in wässrigem Ammoniak, und bildet dann eine Lösung von schöner hochgelber Farbe, die aber sehr bald braun wird, so dass das Salz auf diese Art nicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. Man erhält es aber, indem man über Cetrarsäure trockenes Ammoniakgas leitet, am besten in einem Apparat, aus welchem die Luft vorher durch Wasserstoffgas ausgetrieben wurde, und aus welchem nachher auch das überschüssige Ammoniak durch Wasserstoffgas entfernt wird. Das Ammoniak wird mit lebhafter Wärme-Entwicklung von der Cetrarsäure absorbiert, die sich dabei citrongelb färbt und um 10,2 Proc. an Gewicht zunimmt, woraus für die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes die Formel $2 NH_3 + C_{34}H_{16}O_{15}$ oder vielleicht $2 NH_4O + C_{34}H_{14}O_{13}$ abgeleitet wurde. Dasselbe besitzt einen schwachen Ammoniakgeruch, von welchem es aber durch Hinstellen über Schwefelsäure leicht befreit wird. Es ist dann geruchlos, von gelber Farbe, erleidet im trockenen Zustande an der Luft nur langsam eine Veränderung und wird vom Wasser sehr leicht zu einer gelben, neutral reagirenden Flüssigkeit aufgelöst. Durch Fällung dieser Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsäurem Bleioxyd erhält man das cetrarsäure Bleioxyd. Es bildet einen gelben, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher nach der Formel $2 PbO + C_{34}H_{16}O_{15}$ oder vielleicht $2 PbO + C_{34}H_{14}O_{13} + 2 HO$ zusammengesetzt zu seyn scheint. Cetrarsäures Silberoxyd bildet ebenfalls einen gelben Niederschlag, welcher aber sehr bald braun wird.

Die braune Substanz, welche aus der Cetrarsäure durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft gebildet wird, ist in ihrem Verhalten der Humin- oder Ulminsäure ähnlich, weshalb sie Lichulminsäure genannt werden kann. Sie entsteht in allen Fällen, wo Cetrarsäure bei Gegenwart eines Alkalis oder einer alkalischen Erde mit Luft und Feuchtigkeit in Berührung ist, vorzüglich rasch aber aus dem cetrar-

sauren Ammoniak, und durch ihre Bildung finden mehrere bei dem Wachsthum der isländischen Flechte sich zeigende Erscheinungen ihre Erklärung (s. Flechte, isländische). Sie kann durch Kochen der Cetrarsäure mit Kalilösung bei Zutritt der Luft, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, und darauf folgende Fällung mit Salzsäure dargestellt werden, und besteht dann nach dem Trocknen bei 80° aus 60,7 Kohlenstoff, 4,3 Wasserstoff und 35,6 Sauerstoff, welche Zahlen der empirischen Formel $C_{30}H_{13}O_{13}$ entsprechen. Bei ihrer Bildung entsteht zugleich Kohlensäure. Sie ist in Wasser in geringer Menge mit bräunlicher Farbe löslich. Von Kali und Ammoniak wird sie mit dunkelbrauner Farbe leicht aufgelöst, und letztere Lösung trocknet im Vacuum neben Schwefelsäure zu einer amorphen dunkel braunschwarzen Masse aus, die sich in Wasser wieder leicht auflöst und mit Metall- und Erdsalzen Niederschläge giebt. Schn.

Flechtenfaser }
 Flechtengrün } s. Flechte, isländische.

Flechtenroth s. Erythrinsäure Bd. II, S. 968 und Orcin.

Flechtensäure s. Fumarsäure.

Flechtenstärke, Flechtenstärkemehl. Verschiedene Flechten-Species enthalten einen Bestandtheil, welcher beim Kochen der Stärke mit Wasser eine schleimige Auflösung bildet, und dem Auszug die Eigenschaft ertheilt, beim Erkalten zu einer consistenten gallertähnlichen Masse zu erstarren. Dieser Bestandtheil, welcher jedoch wahrscheinlich nicht bei allen solchen Flechten von ganz gleicher Natur ist, wird im Allgemeinen Flechtenstärke, auch Lichenstärke, Lichenin, Moosstärke genannt. Letztere Benennung, die in Beziehung zu seinem Vorkommen nicht richtig ist, verdankt er dem Umstande, dass er in der isländischen Flechte oder dem sogenannten isländischen Moose (*Cetraria islandica* Ash.) in vorzüglich reichlicher Menge enthalten ist und bis jetzt nur aus dieser Flechte in einigermaßen reinem Zustande dargestellt wurde. Nach Berzelius, welcher diesen Körper zuerst näher untersuchte, erhält man ihn daraus, indem man die Flechte zuerst durch Behandlung mit alkalihaltigem Wasser von Cetrarsäure und dem daraus entstandenen braunen Oxydationsproduct befreit, und dann mit Wasser auskocht. Die fein zerhackte Flechte wird zu diesem Zwecke mit kaltem Wasser, welches etwa $\frac{1}{300}$ seines Gewichtes kohlen-saures Kali enthält, 24 Stunden lang macerirt, die braune und bittere Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch abgeseiht und der Rückstand so lange mit neuen Portionen kalten Wassers behandelt, bis dasselbe nicht mehr bitter schmeckt und keine alkalische Reaction mehr annimmt. Die Flüssigkeit darf dabei jedesmal nur abgeseiht und die Flechte nicht ausgepresst werden, weil dabei auch ein Theil der Stärke, welche durch diese Behandlung erweicht ist, herausgedrückt und dem Wasser beigemischt werden würde. Die Flechte wird hierauf mit ihrem 9fachen Gewichte Wasser gekocht, bis $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit verdampft ist, die Auflösung kochendheiß durch Leinwand abgeseiht und das Ungelöste ausgepresst. Man erhält so eine ziemlich klare und farblose Flüssigkeit von schleimiger Consistenz, die beim Erkalten sich mit einer Haut bedeckt und dann zu einer un-

durchsichtigen, graulichen Gallerte erstarrt, indem die in der heißen Flüssigkeit aufgelöste Stärke sich in einem sehr aufgequollenen Zustande abscheidet. Die gelatinöse Masse zieht sich nach und nach zusammen, bekommt Risse und trennt sich von der Flüssigkeit, welche, wenn man die Masse auf ein leinenes Tuch gebracht oder auf Fließpapier gelegt hat, allmählig bis zu einem gewissen Grade ausfließt. Der Rückstand bildet eine unreine Flechtenstärke; nach dem Austrocknen ist er knochenhart, von schwarzer Farbe und glasigem Bruch, kann jedoch, nach *Guerin-Varry*, in reinerer Form dargestellt werden, indem man ihn wieder in siedendheißem Wasser auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit Alkohol vermischt, welcher die Flechtenstärke als einen farblosen gelatinösen Niederschlag ausfällt, während die schwarz färbende Materie gelöst bleibt. Die gefällte Substanz bildet nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelbliche Masse. *Payen* stellte sie dar, indem er die Flechte nach einander mit Wasser, Aether, Alkohol, kohlen saurem Alkali und verdünnter Salzsäure behandelte, dann mit Wasser von 90° auszog und die Flüssigkeit im luftleeren Raume eintrocknen ließ. Wurde der dabei bleibende Rückstand noch mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen, so bildete er eine durchscheinende, vollkommen farblose Masse, die indess nach *Payen* noch nicht reine Flechtenstärke ist, sondern noch eine gewisse Menge Inulin enthält, welches dadurch erkannt werden kann, dass man die Flechtenstärke durch Auflösen in heißem Wasser und Behandlung mit Diastas in Dextrin und Zucker verwandelt, und dann die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, worauf das Inulin sich beim Erkalten ausscheiden soll. Auch *Mulder* nimmt an, dass die Flechtenstärke mit etwas Inulin gemengt ist, und trennt beide dadurch, dass er das Gemisch in kochendem Wasser auflöst und die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, wodurch bloß die Flechtenstärke gefällt wird.

Nach *Payen* und *Mulder* hat die Flechtenstärke dieselbe Zusammensetzung, wie die gewöhnliche Stärke, besteht also aus $C_{12}H_{10}O_{10}$. Ersterer nimmt jedoch an, dass sie 1 At. chemisch gebundenes, durch Verbindung mit Basen austreibbares Wasser enthält; nach ihm besteht nämlich der in der heißen wässrigen Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd gebildete Niederschlag, wenn man ihn bei 180° trocknet, aus $2PbO + C_{12}H_9O_9$. Nach *Mulder* enthält die Flechtenstärke kein Wasser und die Bleiverbindung besteht, wenigstens bei 120° , aus $2PbO + C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Flechtenstärke bildet eine durchaus amorphe, im trockenen Zustande mehr oder weniger durchscheinende und hornähnliche Masse, meist von schwach gelblicher Farbe und ohne merklichen Geschmack. In kaltem Wasser quillt sie wieder auf, und eine geringe Masse scheint sich dabei wirklich in dem Wasser aufzulösen. In Alkohol und Aether ist sie ganz unlöslich. Von kochendem Wasser wird sie zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst, die nach dem Erkalten eine farblose, mehr oder weniger durchscheinende Gallerte bildet. 1 Thl. Flechtenstärke kann nach *Berzelius* 23 Thle. Wasser in eine consistente Gallerte verwandeln. Mit Jod färbt sich die heiße Lösung grün oder bräunlichgrün, was *Mulder* davon ableitet, dass die Flechtenstärke, welche im reinen Zustande durch Jod gelb werden soll, außer Inulin auch eine kleine Menge Amylum enthält, wodurch dann als Gemisch von Gelb und Blau, Grün entsteht. Nach ihm setzt

eine verdünnte und mit Jod vermischte Abkochung der isländischen Flechte in der Ruhe am Boden eine gelbe und oben eine blaue Schicht ab. Wird die wässerige Lösung abgedampft, so scheidet sich die Flechtenstärke an der Oberfläche als eine Haut ab, die allmählig zusammenschrumpft und durch eine andere ersetzt wird, und deren Bildung das Verdampfen der Flüssigkeit beträchtlich erschwert. Durch längeres Kochen ihrer Lösung verliert sie die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren. Wahrscheinlich verwandelt sie sich dabei in Dextrin oder Zucker, was wenigstens durch Digeriren oder Kochen mit verdünnten Säuren geschieht. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure giebt sie Oxalsäure und Zuckersäure, keine Schleimsäure. Von wässrigem Kali wird sie leicht aufgelöst, ohne zu gelatiniren, und durch Säuren wieder gefällt. Mit Barytwasser giebt sie keinen Niederschlag, aber gegen Borax und Galläpfelauszug verhält sie sich ebenso wie die gewöhnliche Stärke.

Die Flechtenstärke ist nicht, wie das Amylum, in Form von Körnern in den Zellen der Pflanzen abgelagert, sie bildet vielmehr, wenigstens bei der *Cetraria islandica*, die Intercellularsubstanz, und ist als solche gleichförmig zwischen den Zellen verbreitet, namentlich zwischen den feinen Zellen der äußeren Rindenschicht. Man erkennt dies, indem man einen Schnitt derselben mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, durch das Mikroskop betrachtet, wobei man die Flechtenstärke in der Säure zu einer wasserhellen Gallerte aufquellen und die Zellen aus einander treten sieht. Die Behandlung mit Salzsäure bietet sogar ein einfaches Mittel dar, die Flechtenstärke im reinen Zustande darzustellen. Man übergießt dazu die von anhängenden fremdartigen Theilen gereinigte Flechte mit concentrirter Salzsäure, worin sie alsbald zu einer schleimigen Masse zergeht, verdünnt diese mit einer angemessenen Menge Wasser und bringt sie dann auf ein wollenes Tuch, um die saure und schleimige Stärkelösung von der Zellensubstanz zu trennen. Sie ist noch durch suspendirte Theile verunreinigt, kann indess nicht filtrirt, sondern muss dadurch gereinigt werden, dass man durch Zusatz von Alkohol einen Theil der Stärke als gelatinösen Niederschlag ausfällt und die Flüssigkeit mit demselben stark schüttelt, wobei er die verunreinigenden Theile in sich einschließt. Die ganze Masse wird dann auf ein wollenes Tuch gebracht, und die im Anfange trübe ablaufende Flüssigkeit auf dasselbe zurückgegossen, bis sie ganz klar durchfließt, worauf sie mit mehr Alkohol vermischt und dadurch die Flechtenstärke als blendendweißer Niederschlag abgeschieden wird, den man mit Alkohol auswäscht. Nach dem Trocknen bildet sie eine fast farblose, durchscheinende Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entspricht. Mit Wasser quillt sie auf und wird in diesem Zustande durch Jod ebenso blau gefärbt wie Amylum. Mit kochendem Wasser bildet sie eine vollkommen klare Auflösung, die ganz das oben angegebene Verhalten zeigt und durch Jod auch nicht blau, sondern grünlich oder bräunlich gefärbt wird. Die durch Alkohol aus dieser Lösung abgeschiedene Stärke nimmt dagegen mit Jod wieder eine blaue Farbe an. Es scheint hiernach, dass der Stärke nur im aufgequollenen, nicht wirklich gelösten Zustande diese Eigenschaft zukommt, und dass das Amylum aus dem Grunde unter allen Umständen mit Jod blau wird, weil es mit Wasser nur eine aufgequollene Masse und keine wirkliche Lösung bilden kann (Knopp und Schnedermann).

Manche Flechten-Species enthalten eine Stärkeart, die von der beschriebenen abweicht. *Lichen fastigiatus* z. B. giebt, mit kochendem

Wasser u. s. w. ebenso wie die isländische Flechte behandelt, eine Stärke, deren Auflösung in kochendem Wasser zwar schleimig ist, und beim Einkochen sich mit einer Haut bedeckt, aber durchaus nicht gelatinirt. Völlig eingetrocknet ist diese Stärke in kaltem Wasser ebenfalls fast unlöslich und quillt damit auf. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen mehr durchscheinenden und schleimigen Niederschlag. Durch Galläpfelauszug wird sie nicht gefällt. Aus *Lichen fraxineus* lässt sich auf gleiche Art eine Substanz darstellen, die dieselben Eigenschaften besitzt, aber weder durch basisch essigsaures Bleioxyd, noch durch Galläpfelauszug gefällt wird. Beide Stärkearten sind übrigens von Inulin begleitet, welches sich beim Erkalten der Abkochung pulverförmig ausscheidet (Berzelius). *Schn.*

Fleisch. Das Fleisch oder die Muskelsubstanz ist, anatomisch betrachtet, ein combinirtes Gewebe, in dessen Zusammensetzung mehrere Formelemente eingehen, nämlich eigenthümliche Fasern, Bindegewebe, Nerven, Blut- und Lymphgefäße. Den hauptsächlichsten Bestandtheil machen die eigentlichen Muskelfasern, die Muskelprimitivbündel aus, Stränge von $\frac{1}{140}$ bis $\frac{1}{30}$ mm. Breite, die auf ihrer Oberfläche quergestreift erscheinen und meistens mit einer dünnen körnigen Hülle, dem Sarcolemma, umgeben sind. Zuweilen gewahrt man an ihnen eine deutliche Längsfaserung. Eine große Anzahl dieser Primitivfasern wird durch Bindegewebe zu Bündeln vereinigt, welche letzteren wieder zu größeren Bündeln und diese endlich zu vollständigen Muskeln zusammentreten. Zwischen den Primitivbündeln verlaufen in verschiedenen Richtungen Gefäße und Nerven, während das Bindegewebe mit Fettzellen mehr oder weniger angefüllt ist. Das Ganze ist von einer sauer reagirenden Flüssigkeit durchtränkt. Seiner chemischen Beschaffenheit nach ist das Fleisch, wie sich aus der Mannichfaltigkeit der dasselbe constituirenden Formbestandtheile erwarten lässt, eine sehr zusammengesetzte Substanz. Wir unterscheiden in derselben zunächst 1) die eigentliche Fleischsubstanz und 2) die Fleischflüssigkeit, von welcher die erstere durchdrungen ist.

1) Die Fleischsubstanz.

Wäscht man fein zerhacktes Fleisch wiederholt mit Wasser aus und presst den Rückstand, so bleibt eine röthlichgraue oder weißgeschmack- und geruchlose Masse zurück, welche außer leimgebendem Gewebe, Blut- und Lymphgefäßen und Nervensubstanz der Hauptsache nach aus Muskelfasern besteht. Diese letzteren lassen sich in keiner Weise vollständig isoliren. Die Elementaranalysen, welche mit derselben angestellt wurden, haben daher nur einen approximativen Werth. Die gewöhnliche Annahme, dass die Muskelfasern in ihrer chemischen Natur mit dem Fibrin übereinstimmen, welche sich auf das Verhalten derselben gegen Essigsäure, Kalilauge u. s. w. stützt (Aufquellen und theilweise Lösung in Essigsäure, Löslichkeit in Kalilauge, gelbe Färbung durch Salpetersäure, Fällung der essigsauren Lösung durch Kaliumeisencyanür u. s. w.), entbehrt streng genommen einer genauen Nachweisung. Der Umstand, dass die Querstreifen der Primitivbündel bei der Behandlung mit Essigsäure und Kalilauge sich gar nicht oder nur wenig verändern, während die zwischen denselben liegende Substanz aufquillt, durchscheinend und zuletzt gelöst wird, macht vielmehr wahrscheinlich, dass die Muskelfasern aus zwei verschiedenen Substanzen bestehen. Auch die Elementaranaly-

sen, welche mit möglichst reiner Substanz angestellt wurden, ergaben constant eine geringere Quantität Kohlenstoff, als dem Fibrin zukommt. Schmidt¹⁾ fand nach Abzug der Asche in der möglichst gereinigten Muskelsubstanz bei

	<i>Astacus fluviat.</i>		<i>Melalontha vulg.</i>
C	52,14	52,39	52,08
H	7,10	7,18	7,14
N	15,22	15,44	15,34

2) Die Fleischflüssigkeit

besteht, abgesehen von dem Blute, welches die Gefäße noch einschließen, aus einem sauren Liquidum, in welchem eine Reihe interessanter Stoffe, über die wir in neuester Zeit durch die Arbeit von Liebig Aufschluss erhalten haben, enthalten sind. Beim Erhitzen derselben scheiden sich zunächst farblose Flocken von Albumin aus, während die Flüssigkeit die rothe Färbung noch beibehält. Erst bei höherer Temperatur tritt die Abscheidung des Farbstoffs ein. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark sauer, selbst bei blutreichem Fleische. Sie enthält als Ursache dieser sauren Reaction freie Milchsäure und eine eigentümliche Säure, die Inosinsäure, ferner krystallinische organische Stoffe, Kreatin und Kreatinin, von welchen die letztere eine organische Base ist, und endlich noch extractive Materien und unorganische Verbindungen.

a) Das Kreatin.

Diese Substanz wurde 1835 von Chevreul entdeckt. Spätere Versuche, dieselbe genauer zu studiren, missglückten, nur Wöhler gelang es, zu zeigen, dass sie nicht mit dem Allantoin identisch sey. Die Schwierigkeit der Darstellung fand Liebig in der freien Säure begründet, durch welche das Kreatin seine Krystallisirbarkeit einbüßt. Das Verfahren von Liebig besteht in Folgendem. Die durch Aufkochen von Albumin und Farbstoff befreite Fleischflüssigkeit wird durch ein Tuch geseiht, dann filtrirt und mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Baryt versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag, bestehend aus phosphorsäurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde, wird abfiltrirt und das Filtrat sodann vorsichtig abgedampft, wobei sich, wenn überschüssiger Baryt zugesetzt wurde, an der Oberfläche kohlen-saurer Baryt ausscheidet. Wenn die Flüssigkeit Syrupconsistenz erreicht hat, so überzieht sich die Oberfläche mit einer Haut, welche in Wasser, ohne sich zu lösen, aufquillt. Dies ist besonders der Fall bei Pferde- und Kalbfleischbrühe, weniger bei der von Ochsenfleisch. Sobald das Flüssigkeitsquantum bis auf $\frac{1}{20}$ eingengt ist, stellt man sie an einem mäßig warmen Orte zum weiteren Verdampfen hin, wo sich dann nach und nach das Kreatin in Form kleiner farbloser Nadeln ausscheidet. Das so erhaltene Kreatin wird durch ein Filtrum von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen, dann in heißem Wasser gelöst und, wenn nöthig, mit etwas Thierkohle gereinigt, worauf man es in vollkommen reinen Krystallen erhält. Diese sind farblos, durchsichtig und von starkem Glanze; sie gehören dem klinorhombischen Systeme an. Bei 100° verlieren sie Wasser und werden matt. Der Wasserverlust beträgt 12,08 Proc. oder 2 Aequivalent. Das

¹⁾ Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere. Seite 22.

krystallisirte Kreatin besteht nach Liebig aus $C_8H_9N_3O_4 + 2H_2O$. Die Formel des getrockneten ist $= C_8H_9N_3O_4$.

Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser; 1 Thl. Kreatin löst sich in 74,4 Wasser von $18^\circ C$.; in kaltem Weingeist ist es so gut wie unlöslich. Der Geschmack desselben ist bitter, im Schlunde kratzend. Es hat keinen basischen Charakter. Merkwürdig ist die Einwirkung starker Mineralsäuren. Aus der in der Kälte mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Kreatin unverändert aus. Erhitzt man die mit Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure versetzte Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Krystalle, welche Verbindungen der Säuren mit einer neuen Substanz, dem Kreatinin, sind. Dasselbe findet sich auch neben dem Kreatin in der Fleischflüssigkeit präformirt. Auf die Darstellung und Eigenschaften desselben werden wir weiter unten zurückkommen.

Fügt man zu einer kochend gesättigten Lösung von Kreatin das zehnfache Gewicht desselben an reinem krystallisirten Aetzbaryt, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Später entwickelt sich Ammoniak, dessen Bildung von der Ausscheidung kohlen-sauren Baryts begleitet wird. Nach dem Filtriren, wobei nur kohlen-saurer Baryt auf dem Filter bleibt, enthält die Flüssigkeit eine neue Base, welche von Liebig Sarkosin genannt wurde. Den in der Flüssigkeit noch enthaltenen Baryt schafft man durch einen Strom von Kohlensäure weg, dampft bis zur Syrupsconsistenz ab, worauf bei ruhigem Stehen sich das Sarkosin ausscheidet. Dasselbe bildet gerade rhombische Säulen, deren Enden zugespitzt sind. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 100° behalten sie ihr Ansehen, sie schmelzen bei einer etwas höheren Temperatur und verflüchtigen sich ohne Rückstand. Die Analyse ergab $C_6H_7NO_4$. Das Sarkosin bildet mit Säuren Salze, mit Sublimat, essigsaurem Kupferoxyd, Platinchlorid geht es Doppelverbindungen ein. Das schwefelsaure Sarkosin ist in kaltem Weingeist schwierig, in heißem leichter löslich und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten derselben in vierseitigen, stark glänzenden Krystallen aus. In Wasser ist es leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer. Bei 100° verliert es 6,6 Proc. Wasser.

Subtrahirt man von den Elementen des Kreatins die des Sarkosins, so hat man: $C_8H_{11}N_3O_6 - C_6H_7NO_4 = C_2H_4N_2O_2$, welches letztere Glied Harnstoff ist. In der That zerlegt sich das Kreatin bei der Behandlung mit Baryt in Sarkosin und Harnstoff, welcher letzterer vor Vollendung der Operation in der Lösung nachgewiesen werden kann.

b) Inosinsäure.

Sie ist an Baryt und Kali gebunden, in der Mutterlauge vom Kreatin enthalten. Man engt dieselbe etwas weiter ein und versetzt sie mit kleinen Portionen Alkohol, bis sie sich milchig trübt, worauf nach einigen Tagen gelbe oder weiße körnige, blätterige oder nadelförmige Krystalle absetzen. Diese bestehen aus einem Gemenge von verschiedenen Substanzen, unter welchen man immer Kreatin findet. Die Hauptsache machen inosinsaure Salze aus, inosinsaures Kali oder Baryt oder beide, je nach der Menge des Barytzusatzes zu der ursprünglichen Flüssigkeit.

Um die Säure für sich darzustellen, löst man den obigen Krystallabsatz in heißem Wasser und setzt eine Auflösung von Chlorbarium hinzu, worauf man nach dem Erkalten Krystalle von inosinsaurem Baryt erhält, die nach einer zweiten Krystallisation vollkommen rein sind. Die

reine Säure erhält man leicht, indem man das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt.

Die wässrige Lösung der Inosinsäure ist von saurem, angenehm fleischbrühartigem Geschmack. Durch Alkohol wird sie in weissen, nicht krystallinischen Flocken gefällt. In Aether ist sie unlöslich. Die wasserfreie Säure besteht aus $C_{10}H_6N_2O_{10}$.

Die freie Säure und die löslichen Salze derselben fallen essigsaures Kupferoxyd in grünblauen Flocken. Silbersalze werden durch inosinsaure Salze weifs, Bleisalze ebenfalls weifs gefällt. Die Salze der Inosinsäure mit alkalischen Basen verbreiten beim Erhitzen auf Platinblech einen starken und angenehmen Bratengeruch.

Das inosinsaure Kali erhält man aus der Barytverbindung durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts mit kohlen-saurem Kali. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen feinen vierseitigen Prismen. In Weingeist unlöslich. Verliert bei 100° 7 Atome Krystallwasser, besteht aus 1 At. Kali und 1 At. Inosinsäure.

c) Kreatinin.

Setzt man zu der Mutterlauge von den inosinsauren Salzen etwa das fünffache Volum Alkohol, so trennt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten. Wird die leichtere Schicht abgehoben und mit Aether versetzt, so scheidet sich wiederum eine leichtere Schicht über einer schwereren aus. Die schwere syrupartige, gelbliche Flüssigkeit ist eine ziemlich reine Lösung von milchsaurem Kali. Die leichtere enthält ebenfalls davon, ihr Hauptgehalt ist aber Kreatinin. Dampft man die letztere Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein, so erstarrt sie durch Ausscheidung von Kreatininkrystallen, die man durch Auswaschen mit Alkohol rein erhält.

Das Kreatinin ist in kaltem Wasser löslich, noch leichter in heissem; 11,5 Thle. Wasser von 16° lösen 1 Thl. Kreatinin. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Sie schmeckt in concentrirtem Zustande kaustisch. Die Krystalle des Kreatinins gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sie sind gebildet durch das Prisma ∞P , die basische Endfläche $0 P$ und die klinodiagonale Endfläche $\infty P \infty$. Der Winkel $0 P : \infty P \infty = 69^{\circ} 24'$, der Winkel, unter welchem die Seitenflächen ∞P in dem orthodiagonalen Durchschnitte zusammentreffen, ist $= 98^{\circ} 20'$, der Winkel $\infty P \infty$ mit $\infty P = 130^{\circ} 50'$.

Die Zusammensetzung des Kreatinins ist $= C_8H_7N_3O_2$. Es besitzt alle Eigenschaften einer Salzbasis, und bildet mit mehreren Säuren krystallisirende Salze.

Das salzsaure Kreatinin krystallisirt in kurzen, durchsichtigen, farblosen Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Kreatininplatinchlorid erhält man beim Vermischen einer Auflösung von salzsaurem Kreatinin mit Platinchlorid in morgenrothen Säulen.

Das schwefelsaure Kreatinin bildet quadratische Tafeln.

d) Milchsäure.

Schon 1807 wurde von Berzelius aus der Fleischflüssigkeit ein saurer Syrup gewonnen, den er für Milchsäure hielt. Ein bestimmter Nachweis des Vorhandenseyns dieser Säure wurde jedoch erst in neuester Zeit von Liebig geliefert. Sie findet sich als milchsaures Kali in der Mutterlauge von den inosinsauren Salzen, aus welcher die Milchsäure durch Ausziehen mit Alkohol, Zersetzung der Kaliverbindung durch Schwefelsäure oder Oxalsäure, Ausziehen mit Aether gewonnen werden kann.

e) Die extractiven Materien der Fleischflüssigkeit, wie sie bisher beschrieben wurden, sind ihrer eigentlichen Natur nach unbekannt. Sie sind wahrscheinlich Gemenge verschiedenartiger Stoffe, deren Isolirung bis jetzt nicht möglich war. Die eben aufgeführten, von Liebig entdeckten Substanzen wurden früher den Extractivstoffen zugezählt.

f) Die unorganischen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit bestehen aus phosphorsauren Alkalien und Chlormetallen, nebst phosphorsaurer Kalk- und Talkerde. Schwefelsaure und kohlen-saure Alkalien finden sich nach Liebig in der Asche nicht. Der Menge nach sind die alkalischen Salze bei weitem vorwiegend. Chevreul fand, dass die unorganischen Bestandtheile der Fleischbrühe von Ochsen etwas mehr, als ein Viertel der überhaupt in derselben enthaltenen Stoffe ausmachen. Von diesen waren 81 Proc. in Wasser löslich, der unlösliche Rückstand enthielt 5,77 phosphorsauren Kalk und 13,23 Talkerde. Die phosphorsauren Alkalien sind in der Fleischflüssigkeit vom Ochsen, Pferde und Reh zwei- und dreibasische Verbindungen, in der Hühnerfleischbrühe dagegen sind neben zweibasischen auch noch einbasische enthalten. Bemerkenswerth ist, bei Vergleichung der unorganischen Bestandtheile des Fleisches mit denen des Blutes, dass sich in ersterem Kalisalze, Chlorkalium, aber nur Spuren von Kochsalz finden, während im Blute Chlornatrium und Natronsalze, aber nicht wesentlich Kalisalze vorhanden sind.

Die Mengenverhältnisse der eben beschriebenen Bestandtheile des Fleisches waren wiederholt Gegenstand der Untersuchung. Im Ochsenfleische fand Berzelius:

Wasser	77,17
Fleischfaser, Gefäße, Nerven, Zellstoff.	17,70
Albumin und Hämatoglobulin	2,20
Alkoholextr. mit Salzen	1,80
Wasserextr. mit Salzen	1,05
Eiweißhaltiger phosphors. Kalk	0,08.

Aehnliche Verhältnisse wurden von anderen Forschern in dem Fleische der übrigen Säugethiere gefunden. Das Fleisch der Vögel ist im Allgemeinen reicher an extractiven Materien. Das der Fische und Amphibien ist reicher an Wasser und enthält ebenfalls mehr Extractivstoffe, als das der Säugethiere.

F.

Fleischbrühe. Sie enthält die eben beschriebenen, in heißem Wasser löslichen Stoffe der Fleischsubstanz: Kreatin, Kreatinin, extractive Materien, inosin- und milchsäure Salze, phosphorsaure Alkalien, Chlorkalium, phosphorsaure Talkerde nebst Spuren von phosphorsaurer Talkerde. Sie ist sauer von freier Milch- und Inosinsäure. Alle diese Substanzen sind im Fleische vorgebildet. Der durch Kochen gebildete Leim stellt einen untergeordneten Bestandtheil dar. Aus 32 Pfund knochen- und fettfreiem Ochsenfleische lässt sich ungefähr 1 Pfund trockenes Fleischextract darstellen. Die Verfälschung desselben mit Leim, welche in den sogenannten Bouillontafeln häufig vorkommt, kann leicht nachgewiesen werden. Von dem ächten Fleischextract lösen sich nämlich 80 Proc. in Weingeist von 85 Proc., während von dem gewöhnlichen mit Leim verfälschten höchstens 4 bis 5 Proc. gelöst werden.

F.

Fliegenstein, Fliegenkobalt, s. Arsen Bd. I. S. 494.

Flintglas s. Glas.

Flötz ist ein älterer Ausdruck für Lager (s. d.). Man sagt z. B. Kupferschiefer-Flötz, Steinkohlen-Flötz u. s. w. Jedoch pflegt man hauptsächlich nur die in der sogenannten Flötz-Formation — zwischen der Uebergangs- und der tertiären Formation — vorkommenden Lager nutzbarer Fossilien damit zu bezeichnen. Von Flötzen im Ur- oder Uebergangsgebirge spricht der Geognost wohl nie, sondern hier belegt man solche Vorkommnisse entweder mit dem Namen Lager, oder nennt sie, in gewissen Fällen, auch wohl Zone, Fallband, Ausscheidung (z. Th.) u. s. w.

Th. S.

Flohsamenschleim. Die Samen von *Plantago Psyllium*, *P. Cynops* und wahrscheinlich noch anderen Arten dieser Gattung, welche unter dem Namen Flohsamen im Handel vorkommen, enthalten eine Art von Pflanzenschleim, welcher durch Schütteln mit Wasser daraus ausgezogen werden kann und damit eine schleimige Flüssigkeit bildet, die zur Appretur der Seidenwaaren, zur Verdickung der Farben u. s. w. angewandt wird. Nach C. Schmidt¹⁾, welcher diesen Schleim untersuchte, ist derselbe in den äußersten Zellenlagen der Epidermis enthalten. Bringt man diese Zellen mit Wasser in Berührung, so saugen sie dasselbe ein, vergrößern beträchtlich ihr Volum, und werden dann, indem der Schleim an das Wasser übergeht, wahrscheinlich gesprengt, was durch Beobachtung mittelst des Mikroskopes nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, weil in dem Mafse, als die Aufquellung erfolgt, die Contouren der Zellen mehr und mehr undeutlich werden und sich der Beobachtung entziehen. Durch Schütteln der Samen mit kaltem Wasser und darauf folgendes Durchsiehen durch Flanell erhält man den Schleim in Form einer klaren und farblosen, sehr dicken und gelatinösen Flüssigkeit, die jedoch auch eine geringe Menge stickstoffhaltiger Substanzen enthält. Durch Alkohol wird er daraus in fibrinähnlichen Fäden abgeschieden. Um ihn in reinerer Form darzustellen und möglichst von den unorganischen Beimengungen zu befreien, werden diese zwischen Leinwand gepresst, dann wiederholt in Wasser gelöst, und diese Auflösung oder Aufquellung jedes Mal mit salzsäurehaltigem Weingeist gefällt, worauf man ihn mit Weingeist auswäscht. Er lässt dann, bei 110° getrocknet, beim Verbrennen noch 1,233 Proc. Asche zurück, welche aus phosphorsaurem Eisenoxyd und Gyps besteht, und die in ihm enthaltene organische Substanz besteht aus 45,33 Kohlenstoff, 6,24 Wasserstoff und 48,43 Sauerstoff, scheint also Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie das Wasser zu enthalten. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme wird er in kurzer Zeit in Gummi und Traubenzucker verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man ihn in der Wärme mit stickstoffhaltigen Substanzen, z. B. frischem Weizenkleber, in Berührung bringt, und schon durch die in dem rohen Schleim enthaltenen, stickstoffhaltigen Substanzen kann er theilweise diese Umwandlung erleiden. Von dem Quittenschleime, welchem er sehr ähnlich ist, weicht er dadurch ab, dass er durch Säuren und Alkalien nicht coagulirt wird.

Schn.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI. S. 48.

Florentiner Flasche wird ein Glasgefäß genannt, welches zuerst in Florenz in Gebrauch gekommen ist und dazu dient, die ätherischen Oele von dem bei ihrer Destillation mit übergehenden Wasser zu scheiden. Es besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche, in deren Seitenwand nahe über dem Boden eine S förmig gebogene Glasröhre eingeschmolzen ist, deren höchster Theil jedoch um einen oder zwei Zoll tiefer liegt, als die Mündung der Flasche selbst. Wird dieses Gefäß, nachdem es zuvor bis an den Hals mit Wasser gefüllt ist, unter das Kühlrohr gestellt, so fließt alles aus diesem zulaufende Wasser aus der Oeffnung des S förmig gebogenen Rohres ab, sobald die Flüssigkeit in *a* ein gleiches Niveau mit *b* erreicht hat, und alles ätherische Oel sammelt sich auf dem Wasser schwimmend in dem oberen Theile der Flasche bei *a* an, so dass es nachher mit einer Pincette bequem abgehoben werden kann.



mit einer Pincette bequem abgehoben werden kann. *Mr.*

Florentiner Lack s. Lacke.

Flores s. Blumen, Bd. I. S. 873.

Flüchtig. Dieser Ausdruck wird häufig gleichbedeutend mit gasförmig und dampfförmig gebraucht. Vorzugsweise bezeichnet man aber damit solche feste und flüchtige Stoffe, welche sich ohne Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit in Dampfform überführen oder verflüchtigen lassen; z. B. die flüchtigen Oele im Gegensatz zu den fetten. *B.*

Flüchtigkeit. Die Eigenschaft eines Körpers, sich verflüchtigen zu lassen. *B.*

Flüsse s. Glasflüsse.

Flüssig, Flüssigkeit s. Aggregatform und Cohäsion, Bd. I. S. 155. Bd. II. S. 328.

Fluor, Fluorine, Phthore. Einfacher, nicht metallischer, im freien Zustande dem Anscheine nach gasförmiger Körper, welcher dem Chlor, Brom und Jod in seinem chemischen Verhalten ähnlich ist, und mit dieser die Gruppe der einfachen Salzbilder ausmacht. Zeichen: F. — Atomgewicht = 117,7. Aequivalent, F, = 235,4.

Dass im Fluorcalcium oder dem Flussspath ein eigenthümlicher, von andern bekannten abweichender Körper enthalten ist, muss schon im J. 1670 bekannt gewesen seyn; um diese Zeit wurde nämlich von Schwankhard in Nürnberg bereits mit Flussspath und Schwefelsäure in Glas geätzt. Diese Anwendung des Flusspaths hatte indess lange Zeit hindurch keine nähere Untersuchung zur Folge. Erst Scheele stellte 1771 durch Destillation des Flusspaths mit Schwefelsäure wässrige und kieselhaltige Fluorwasserstoffsäure dar, und erkannte den dabei bleibenden Rückstand als schwefelsauren Kalk. Gay-Lussac und Thénard bereiteten 1808

zuerst die reine Fluorwasserstoffsäure, hielten sie aber noch für eine Sauerstoffverbindung. Ampère stellte dann 1810 die Ansicht auf, dass sie gleich der Salzsäure eine Wasserstoffsäure sey, und brachte für das Fluor oder das mit dem Wasserstoff verbundene Element auch den Namen Phthore, von φθορά, Zerstörung, wegen der ätzenden Wirkungen der Fluorwasserstoffsäure, in Vorschlag. H. Davy bestätigte diese Ansicht durch Versuche, und Berzelius stellte 1824 eine umfassende Untersuchung an, wodurch die Kenntniss der Fluorverbindungen wesentlich erweitert und vervollständigt wurde.

Das Fluor kommt in der Natur nur in Verbindung mit Metallen vor, und nur in geringer Menge, aber nicht in ganz geringer Verbreitung. Seine häufigste und bekannteste Verbindung ist der Flussspath. Außerdem ist es in mehreren anderen, zum Theil seltenen Mineralien enthalten, z. B. in Topas, Kryolith, Warwickit, Ytterocerit, und in geringer Menge findet es sich in vielen in der Natur vorkommenden kiesel-sauren und phosphorsauren Verbindungen, z. B. häufig im Glimmer, in der Hornblende, im Scapolith, im Apophyllit, nach Breithaupt und Harkort auch oft im Feldspath und verwandten Fossilien, im Wavellit, ferner als Fluorcalcium in geringer Menge in den Knochen und dem Schmelz der Zähne u. s. w.

Die Isolirung des Fluors scheiterte lange Zeit gänzlich an dem Umstande, dass das Fluor mit einem starken Vereinigungstreben zu fast allen anderen Elementen begabt ist, und deshalb, wenn es auch aus einer Verbindung ausgeschieden wird, sich gewöhnlich sogleich wieder mit der Substanz oder einem Bestandtheil des Gefäßes verbindet. Die Versuche zur Isolirung des Fluors haben daher auch bis jetzt nur ungenügende Resultate gegeben, und im freien Zustande ist das Fluor noch wenig bekannt. H. Davy, welcher zuerst viele solche Versuche anstellte, fand, dass Fluorsilber oder Fluorquecksilber, wenn man es in einem Glasgefäße mit trockenem Chlorgas behandelt, dabei zersetzt und in Chlormetall behandelt wird, dass aber das frei gewordene Fluor sich sogleich wieder mit dem Silicium und den Alkalimetallen des Glases verbindet, indem es einen Antheil Sauerstoff frei macht; geschah die Zersetzung dagegen in einem Gefäße von Platin, so bedeckte sich dieses mit einem rothbraunen Ueberzug von Fluorplatin (?). Er kam dadurch auf die Idee, Gefäße aus Flussspath zur Darstellung des Fluors anzuwenden, die er indess nicht selbst ausgeführt zu haben scheint. Aimé versuchte später, das Fluor in einem auf der Innenseite mit Caoutschuk überzogenen Glasgefäße darzustellen, indem er darin Fluorsilber mit Chlorgas behandelte, allein das ausgeschiedene Fluor verkohlte das Caoutschuk und bildete mit dessen Wasserstoff Fluorwasserstoffsäure. G. I. Knox und Th. Knox¹⁾ brachten dann Davy's Vorschlag in Ausführung, und zersetzten in einem Gefäße aus Flussspath, welches mit einer Platte aus demselben Material geschlossen werden konnte, entwässertes Fluorquecksilber durch trocknes Chlorgas, indem sie letzteres durch eine Röhre hineinleiteten, und dann das mit der Platte verschlossene Gefäß erhitzen, wobei ein Antheil Quecksilberchlorür sublimirte. Sie erhielten dabei ein gelbgrünes, wahrscheinlich chlorhaltiges Gas, welches eine auf das Gefäß gelegte Glasplatte stark corrodirt. G. J. Knox²⁾ versuchte darauf, das Fluor durch galvanische Zersetzung der Fluorwasserstoffsäure darzustel-

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. Bd. IX. S. 118. ²⁾ Journ. f. pract. Chem. Bd. XX. S. 172.

len. Er leitete dazu den Strom einer 60paarigen Batterie durch eine möglichst concentrirte Fluorwasserstoffsäure, die in einem Flussspathgefäße enthalten war, und dasselbe zur Hälfte füllte. Das Gefäß war mit einer Flussspathplatte bedeckt, die drei Oeffnungen enthielt. Durch die eine derselben ging als negative Elektrode ein Platindrath, durch die zweite als positive Elektrode ein Stück Kohle, welches vorher durch Auskochen mit Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure von den Aschenbestandtheilen befreit worden war; die dritte Oeffnung diente, die Wirkung des frei gewordenen Fluors auf hineingebrachte Körper zu beobachten. Nach Schließung des Apparats entwickelte sich am Platindrath in reichlicher Menge Wasserstoffgas; ein in die Oeffnung gesteckter Streifen Lackmuspapier wurde nach Verlauf von zwei Stunden gebleicht; Gold, auf oder in die Oeffnung gebracht, zeigte sich erst nach 15stündiger Wirkung der Batterie angegriffen und dunkelbraun gefärbt. Wurde auf die Oeffnung ein Rohr von klarem Flussspath gesetzt und das Gas hindurchgeleitet, so zeigte sich dasselbe farblos. Auch Fluorblei wurde zersetzt, wenn dasselbe in einer gebogenen Glasröhre geschmolzen und dann mittelst einer positiven Elektrode aus Kohle und einer negativen aus Platin der Wirkung des Stromes ausgesetzt wurde; an der Kohle entwickelte sich dabei viel Gas, welches aber sogleich auf die Substanz der Röhre wirkte, und daher hineingebrachtes Lackmuspapier nicht entfärbte. Auch Baudrimont¹⁾ hat zur Isolirung des Fluors Versuche angestellt, die jedoch keine besonders bemerkenswerthe Resultate gegeben haben.

Louyet²⁾ versuchte zuletzt wieder die Zersetzung wasserfreier Fluormetalle als Mittel zur Abscheidung des Fluors anzuwenden. Er bediente sich dazu vorzüglich des Fluorquecksilbers, erhalten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Fluorwasserstoffsäure, Abdampfen und Erhitzen, wobei aber nach ihm neben Wasser auch Fluorwasserstoffsäure entweicht, und ein Oxyfluorid zurückbleibt, dessen Sauerstoffgehalt auf die Reinheit und die Eigenschaften des entwickelten Fluors offenbar von Einfluss seyn kann. Die Zersetzung bewirkte er in einem Flussspathgefäße, welches mit Metalldraht umflochten war, indem er das entwässerte Fluorid hineinbrachte, dann das Gefäß mit trockenem Chlorgas füllte, mit einem Flussspathstöpsel verschloss und $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhitze. Den gasförmigen Inhalt des Entwicklungsgefäßes leitete er darauf in kleine aus Flussspath verfertigte Recipienten. Diese Recipienten bestanden aus einem parallelepipedischen Flussspathstück, in welchem eine cylindrische, 2 Centim. weite Höhlung ausgebohrt war; in die Höhlung passte ein Stöpsel aus Flussspath, so dass er auf den Boden derselben hinabreichte und dieselbe ganz ausfüllte. In der halben Höhe des ausgebohrten cylindrischen Raumes waren an zwei einander gegenüberliegenden Stellen der Wand Oeffnungen angebracht und in diese zwei Plättchen von durchsichtigem Flussspath eingesetzt, durch welche die Beschaffenheit des Inhalts beobachtet werden konnte. Die Füllung eines Recipienten wurde nun dadurch bewirkt, dass man denselben sammt dem in ihm steckenden Flusspathcylinder auf die Oeffnung des Entwicklungsgefäßes stellte, worauf der Flusspathcylinder in letzteres hineinfiel, und ein gleiches Volumen des gasförmigen Inhalts in den Recipienten hineingetrieben wurde. Letzterer wurde dann zu Beobachtungen auf eine Flussspathplatte geschoben, und in gleicher Art andere Recipienten mit dem Gas

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII. S. 447. — ²⁾ Compt. rend. T. XXIII. u. XXIV.

gefüllt. Das so erhaltene Gas ist nach *Louyet* farblos, von eigenthümlichem Geruch, bleicht Pflanzenfarben nicht, greift Glas nur schwach oder vielleicht gar nicht an, zersetzt dagegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Einwirkung des Sonnenlichtes, und verbindet sich mit allen Metallen, mit Ausnahme von Gold und Platin, auf welche es, wenigstens wenn es nicht im Ausscheidungs momente sich befindet, keine Wirkung ausübt. *Schn.*

Fluor, Bestimmung desselben. — Die Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure, Glas zu ätzen, gewährt ein einfaches Mittel zur Auffindung der kleinsten Mengen des Fluors in allen Verbindungen, worin nicht zugleich Kieselerde enthalten ist. Die fein gepulverte Substanz, in der man Fluor nachweisen will, wird im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt und gelinde erwärmt, während sich darüber eine mit einer dünnen Wachsschicht überzogene Glasplatte befindet. Sind zuvor in die Wachsschicht mit einer feinen Spitze einige Schriftzüge eingegraben und dadurch entsprechende Stellen des Glases bloß gelegt, so werden diese von den aufsteigenden Flusssäuredämpfen geätzt und dem Auge deutlich sichtbar, sobald man den Wachsüberzug entfernt.

Die Aetzung gelingt nicht, wenn die untersuchte Verbindung reich an Kieselerde ist, weil in diesem Falle nicht Flusssäure, sondern Fluorsilicium entweicht. Ist die Menge dieses Gases nicht zu gering, so wird seine Natur leicht erkannt, wenn man es von Wasser absorbiren lässt, wobei Kieselsäure als gallertartiger Niederschlag sich abscheidet, und Kieselfluorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Werden einige Tropfen dieser sauren Lösung auf einem Uhrglase verdampft, so entweicht zuerst Wasser, und die zurückbleibende concentrirte Kieselfluorwasserstoffsäure zerfällt in Fluorsilicium und Flusssäure, welche an der Stelle, wo sie mit dem Glase in Berührung ist, einen matten Fleck zurücklässt.

Auch durch das Löthrobr kann selbst ein geringer Gehalt an einem Fluormetall nachgewiesen werden, besonders, wenn die Verbindung zugleich Wasser enthält. Eine Probe derselben wird mit Phosphorsalz innig gemengt, und am Ende einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so dass die Flamme theilweise in die Röhre hineingetrieben wird. Wenn die Substanz Flusssäure enthält, so entweicht dieselbe und condensirt sich mit den Wasserdämpfen in dem oberen kälteren Theile der Röhre, wo sie nach dem Verdampfen einen matten Fleck zurücklässt.

Die quantitative Bestimmung des Fluors ist mit Schwierigkeiten verbunden und liefert nie so genaue Resultate wie die des Chlors und Jods. Von den Wasserstoffsäuren der übrigen Haloide wird sie durch Fällung mit Chlorcalcium und Ammoniak als Fluorcalcium getrennt, welches in Wasser unlöslich und in jenen Säuren nur wenig löslich ist. Der gelatinöse Niederschlag wird filtrirt und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen, um den durch die Kohlensäure der Luft möglicher Weise gefällten kohlensauren Kalk aufzulösen, darauf getrocknet und geglüht.

In den unlöslichen Verbindungen des Fluors kann der Gehalt desselben aus dem Gewichtsverlust berechnet werden, welchen man erhält, wenn die zuvor durch Erhitzen von Wasser befreite, fein gepulverte,

genau gewogene Substanz in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt wird, bis alle Fluorwasserstoffsäure und der Ueberschuss der Schwefelsäure verjagt sind. Aus der Bestimmung der im Rückstande enthaltenen, mit Schwefelsäure verbundenen Basen ergibt sich durch Vergleichung mit dem ursprünglichen Gewichte die Menge des ausgetriebenen Fluors. Diese Methode kann nur in seltenen Fällen Anwendung finden, nämlich nur dann, wenn aufser dem Fluor keine anderen flüchtigen negativen Bestandtheile und keine Kieselerde in der Verbindung enthalten sind.

Wr. hat daher folgende, sehr zweckmäßige Methode vorgeschlagen. Die fluorhaltige Substanz wird fein gepulvert und gewogen, und wenn sie nicht schon an und für sich reich an Kieselsäure ist, mit reiner Kieselerde innig gemengt. Dieses Gemenge wird in einem Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und letzteres mit einem doppelt durchbohrten Korke, in dem sich einerseits ein Chlorcalciumrohr, andererseits ein auswendig durch einen Wachspropfen verschließbares Glasröhrchen befindet, luftdicht verschlossen; der ganze Apparat wird darauf rasch gewogen und durch Erwärmung das Fluorsiliciumgas ausgetrieben. Zuletzt, nachdem die Zersetzung beendet ist, öffnet man die durch den Wachspropfen verschlossene Röhre, und zieht vermittelst der Luftpumpe noch den Rest des im Apparate vorhandenen Fluorkieselgases aus. Eine zweite Wägung desselben giebt den Gewichtsverlust an, welcher der Menge des entwichenen Fluorsiliciums entspricht, und woraus sich der Fluorgehalt leicht berechnen lässt. *Sehn.*

Fluorborsäure s. Borfluorwasserstoffsäure, Bd. I. S. 926.

Fluormetalle, Fluoride, Fluorüre, die flusssauren Salze der älteren Chemiker, nennt man die Verbindungen des Fluors mit den Metallen. Sie gehören in die Classe der Haloïdsalze. Ihre Zusammensetzung ist, wie bei den übrigen Haloïdsalzen, der der Sauerstoffverbindungen der nämlichen Metalle entsprechend, in der Art, dass für jedes Sauerstoffatom in dem Oxyd 1 Aeq. Fluor in die entsprechende Fluorverbindung eingeht; jedoch existiren bei manchen Metallen nicht alle den einzelnen Oxyden analogen Fluorverbindungen, oder sind wenigstens noch nicht dargestellt. Dieses gilt namentlich von denjenigen, die in ihrer Zusammensetzung den Superoxyden entsprechen würden. Die Bezeichnungsweise der Fluormetalle ist der der Chlormetalle durchaus ähnlich (s. d. Art.).

Die Eigenschaften der einzelnen Fluormetalle sind sehr verschieden. Viele von ihnen haben mit den ihnen entsprechenden Chlorverbindungen große Aehnlichkeit, andere weichen wieder sehr davon ab. Die Fluorverbindungen der meisten Metalle sind starre Körper, andere, namentlich die einiger säurebildenden Metalle, sind flüchtige, rauchende, ätzende Flüssigkeiten oder bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Die starren Fluormetalle sind theils in Wasser auflöslich und mehr oder weniger leicht krystallisirbar, theils in Wasser unlöslich und amorph, und dieses ist bei den Fluormetallen im Allgemeinen häufiger der Fall, als bei den Chlormetallen. Die in Wasser nicht löslichen starren Fluormetalle bilden gewöhnlich sehr gelatinöse, gallertartige Niederschläge, die, wenn sie farblos sind, im Wasser fast dasselbe Lichtbrechungsver-

mögen zeigen, wie das Wasser, und daher oft kaum in der Flüssigkeit zu erkennen sind. Beim Erhitzen bei Ausschluss der Luft erleiden die meisten keine Veränderung, andere sind flüchtig und destillirbar. Bei Zutritt der Luft erhitzt, werden viele im geringen Grade durch die Feuchtigkeit derselben zersetzt, indem das Metall sich oxydirt und etwas Fluorwasserstoffsäure entweicht. Die in Wasser löslichen Fluormetalle reagiren zum Theil alkalisch, und ihre Lösungen, selbst die von Fluorkalium und Fluornatrium, greifen beim Verdunsten, ja selbst beim Aufbewahren in Glasgefäßen, dieselben stark an. Chlor, Brom und Jod scheinen im Allgemeinen auf die Fluormetalle nicht einzuwirken oder ihre Wirksamkeit sich darauf zu beschränken, dass sie einige niedrigere Fluorverbindungen in höhere umwandeln, indem sie sich mit einem Antheil des Metalls verbinden. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Fluormetalle in der Wärme durchgehends leicht und vollständig zersetzt; nur diejenigen Fluorverbindungen, die in ihrer Zusammensetzung den Säuren entsprechen, machen davon eine Ausnahme. Salzsäure und Salpetersäure dagegen zersetzen die Fluormetalle meistens nur langsam und unvollkommen, und manche in Wasser unlösliche lösen sich in diesen Säuren auf, ohne selbst in der Wärme eine merkliche Zersetzung zu erleiden.

Nur wenige Fluormetalle verbinden sich mit Wasser. Mehrere von ihnen, nämlich die Fluorverbindungen einiger säurebildenden Metalle, werden bei Berührung mit Wasser vollständig zersetzt, indem Fluorwasserstoffsäure und die entsprechende Sauerstoffverbindung des Metalls entstehen. Andere erleiden durch Wasser dieselbe Zersetzung, aber nur partiell, indem das gebildete Oxyd mit unzersetztem Fluormetall eine Verbindung eingeht, damit ein basisches Fluormetall, ein Oxyfluorid, bildend. Solche basische Fluorverbindungen sind zwar von mehreren Metallen bekannt, allein nur wenige derselben sind genau in Bezug auf ihre Zusammensetzung untersucht. Einige Fluormetalle verbinden sich mit Fluorwasserstoffsäure zu sauren Salzen; solche saure Fluorverbindungen kennt man namentlich von Kalium, Natrium und Ammonium. Die Fluormetalle gehen ferner unter sich zahlreiche Verbindungen ein, und unterscheiden sich dadurch auffallend von den Chlormetallen, bei denen solche Doppelverbindungen weit seltener sind. Die Fluoride aller basenbildenden Metalle bilden nicht nur mit Fluorkiesel und Fluorbor, sondern auch mit den Fluoriden der meisten säurebildenden Metalle, Doppelverbindungen, und die Fluoride der Alkalimetalle gehen außerdem auch mit den Fluoriden der basenbildenden Metalle zahlreiche Doppelverbindungen ein. Die Fluormetalle bilden in einigen Fällen auch mit anderen Salzen Doppelverbindungen; dahin gehören die Verbindungen von einem Fluorid mit dem Chlorid des nämlichen Metalls, ferner die Verbindungen von Fluormetallen mit Silicaten, wovon der Topas ein Beispiel liefert. Wie es scheint, bildet Fluorcalcium Doppelverbindungen mit den schwefelsauren Salzen von Baryt, Strontian und Kalk. Zu den besonders merkwürdigen Verbindungen gehören endlich noch die von Fluorkalium mit Fluormolybdän oder Fluorwolfram und molybdänsaurem oder wolframsaurem Kali.

Einige Fluormetalle kommen als Mineralien vor, z. B. Fluorcalcium, Fluorcerium, Fluor-Aluminium-Natrium. Viele in der Natur vorkommende Mineralien, namentlich Silicate, wie der Glimmer, die Hornblende, enthalten kleine Antheile von Fluorverbindungen.

Die Darstellung der Fluormetalle ist verschieden nach ihren Eigenschaften. Die auflösbaren erhält man im Allgemeinen durch Behandeln der Oxyde oder der Metalle selbst mit Fluorwasserstoffsäure, die unlösbaren durch Fällung der Metallsalze mit Fluorkalium, und die flüchtigen durch Destillation der ihnen entsprechenden Sauerstoffverbindung mit Flusspath und Schwefelsäure.

Ueber die Erkennung der Fluormetalle und Bestimmung ihres Fluorgehalts s. Fluor, Bestimmung desselben. *Schn.*

Fluorwasserstoffsäure, *Fluoridum hydricum*, Flusssäure, Flusspathsäure, *Acide fluorique*, *Acide hydrofluorique*. Von Gay-Lussac und Thénard i. J. 1808 zuerst in reinem Zustande dargestellt. (Das Historische siehe im Uebrigen im Art. Fluor.) Formel und Aequivalent = HF = 246,3.

Zusammensetzung (Berzelius):

1 Aeq. Fluor	233,8	—	94,95
1 Aeq. Wasserstoff	12,5	—	5,05
1 Aeq. Fluorwasserstoffsäure = .	246,3	—	100,00

Das Gas der Fluorwasserstoffsäure enthält wahrscheinlich, den anderen Wasserstoffsäuren entsprechend, in 1 Vol. $\frac{1}{2}$ Vol. Fluorgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, ohne Condensation mit einander verbunden, wonach sein spec. Gew. = 0,6805 seyn würde, was indess bis jetzt nicht durch Versuche bestimmt ist.

Um reine und concentrirte Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, wird ausgesuchter reiner Flusspath fein gepulvert, mit seinem doppelten Gewicht möglichst concentrirter englischer Schwefelsäure mittelst eines Platinspatels gemischt und dieses Gemisch in einem Destillirapparat von Blei, oder besser von Platin, der Destillation unterworfen. Die entweichenden Dämpfe werden in einer bleiernen oder platinenen Vorlage, die durch umgelegten Schnee oder gestoßenes Eis kalt erhalten wird, aufgefangen und verdichtet. Ein Theil der Säuredämpfe entweicht dabei gewöhnlich durch die Fugen des Apparates, diese dürfen aber gleichwohl nicht lutirt werden, weil dadurch die Säure verunreinigt werden würde. Die Destillation wird bei gelinder Wärme, die immer weit unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure bleiben muss, so lange fortgesetzt, als noch Fluorwasserstoffsäure überdestillirt. Letztere wird am besten in einem gut verschlossenen Gefäße von Gold oder Platin, in Ermangelung dessen aber in einer bleiernen Flasche aufbewahrt, an welcher sich aber kein Zinn befinden darf, weil dieses von der Säure rasch aufgelöst wird.

Die concentrirte Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, wasserklares, sehr saures Liquidum von 1,0609 spec. Gew., welches bis -20° abgekühlt werden kann, ohne zu erstarren. Sie ist sehr flüchtig und geräth schon bei einer nicht weit über 15° liegenden Temperatur in's Sieden. An der Luft stößt sie einen starken Rauch aus, indem ihr Gas sich mit dem Wasserdampfe der Luft verbindet, und sich als wässrige Säure niederschlägt. Sie riecht sehr stark und erstickend, und wirkt sehr nachtheilig sowohl auf die Respirationsorgane, als auch auf andere Theile des Körpers, wenn diese dem Dampfe der Säure ausgesetzt, oder mit der flüssigen Säure benetzt werden. Im Allgemeinen und namentlich wenn die Säure auf eine wunde Stelle wirkte, entsteht dadurch im Anfange ein heftiger Schmerz, der nicht selten von einem

gelinden Wundfieber begleitet ist; die afficirte Stelle wird dann weiß und bedeckt sich mit einer dicken Eiterblase, welche später in eine nur langsam heilende Wunde übergeht. Um bei einer vorgekommenen Verletzung den Schmerz zu lindern, muss man die Blase möglichst bald öffnen, auch kann man die Stelle mit schwacher Kalilösung oder verdünntem Ammoniak befeuchten, nachdem man sie zuvor mit Wasser gewaschen hat.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure in allen Verhältnissen mischbar, und sie vereinigt sich mit demselben mit ähnlicher Heftigkeit und Wärme-Entwicklung, wie die concentrirte Schwefelsäure. Ihr spec. Gewicht wird dabei größer und kann nach H. Davy bei einem gewissen Verhältniss zwischen Säure und Wasser auf 1,25 steigen. Vorzüglich ausgezeichnet ist ihr Verhalten zu Kieselsäure und kieselsauren Verbindungen. Erstere löst sie unter starker Erhitzung zu einer farblosen, wasserklaren Flüssigkeit auf, die dann Kieselfluorwasserstoffsäure, $3\text{HF} \cdot 2\text{SiF}_3$, enthält; war die Säure concentrirt, so geräth sie dabei ins Kochen, und ein Theil der gebildeten Fluorkieselsäure entweicht als Gas. Die Silicate zersetzt sie mit gleicher Heftigkeit in der Art, dass sie mit der Kieselsäure Wasser und Fluorkiesel, mit der Basis Wasser und ein Fluor-*metall* bildet, welches dann mit dem Fluorkiesel in Verbindung tritt; aus kieselsaurer Kalkerde entsteht z. B. auf diese Art Kieselfluorcalcium, $3\text{CaF} \cdot 2\text{SiF}_3$ und, je nach dem Verhältniss zwischen Kieselsäure und Kalkerde, außerdem noch Fluorcalcium oder Fluorkiesel, der dann mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure sich verbindet. Auf dieser Wirkung beruht sowohl ihre Anwendung zur Zersetzung der Silicate bei chemischen Analysen, als auch ihre Eigenschaft, Glas anzufressen und matt zu machen, und die Anwendung, die in dieser Beziehung von ihr gemacht wird (s. d. Art. *Glasätzen*). Bringt man concentrirte Fluorwasserstoffsäure auf eine Glasfläche, so tritt augenblicklich eine starke Erhitzung ein, die Säure geräth in starkes Kochen und verfliegt, während das Glas zerfressen, und mit einem weißen Pulver bedeckt, zurückbleibt, welches aus Kieselfluorcalcium, -Kalium, -Natrium u. s. w. besteht. Aetzt man das Glas mit dem Dampfe der Fluorwasserstoffsäure, so setzen sich diese Salze an den geätzten Stellen fest, und machen dieselben rau und deutlich sichtbar; geschieht die Aetzung dagegen mit liquider und verdünnter Säure, so werden sie von der Flüssigkeit fortgespült und theilweise aufgelöst, und die geätzten Stellen sind zwar vertieft, aber an ihrer Oberfläche ziemlich glatt und weniger gut sichtbar. Ein ähnliches Verhalten, wie gegen Kieselsäure, zeigt die Fluorwasserstoffsäure auch gegen Bor-, Tantal-, Titan-, Molybdän- und Wolframsäure; sie löst alle diese Körper mit Leichtigkeit auf, und diese Lösung enthält dann immer eine der Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechende Doppelverbindung.

Unter den einfachen Stoffen sind es vorzüglich die Metalle, auf welche die Fluorwasserstoffsäure mit Heftigkeit einwirkt, indem sie mit denselben unter Wasserstoff-Entwicklung und zum Theil, wie beim Kalium, mit heftiger Explosion, ein Fluor*metall* bildet. Diese Umwandlung erleiden nicht nur die Metalle, die auch von Salzsäure aufgelöst werden, sondern auch andere, auf welche Salzsäure nicht einwirkt, z. B. nach Berzelius Kupfer und Silber, werden von der Fluorwasserstoffsäure unter Wasserstoff-Entwicklung langsam aufgelöst. Sie löst überdies mehrere einfache Stoffe auf, die sonst in Säuren ganz unlöslich sind, nämlich ungeglühtes Silicium, Bor, Zirconium und Tantal; dabei entweicht Wasserstoffgas

und die Lösung enthält eine Doppelverbindung von Fluorwasserstoffsäure mit dem neu entstandenen Fluorid. Silicium, welches geglüht war, und Titan löst sie dagegen nicht auf; diese sind aber in einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich, indem Stickoxydgas entweicht. Gold und Platin werden dagegen weder von der Säure für sich, noch von einem solchen Gemisch aufgelöst.

Nach Versuchen von Louyet¹⁾ enthält die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Fluorwasserstoffsäure, welche bis dahin als wasserfrei angesehen wurde, noch eine gewisse Menge Wasser, und die wasserfreie Säure ist nach ihm bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei Temperaturen unter 0° ein Gas. Wird nämlich der auf angegebene Art entwickelte Dampf der Fluorwasserstoffsäure durch ein mittelst Caoutchouc mit dem Hals der Retorte in Verbindung gesetztes Platinrohr, welches mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt ist, oder durch andere passend gestaltete und mit derselben Substanz angefüllte Platinapparate, und von da in eine durch eine Kältemischung bis — 12° abgekühlte Vorlage geleitet, so wird nach Louyet durchaus nichts Flüssiges condensirt, aber aus dem Apparat entweichen saure, an der Luft stark rauchende Dämpfe, und die Phosphorsäure erhitzt sich stark durch Aufnahme von Wasser. In die Vorlage gebrachtes Wasser absorhirt die Dämpfe und verwandelt sich in liquide Fluorwasserstoffsäure. Durch getrocknetes Salzsäuregas aus Flussspath ausgetriebene Fluorwasserstoffsäure bleibt ebenfalls gasförmig und lässt sich nicht zur Flüssigkeit condensiren. Ganz von Wasser befreit, ist die Fluorwasserstoffsäure hiernach selbst bei — 12° ein Gas, aber die geringe Menge Wasser, welches die englische Schwefelsäure außer dem Hydratwasser gewöhnlich enthält, ist hinreichend, dieses Gas zu absorbiren und die Säure flüssig zu machen. Die gasförmige Säure greift nur feuchtes Glas stark an, auf trockenes wirkt sie dagegen wenig oder gar nicht, so dass sie vielleicht in einer trockenen Glasglocke über Quecksilber aufgefangen werden kann. Die liquide Säure löst nach Louyet Silber, Gold und Platin nicht auf und besitzt nicht einmal die Eigenschaft, Gold- und Platinoxyd aufzulösen; ist aber zugleich ein anderes Fluormetall, z. B. Fluorquecksilber, zugegen, so löst sie Silber und Platin auf, weil dann Doppelfluoride entstehen.

Da die Fluorwasserstoffsäure im concentrirten Zustande wegen ihrer Flüchtigkeit schwierig aufzubewahren ist, und für ihre Anwendungen, z. B. zur Analyse der Silicate, eine mit mehr Wasser vermischte Säure vollkommen genügt, so wird sie meistens im verdünnten Zustande dargestellt, indem man den Dampf der Säure in Wasser leitet. Zur Entwicklung derselben kann man sich einer bleiernen Flasche bedienen, in welcher Flussspathpulver mit einem großen Ueberschuss, z. B. seinem dreifachen Gewichte, concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, so dass nach der Operation ein Gemenge von Gyps und Schwefelsäure als Rückstand bleibt, welches leichter als die feste Gypsmasse wieder aus der Flasche entfernt werden kann. In die Mündung der Flasche wird ein bleierner Pfropf eingesetzt, und die Fuge mit Vitriolöl oder geschmolzenem Caoutchouc verschlossen. In dem Pfropf ist mit seinem einen Ende ein zweischenkliges Bleirohr befestigt, dessen anderes Ende in das zur Absorption der Säure bestimmte Wasser geführt wird, so dass es nur wenig in dasselbe eintaucht. Das Wasser befindet sich in einem Blei-

¹⁾ Compt. rend., XXIII. u. XXIV.

oder Platingefäße, welches von außen durch Schnee oder Wasser kalt erhalten wird. Die Entwicklungsflasche wird dann im Sandbade gelinde erwärmt und die Säuredämpfe so lange in das Wasser geleitet, bis die Flüssigkeit schwach zu rauchen beginnt, worauf sie zu allen Anwendungen hinreichend concentrirt ist.

Bei Ausführung dieser Operation ereignet es sich leicht, dass die Entwicklung schwächer wird und dann ein Theil des vorgeschlagenen Wassers in die Bleiflasche zurücksteigt, welches dann häufig ein mechanisches Ueberspritzen von Gyps und Schwefelsäure zur Folge hat. Um dieses zu vermeiden, ist es vielleicht am besten, das Bleirohr mit einer schrägen, gegen die horizontale Ebene geneigten Mündung zu versehen und dieselbe so aufzustellen, dass sie durch das Wasser nicht ganz abgeschlossen wird, sondern noch ein kleiner Theil derselben frei bleibt, durch welchen nöthigenfalls die äußere Luft in den Apparat dringen kann. Bei dieser Disposition findet die Absorption der Säuredämpfe noch in genügendem Maasse Statt. Das Gefäß, in welchem die Absorption stattfindet, muss übrigens in jedem Falle von Zeit zu Zeit etwas niedriger gestellt werden, weil das Volumen der Flüssigkeit sich allmählig vergrößert und dadurch das Niveau derselben weiter hinaufdrückt. Berzelius wendet, um diese Uebelstände zu umgehen und die Säure auch ganz frei von einem Bleigehalt zu erhalten, einen Apparat aus Platin, Fig. 9, an, welcher übrigens in ähnlicher Art auch aus Blei hergestellt werden könnte. Er besteht aus drei einzelnen Theilen A, B und C. Das Entwicklungsgefäß A hat eine solche Größe, dass es 3 bis 4 Unzen Wasser enthalten kann. Es ist mit einer etwas conisch ausgeschliffenen Mündung versehen, in welche das weitere Ende des gebogenen Platinrohres B luftdicht passt. Das andere Ende dieses Rohres ist ebenfalls luftdicht in den Hals eines kugelförmigen Vorstopfes C eingeschliffen, welcher sich nach unten in eine etwa zolllange Röhre fortsetzt, deren Ende etwas gebogen ist und in einer verticalen Ebene stehenden Mündung

Fig. 9.



ung endigt. Letztere taucht in das zur Absorption bestimmte, in dem Platintiegel D enthaltene Wasser, so dass sie durch dasselbe gerade abgesperrt ist. Lässt nun bei Anwendung dieses Apparates die Entwicklung, die im Uebrigen auf angegebene Art geschieht, etwas nach, so wird zwar ein Theil der Flüssigkeit in die Kugel C gedrückt, hier aber ist sie genöthigt, sich auszubreiten, während zugleich ein Theil der Mündung

frei wird, durch welchen dann Luft in den Apparat dringt, die bei darauf folgender lebhafterer Erwärmung die aufgesogene Flüssigkeit wieder hinausdrückt. Damit dieser Erfolg vollständig eintrete, muss nicht nur die Kugel eine gewisse Gröfse haben, sondern das Niveau der Flüssigkeit auch nicht zu hoch stehen, weshalb der Tiegel *D* mit Hülfe eines Gestells von Zeit zu Zeit niedriger gestellt wird. Nach beendeter Entwicklung wird das Gefäß *A* gereinigt, und dient dann zur Aufbewahrung der Säure, indem man das Rohr *B* aufsetzt, und das engere Ende desselben mit einem Korke verschließt. Um das Gefäß leicht und vollständig reinigen zu können, muss es mit hinreichend weiter Mündung versehen seyn, und seine Seitenwand mit dem Boden und der oberen Wölbung eine abgerundete, nicht scharfe Kante bilden, so dass man alle Theile der inneren Wandfläche mit dem Finger erreichen und reinigen kann. Eine verdünnte Säure, die nicht ganz kieselfrei zu seyn braucht, kann auch in einer auf der Innenseite mit Wachs überzogenen Glasflasche aufbewahrt werden.

Sehr oft ist der Flusspath, welchen man zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure anwendet, nicht rein, sondern enthält andere Mineralien innig beigemischt. Manchmal enthält er Bleiglanz eingesprengt, und liefert dann eine Säure, die milchig ist durch ausgeschiedenen Schwefel, welcher sich jedoch bald zu Boden setzt. Am häufigsten enthält er Einnengungen von Quarz oder einem Silicat, in welchem Falle er mit Schwefelsäure Fluorkiesel entwickelt, was dann eine Verunreinigung der daraus destillirten Säure mit Kieselfluorwasserstoffsäure zur Folge hat, die jedoch für ihre Anwendung zur Analyse der Silicate ohne Nachtheil ist. Einen solchen Flusspath erkennt man daran, dass er mit Schwefelsäure schon ohne Erwärmen ein rauchendes Gas entwickelt, welches Fluorkieselgas ist, während reiner Flusspath mit der Schwefelsäure eine zähe, halb durchscheinende Masse bildet, aus welcher erst in der Wärme Fluorwasserstoffsäure ausgetrieben wird. Einen Gehalt der destillirten Säure an Kieselfluorwasserstoffsäure erkennt man daran, dass sie, mit einem kieselfreien Kalisalz vermischt und auf einem Platinschälchen damit eingetrocknet, eine Masse zurücklässt, die sich in Wasser nicht klar wieder auflöst, sondern Fluorkieselkalium ungelöst zurücklässt. Man kann sie davon befreien, indem man sie mit Fluorkalium vermischt, so lange dadurch noch Kieselfluorkalium als gallertähnlicher Niederschlag ausgeschieden wird, und sie dann nach dem Absetzen des Niederschlages nochmals destillirt (Berzelius).

Schn.

Flüsse s. Glasflüsse.

Fluss nennt der metallurgische Probirer hauptsächlich einige aus einem Gemenge von Salpeter und Weinstein bereitete Reductionsmittel. Der schwarze Fluss wird auf die Art erhalten, dass 2 bis 3 Gewichtstheile Weinstein mit 1 Gewthe. Salpeter innig gemengt werden, worauf man das Gemenge, gewöhnlich in einem geräumigen Schmelztiegel oder irdenen Topfe, mittelst eines glühenden Eisens anzündet. Das Product der Verbrennung ist ein mit Kohle gemengtes kohlensaures Kali. Wird der schwarze Fluss mit Metalloxyden wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Bleioxyd u. s. w., oder mit deren gesäuerten Verbindungen zusammengeschmolzen, so bewirkt die in ihm vorhandene Kohle die Reduction, während das kohlensaure Kali zur Aufnahme verunreinigen-

der Stoffe, wie Schwefel, Kieselerde u. s. w. dient. Die durch Zusammenschmelzung dieser Stoffe mit dem kohlen-sauren Kali gebildeten Verbindungen geben dann zugleich eine dickflüssige Schlacke ab, in welcher sich die geschmolzenen Kügelchen des reducirten Metalles leicht vereinigen können. Der weisse Fluss ist nichts Anderes, als ein reines kohlen-saures Kali, welches man durch Verpuffung von gleichen Theilen Weinstein und Salpeter bereitet. Die Quantität des Salpeters ist hierbei hinreichend, um alle Kohle der Weinstensäure in Kohlensäure zu verwandeln. Dieser Fluss kann, wegen der Abwesenheit der Kohle, natürlich nicht zur Reduction von Oxyden, sondern besonders nur zur Reduction von Schwefelmetallen gebraucht werden. Rohen Fluss nennt der Probirer ein noch nicht verpufftes Gemenge aus Weinstein mit Salpeter. Der sogenannte schnelle Fluss wird wohl kaum in der Probirkunst, sondern meist nur zu chemischen Belustigungen angewendet. Er besteht aus einem Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thle. Schwefel und 1 Thle. feinen Sägespänen. Kleine Metallstücke, wie Münzen u. s. w., können dadurch, dass man sie in dieses schiefspulverartige Gemenge legt und letzteres anzündet, im Augenblicke geschmolzen werden. Das geschmolzene Metall wird aber hierbei stets mehr oder weniger schwefelhaltig. Th. S.

Flussmittel haben alle den Zweck, einem Schmelzgemenge eine gewisse Leichtflüssigkeit zu ertheilen, ausserdem aber auch zuweilen eine grössere Reinheit des Schmelz-Educts zu bewirken. Sowohl der Probirer bedient sich ihrer bei seinen im Kleinen ausgeführten Schmelzoperationen, wie der Hüttenmann bei den im Grofsen vorgenommenen metallurgischen Arbeiten. Man kann die Flussmittel in 3 Hauptklassen theilen, nämlich 1) in solche, die auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur Leichtflüssigkeit und Verdünnung verursachen. Hierzu gehören besonders Flusspath, Kochsalz, Borax, verschiedene Schlackensorten und Glas. 2) solche, welche, ausserdem dass sie ein Schmelzgemenge leichtflüssiger machen, auch zugleich reduciren. Eine solche Eigenschaft besitzt hauptsächlich nur der schwarze Fluss (s. Fluss). 3) endlich in diejenigen, deren Wirkung, ausser der leichtflüssig machenden, auch noch in einer absorbirenden, entweder von Basen oder Säuren, besteht. Zur ersteren Art dieser Flussmittel sind hauptsächlich Kieselerde und Borsäure, zur anderen dagegen Pottasche, Soda und Kalk zu rechnen. Th. S.

Flusssäure s. Fluorwasserstoffsäure.

Flusspath (*Fluate de chaux* — *Fluor spar*) ist natürlich vorkommendes, neutrales Fluorcalcium, CaF_2 , und besteht demnach aus 52,27 Calcium und 47,73 Fluor, mit welcher berechneten Zusammensetzung die Analysen von H. Davy und Berzelius sehr wohl übereinstimmen. Zuweilen enthält derselbe auch geringe Mengen von phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium, Berzelius fand in einem Flusspath von Derbyshire 0,5 Proc. des ersteren, und Kersten hat in einigen sächsischen Flussspäthen Spuren von Chlor nachgewiesen. Der Flusspath krystallisirt tesseral, vorzugsweise in Würfeln. Seine Neigung, in letzterer Krystallform aufzutreten, ist so grofs, dass man nicht selten Octaëder dieses Minerals findet, welche aus einer treppenartigen

Zusammenhäufung kleiner Würfel bestehen. An einigen Krystallen lässt sich auch sehr schön die periodenweise Ausbildung der Krystallgestalt beobachten, indem man z. B. durchsichtige Flussspathwürfel findet, welche verschiedene durch Farbennüancen hervortretende, andersgestaltete Krystallformen umschließen. Zuweilen lassen sich auf diese Weise 3 bis 4 Perioden des Wachstums unterscheiden. Die Spaltbarkeit des Flussspathes ist octaëdrisch, höchst vollkommen. Spec. Gew.: 3,1 — 3,2. Er findet sich zuweilen gänzlich farblos und wasserhell, meist aber gefärbt, zum Theil sehr rein und lebhaft, wie: gelb, grün, blau und roth, in den verschiedensten Nüancen. Besitzt mehr oder weniger lebhaften Glasglanz. — Die verschiedenen Färbungen des Flussspathes rühren meistens nicht von mineralischen Pigmenten her, denn bei Rothglühhitze verschwinden sie fast alle. Dass organische Stoffe diese Färbungen bedingen, lässt sich hieraus durchaus nicht mit Gewissheit folgern; es scheint vielmehr, dass dieselben einen tiefer liegenden, mit der Phosphorescenz des Flussspathes zusammenhängenden Grund haben. Fast in allen Flussspathen lässt sich nämlich, wenn dieselben (besonders in Pulvergestalt) allmählig bis zu einer das Rothglühen nicht erreichenden Temperatur erhitzt werden, die unter dem Namen Phosphorescenz bekannte Lichtentwicklung beobachten. Man kann diese Erscheinung an demselben Flussspathen zu wiederholten Malen hervorrufen, sobald nicht eine gewisse Temperaturgrenze überschritten wird. Geschieht dies aber, so verschwindet sowohl die Eigenschaft der Phosphorescenz, wie auch zugleich die Farbe des Flussspathes, wodurch also der Vermuthung Raum gegeben wird, dass beide im Zusammenhange stehen. Einige Flussspathen entwickeln schon Licht, sobald sie nur von der Wärme der Hand durchdrungen werden, andere, wenn man sie bis zum Kochpunkte des Wassers erwärmt. Das entwickelte Licht hat verschiedene Stärke und Farbe. Es giebt Flussspathen, welche, durch allmählig steigende Erwärmung, in dieser Lichtentwicklung eine Reihe von Nüancen durchlaufen. Dass die Phosphorescenz der Flussspathen keinen ähnlichen Grund hat wie die Feuererscheinung bei den pyrognomischen Körpern (s. d.), ergibt sich daraus, dass keine Aenderung des specifischen Gewichtes dabei stattfindet. — Der Flussspath ist ein sehr häufig vorkommendes Mineral, welches besonders als Begleiter mehrerer in Gängen auftretenden Erze, wie Silber-, Kupfer-, Zinn-, Blei- und Kobalt-Erze, angetroffen wird. Zuweilen findet er sich auch als unwesentlicher Gemengtheil einiger Gebirgsarten, wie besonders einiger Granite und Porphyre. Besonders sieht man ihn in diesen Gesteinen an den Stellen auftreten, wo dieselben an eine andere Gebirgsart grenzen. Der Flussspath wird daher, gleich dem Schwefelkiese, Granate u. s. w., von den Geognosten zu den sogenannten Contactproducten gerechnet. Mitunter bildet der Flussspath auch selbstständige Gänge, unter anderen in der Freiburger und Harzer Gegend. In der letzteren kommt, bei Stollberg, ein sehr mächtiger Gang von derbem Flussspathen vor (sogenannter dichter Fluss oder Flussstein), aus welchem die Mansfelder Kupferhütten schon seit vielen Jahren ihren Bedarf an Flussspath, als Schmelz-Zuschlag, geliefert erhalten. — Unter Flusserde versteht man einen erdigen, wahrscheinlich durch Verwitterung veränderten Flussspath. —

Die Hauptanwendung des Flussspathes besteht darin, dass man ihn als Flussmittel bei verschiedenen metallurgischen Processen benutzt. Ferner dient er als Material zur Bereitung der Flusssäure. In England werden

einige der am schönsten gefärbten Flussspathe zu Vasen, Schmucksachen und dergl. verschliffen. — Man hat versucht, in Gefäßen, welche aus durchsichtigem Flussspathe angefertigt wurden, das Fluor zu isoliren.

Th. S.

Föhrenharz s. Pinusharz.

Formal (Formomethylal) von Gregory entdeckt, von Kane, Dumas und Malaguti genauer studirt. Formel: $C_8H_{10}O_6$.

Diese Verbindung entsteht aus dem Holzgeist, wenn man 2 Thle. desselben in einer geräumigen Retorte mit 2 Thln. Braunstein mengt und mit einem Gemisch von 3 Thln. Schwefelsäure und ebenso viel Wasser gelinde erwärmt, bis die Masse aufzuschäumen beginnt. Erst gegen Ende der anfangs etwas stürmischen Destillation darf man bis 100° im Wasserbade erhitzen. Durch Rectification des Destillats, welches außer Formal noch unveränderten Holzgeist und Aldehyd (?) enthält, bekommt man, indem man das bei $60^\circ C.$ Uebergende besonders auffängt, ein fast reines Product, dem nur noch kleine Antheile Aldehyd beigemischt seyn sollen.

Das Formal bildet eine klare, leicht bewegliche, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruch, welche bei circa 40° siedet. Das spezifische Gewicht seines Dampfes ist 2,515 (Dumas).

Nach Dumas ist das Formal ein dem Acetal analoger Körper, welches aus 1 At. Ameisensäure und 3 At. Methyloxyd zusammengesetzt ist: $3(C_2H_3O) \cdot (H \cdot C_2, O_3)$. Diese Ansicht stützt sich auf sein Verhalten gegen Kalilauge, durch welche es in Ameisensäure und Holzgeist verwandelt werden soll. Malaguti hat indessen gezeigt, dass außerdem noch eine beträchtliche Menge Methylal entsteht, welches sich auf der Flüssigkeit abscheidet, wenn man eine Auflösung des Formals mit geschmolzenem Kali versetzt. Er hält deshalb es für wahrscheinlich, dass das Formal ein bloßes Gemenge von ameisenurem Methyloxyd mit Methylal ist, um so mehr noch, als er gefunden hat, dass bei der Destillation im Anfange ein kohlenstoffärmeres, zuletzt ein viel kohlenstoffreicheres Product übergeht (s. Methylal). H. K.

Formanilid von Gerhardt¹⁾ entdeckt. Formel: $C_{14}H_7NO_2$. Es bildet sich neben dem Oxanilid, s. d., wenn oxalsaures Anilin = $C_{12}H_7N \cdot HO \cdot C_2O_3$ langsam auf 160° bis $180^\circ C.$ erhitzt wird. Schon etwas über $100^\circ C.$ fängt das Salz an zu schmelzen und bald darauf zu sieden, wobei Wasser, Kohlensäure und Anilin entweichen. Wenn die Temperatur circa 170° erreicht hat, so bildet der Rückstand eine ruhig fließende, geschmolzene Masse von mehr oder weniger röthlichem Ansehen, welche beim Erkalten zu einem butterartigen Magma erstarrt, worin sich alsbald große Krystalle bilden. Aus diesem Rückstande, einem Gemenge von Oxanilid und Formanilid, zieht Alkohol letzteres aus, während ersteres in krystallinischen Schuppen zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird erst für sich, dann mit Wasser gekocht, wobei sich die färbenden Materien als unlösliche feste Stoffe absondern. Bei freiwilliger Verdunstung der filtrirten klaren Lösung schießt das Formanilid in rechtwinkligen, abgeplatteten Prismen meist von bedeutender Länge

¹⁾ Compt. rend. T. XX. S. 1035.

an. Wenn man jene Lösung, anstatt sie freiwillig verdunsten zu lassen, durch Erwärmung verdampft, so scheidet sich das Formanilid in Gestalt farbloser, ölartiger Tropfen auf dem Boden des Gefäßes aus, welche ihren liquiden Zustand auch in sehr niedriger Temperatur lange unverändert beibehalten.

Das Formanilid bildet im reinen Zustande rechtwinklige, prismatische Krystalle, welche mit dem Harnstoff die größte Aehnlichkeit haben. Sie schmelzen bei circa 46° , und die geschmolzene Masse lässt sich mehrere Grade unter den Schmelzpunkt abkühlen, ohne wieder zu erstarren; aber die leiseste Berührung mit einem Glasstabe ist dann hinreichend, um sie durch ihre ganze Masse zu solidificiren. In Wasser schmilzt es noch leichter und bleibt dann mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es ist im Wasser, besonders in heissem, ziemlich, im Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung besitzt einen schwach bitteren Geschmack und reagirt völlig neutral.

Verdünnte Säuren und Alkalien verändern das Formanilid in der Kälte nicht, oder wenigstens erst nach sehr langer Zeit in unbedeutendem Grade. Beim Kochen dagegen zerfällt es sowohl durch verdünnte Schwefelsäure, wie durch Kalilauge in Ameisensäure und Anilin.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erleidet es eine weitergehende Zersetzung, und verwandelt sich damit unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ohne Schwärzung in eine gepaarte Schwefelsäure, welche auf gleiche Weise auch aus dem Oxanilid erhalten wird. Gerhardt, der sie entdeckte, hat sie Sulfanilinsäure genannt (s. d.). Ihre Salze sind nach der Formel $MO \cdot (C_{12}H_7NSO_3)SO_3$ zusammengesetzt.

Seiner Bildungsweise und seinem Verhalten nach reihet sich das Formanilid den sogenannten Amidem, dem Oxamid, Benzamid etc. an; wie in jenen 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid vertreten ist, so nimmt hier eine bis jetzt hypothetische Verbindung, das Anilid, die Stelle des Amids ein, welche zum Anilin in derselben Beziehung steht, wie sich das Amid zum Ammoniak verhält. Giebt man dem Anilid: $(C_{12}H_4)^{\wedge}NH_2$, d. i. Amid, welches den Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_4$ in gepaarte Verbindung aufgenommen hat, das Zeichen And, so lässt sich die rationelle Zusammensetzung des Formanilids durch die Formel:

$H^{\wedge}C_{12}\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ \text{And} \end{array} \right\}$ ausdrücken (vergl. Formyl), d. h. das Formanilid kann als Formylsäure angesehen werden, welche statt 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Anilid enthält.

Die obige Bildungsweise desselben lässt sich aus den angeführten Zersetzungserscheinungen leicht erklären, denn 2 At. Oxanilid verwandeln sich mit 2 At. Wasser gerade auf in 2 At. Kohlensäure, 1 At. Anilin und 1 At. Formanilid.

H. K.

Formation. Die Gebirgsarten, welche den uns bekannten Theil der Erdrinde zusammensetzen, erscheinen dem geognostischen Beobachter als das Product gewaltiger chemischer und mechanischer Naturprocesse, die nicht alle zugleich, sondern anscheinend in gewissen, durch Zeiten der Ruhe von einander geschiedenen Perioden in Thätigkeit waren. Das Product einer solchen Thätigkeits-Periode nennt der Geognost eine Formation. Wäre die Erdrinde nur durch den allmäligen, ruhigen Absatz verschiedener, theils im Wasser gelöster, theils darin aufgeschwemmter Stoffe entstanden, so würde sie aus einer Menge mehr oder weniger

chemisch verschiedener, an den Grenzen in einander übergebender Schalen zusammengesetzt erscheinen. So zeigt sich uns dieselbe aber nicht, oder doch nur an verhältnissmässig wenigen Orten. In den meisten Fällen erblicken wir scharf geschiedene Grenzen zwischen den Gebirgsarten, und es lässt sich zugleich deutlich erkennen, dass, ausser dem Princip des Schaffens, zu seiner Zeit auch das der Zerstörung die Oberhand gehabt habe. Formationen, welche offenbar einst auf grossem, vielleicht die ganze Erde umfassendem Areale gebildet wurden, sind von zerstörenden Kräften zerrissen, zerstückt, theilweise vernichtet worden. Auf diese Weise findet man isolirte Glieder derselben Formation oft durch zwischenliegende, zu anderen Formationen gehörende Gebirgsmassen weit von einander getrennt, und mitunter ist es eine sehr schwierige Aufgabe für den Geognosten, solche zusammengehörige Theile eines früheren Ganzen herauszufinden. Die leitenden Fingerzeige bei dergleichen Formations-Bestimmungen sind hauptsächlich: chemische Beschaffenheit, Lagerungsverhältnisse und Versteinerungen, wenn letztere in den fraglichen Gebilden angetroffen werden. Durch solche Kriterien ist es möglich gewesen, dem relativen Bildungsalter nach, eine Reihenfolge von geognostischen Formationen in der Erdrinde nachzuweisen, ohne dass es aber bisher gelungen wäre, weder ihr absolutes Alter, noch die Dauer der Ruhe-Periode, welche zwischen der Bildung je zweier, aufeinander folgender verfluss, zu ermitteln. Die älteste, uns bekannte Formation ist die des Gneuses, oder, richtiger gesagt, die des sogenannten Urgebirges, weil sich die einzelnen, dazu gehörigen Gesteinsarten, wie Granit, Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer u. s. w., zwar oryktognostisch, aber durchaus nicht geognostisch vom Gneuse trennen lassen, sondern mit demselben ein genetisch verbundenes Ganzes darstellen. In dieser Formation waren krystallinische Silicatgebilde und Kieselerde die Hauptproducte eines rein chemischen Naturprocesses. In den folgenden Perioden verändert sich dieser Process nach und nach zu einem mehr mechanischen, Sandsteine, Breccien und lose Schuttmassen bildenden; da, wo derselbe noch chemisch wirkte, brachte er meist nur Carbonate, besonders kohlensauren Kalk, in Gestalt von Niederschlägen hervor. Die beiden extremen Endglieder der ganzen uns bekannten Formationsreihe sind also charakterisirt, das älteste durch: chemisch wirkende Kraft, Silicatgebilde, das jüngste durch: mechanisch wirkende Kraft, Schuttmassen. Den allmäligen Uebergang aus dem einen dieser Extreme in das andere bewirkte die Natur, wenigstens zum Theil, wahrscheinlich durch successive Abnahme eines, während der Bildungszeit der ältesten Formation herrschenden, hohen Hitzgrades und entsprechenden Atmosphärendruckes.

Th. S.

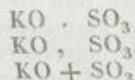
Formeln, chemische. Zur Bezeichnung der Atomgewichte der chemischen Elemente sind von Berzelius Symbole eingeführt, durch deren Zusammenstellung die chemischen Formeln gebildet werden. Als Symbole dienen die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Elemente; in dem Falle, wo zwei oder mehrere derselben gleichlautend sind, wird zur Unterscheidung noch ein zweiter bezeichnender Buchstabe hinzugefügt.

Die daraus construirten Formeln drücken nicht blofs die atomistische Zusammensetzung chemischer Verbindungen aus, sie veranschaulichen auch die Art und Weise, wie die näheren und entfernteren Bestandtheile darin mit einander verbunden gedacht werden. Die

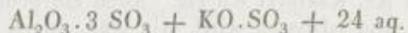
Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis könnte, da es aus 1 At. Kalium (K), 4 At. Sauerstoff (O₄) und 1 At. Schwefel (S) besteht, durch die Formel KO₄S repräsentirt werden; allein diese Formel drückt nichts mehr als das unmittelbare Ergebniss der Analyse aus, ohne dass sich darin weiter eine Ansicht über seine rationelle Zusammensetzung ausspricht; sie heißt daher eine empirische Formel zum Unterschiede von der rationellen Formel KO.SO₃, welche anzeigt, dass in dem Salze Schwefelsäure und Kali enthalten sind oder wenigstens als solche mit einander verbunden angenommen werden.

Um die Zahl der Atome auszudrücken, welche in einer Verbindung von jedem ihrer Bestandtheile enthalten sind, ist man nach Berzelius' Vorgange übereingekommen, den Symbolen die betreffenden Zahlen an der rechten Seite oben oder unten anzuhängen. Dieselbe bezieht sich nur auf das eine Zeichen, ohne zugleich ein anderes vorhergehendes oder nachfolgendes Glied zu multipliciren. Die gleichbedeutenden Formeln SO₃ und SO³ repräsentiren eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 3 At. Sauerstoff; jede einer Gruppe von Symbolen auf der linken Seite vorangesetzte Zahl hingegen multiplicirt alles Nachfolgende bis zum nächsten Punkt, Komma oder Pluszeichen. In Klammern eingeschlossene Symbole und Formeln werden sämmtlich sowohl durch die der Klammer vorstehende, wie durch die angehängte Zahl multiplicirt.

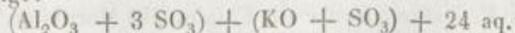
Es ist ferner Gebrauch, in den Formeln der Verbindungen von elektropositiven mit elektronegativen Körpern erstere voranzusetzen. Besteht die Verbindung nur aus zwei Elementen, so werden die beiden Symbole, wie in der Formel KO, ohne weiteres Verbindungszeichen bloß neben einander gestellt. In den Formeln der zusammengesetzteren Stoffe dagegen, der Salze z. B., pflegt man die Zeichen der näheren Bestandtheile, die der Basis von denen der Säuren, durch ein Komma, Punkt oder Pluszeichen von einander zu unterscheiden. Gleichbedeutend sind:



Der Gebrauch des + Zeichens in diesem Falle ist weniger allgemein, man verwendet es lieber, um in zusammengesetzteren Verbindungen, z. B. Doppelsalzen, oder Salzen mit Hydratwasser die Formeln der näheren Bestandtheile mit einander zu verbinden, wie die Formel des Alauns zeigt:



Wollte man aber statt der Punkte gleichfalls ein + Zeichen anwenden, so würde es nöthig seyn, um Missverständnissen zu begegnen, die einzelnen zusammengehörenden Gruppen in Klammern einzuschließen, wie folgt:



Ein Element, welches sich als Radical zu zwei Atomen mit dem negativen Elemente vereinigt, erhält statt des mit der nebengesetzten Zahl 2 versehenen Zeichens einen durchstrichenen Buchstaben als Symbol, z. B. Al = Al₂, eine Abkürzung, welche vorzugsweise von Berzelius angewandt wird und besonders zur Bezeichnung derjenigen Elemente sehr zweckmäfsig ist, welche, wie der Wasserstoff, Chlor etc. nur zu Doppelatomen-Verbindungen eingehen. Eine andere Vereinfachung der Formeln, welche von Berzelius eingeführt, jedoch weni-

ger allgemein in Gebrauch gekommen ist, besteht darin, die Zahl der Sauerstoffatome durch Punkte auszudrücken, welche man über das positive Element setzt, z. B. statt der Formel KO den Ausdruck $\overset{\cdot}{K}$, statt SO_3 das Zeichen $\overset{\cdot\cdot}{S}$ zu gebrauchen. In ähnlicher Weise soll man den Schwefel, Selen und Tellur, wo sie als negative Elemente auftreten, das Atom des ersteren durch einen verticalen, das des zweiten durch einen horizontalen Strich und das des letzteren durch ein Kreuz bezeichnen, so dass $\overset{\cdot}{K}$ gleichbedeutend ist mit KS, \bar{K} mit KSe und $\overset{\cdot}{K}$ mit KTe.

Bei einer solchen Bezeichnungsweise bezieht sich die dem positiven Elemente auf der rechten Seite angehängte Zahl zugleich immer auch auf die darüberstehenden Punkte etc.

Die Formel $\overset{\cdot\cdot}{S}_2$ drückt zwei Atome Schwefelsäure aus und ist gleichbedeutend mit 2SO_3 . Aus diesem Grunde lässt sich diese sonst so einfache und kurze Schreibweise nicht auf solche Verbindungen ausdehnen, welche, wie die Trithionsäure, 3 Atome des positiven Elements enthält. Außerdem muss auch für die Bezeichnung der meisten sauerstoffhaltigen organischen Stoffe darauf Verzicht geleistet werden, da es in vielen Fällen ungewiss bleibt, ob der Sauerstoff als negatives Element darin enthalten und als solches mit einem Radical verbunden ist.

Große Unsicherheit herrscht gegenwärtig hinsichtlich der Bezeichnung des Wasserstoffs, Stickstoffs und der Haloide, deren Aequivalente zwei Atomen derselben entsprechen. Während einige Chemiker, wie es noch vor wenigen Jahren allgemein geschah, die Zeichen: H, Cl ff für die Atome von Wasserstoff, Chlor etc. gebrauchen, bedienen sich Andere derselben, um deren Aequivalente auszudrücken, noch Andere wenden die durchstrichenen Symbole: \bar{H} , \bar{Cl} , \bar{N} etc. an, wodurch am sichersten jeder Zweifel über ihre Bedeutung beseitigt wird. Leider ist die Verwirrung in der chemischen Zeichensprache durch einige französische Chemiker auf eine unverantwortliche Weise noch dadurch vergrößert, dass sie, auf vagen Hypothesen fassend und um ein eingebildetes Gesetz aufrecht zu erhalten, die einen das Atomgewicht des Kohlenstoffs halbiren, andere das des Sauerstoffs = 200 setzen.

Gleich den einfachen Elementen haben auch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie bestimmte Symbole erhalten, Cyan Cy, Aethyl Ae, Kakodyl Kd etc. Auch ein großer Theil der organischen Säuren und Salzbasen wird, wie jene, durch die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen symbolisch dargestellt; ein darüber gesetzter horizontaler Strich zeigt an, dass die Verbindung eine Säure, ein Kreuz, dass sie basischer Natur ist, \bar{M} bedeutet Aepfelsäure, $\overset{\cdot}{S}$ Fettsäure, \bar{A} Essigsäure, ferner $\overset{\cdot}{Ch}$ Chinin, $\overset{\cdot}{Mo}$ Morphium u. s. f.

Um bei wasserhaltigen Verbindungen durch die Formel anzuzeigen, ob das Wasser als basisches und Hydratwasser oder als Krystallwasser darin enthalten sey, pflegt man letzteres schlechthin durch aq. (mit beigefügter Ziffer) zu bezeichnen, für ersteres aber die chemische Formel des Wassers selbst auszuschreiben. So giebt der Ausdruck: $\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq.}$ die Zusammensetzung der krystallisirten wasserhaltigen Schwefelsäure, welche beim Erhitzen das eine Atom Krystallisationswasser fahren lässt, das andere basische Wasseratom dagegen nur

gegen stärkere Basen austauscht. Ferner entspricht die Formel: $\text{KO} \cdot \text{HO} + 4 \text{ aq.}$ der Zusammensetzung von krystallisirtem Kalihydrat, welches auf 1 At. Kali 5 At. Wasser enthält, wovon beim Schmelzen 4 Atome fortgehen, während das fünfte Atom blofs durch Säuren ausgetrieben werden kann.

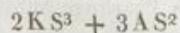
Die eigenthümliche Verbindungsweise, wo organische Radicale und deren Substitutionsproducte oder auch andere Verbindungen als Paarlinge auftreten, wird nach Otto's Vorschlage sehr zweckmäfsig durch das Zeichen \wedge angedeutet, durch welches man das Symbol des gepaarten Körpers mit dem des Paarlings verbindet. Die Formel der Benzoesäure, wenn wir sie als Oxydationsstufe des gepaarten Radicals, des Benzoyls $= (\text{C}_{12}\text{H}_3)\wedge\text{C}_2$ betrachten, erhält dann folgende Gestalt: $(\text{C}_{12}\text{H}_3)\wedge\text{C}_2, \text{O}_3$. In dem nämlichen Sinne lässt sich die Zusammensetzung des Formylchlorids durch den Ausdruck: $\text{H}\wedge\text{C}_2, \text{Cl}_3$ wiedergeben, worin die Hypothese ausgesprochen liegt, dass das Formyl das Wasserstoffäquivalent als Paarling von 2 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Die chemische Zeichensprache erlangt eine grofse Wichtigkeit dadurch, dass sie uns ein Mittel an die Hand giebt, durch wenige Symbole und allein durch die mannichfache Art und Weise der Gruppierung derselben mit grofser Schärfe und Präcision die verschiedenen Ansichten über die chemische Constitution eines Körpers und damit zugleich eine Summe von Gedanken auszudrücken, welche auf keine andere Weise in solcher Kürze wiedergegeben werden können. Die Zusammensetzung der Essigsäure z. B. lässt eine Menge von Vorstellungen über ihre rationelle Zusammensetzung zu, für welche eben so viele verschiedene Ausdrücke durch die Zeichensprache möglich sind, deren jeder dann eine besondere, ganz bestimmte, Bedeutung hat. Unter anderen entsprechen ihr die Formeln: $\text{C} + \text{HO}; \text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3, \text{O}_3$ und $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\wedge\text{C}_2, \text{O}_3$. Während die erste derselben, welche die Essigsäure als ein Kohlenhydrat darstellt, kaum etwas mehr als eine empirische Formel ist, da diese Ansicht jeder Begründung durch die Erfahrung entbehrt, so liegen im zweiten Ausdrucke eine Menge von Vorstellungen ausgesprochen, welche alle dem bekannten Verhalten der Säure entnommen sind. Ein Blick auf diese Formel lehrt, dass ein Atom der Säure 4 Aeq. von jedem ihrer Bestandtheile enthält, dass darin 1 At. Wasser als basisches durch Basen vertretbares Wasser vorhanden ist, dass ferner die Sättigungscapacität der wasserfreien Säure $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts beträgt, und dass ihr Sauerstoff, wie in einer anorganischen Säure, als negatives Element, mit einem zusammengesetzten Radical, dem Acetyl: C_4H_3 verbunden ist, welches in dieser Verbindung die Rolle eines einfachen unorganischen Radicals übernimmt. Die letzte Formel veranschaulicht noch eine dritte Betrachtungsweise. Sie stellt das Acetyl als ein gepaartes Radical dar, worin Methyl als Paarling von 2 At. Kohlenstoff enthalten ist. Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass in dem Paarlinge Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Brom etc. vor sich gehen, ohne dass dadurch der das Radical constituirende Complex von Atomen aufgelöst wird, und ferner dass das Methyl von C_2 auch auf andere Elemente übertragen werden kann, eine Metamorphose, wie sie z. B. bei der Umwandlung des essigsäuren Ammoniaks in Cyanmethyl und bei der Bildung von Kakodyl (s. d.) stattfindet. Andere Ansichten, welche sich vielleicht später noch über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure geltend machen,

werden sich ohne Zweifel eben so gut wie jene, jede durch einen besondern symbolischen Ausdruck versinnlichen lassen. H. K.

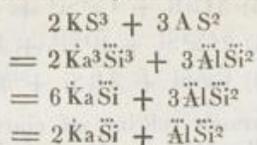
Formeln, mineralogische. Man kann hierunter alle diejenigen Formeln verstehen, deren sich der Mineralog in seiner Physiographie der Mineralien bedient. Solchenfalls zerfallen diese Formeln in mineralogisch-krytallographische und mineralogisch-chemische. Die nähere Betrachtung der ersteren fällt auferhalb der Grenzen dieses Wörterbuchs, und wir haben es daher nur mit den letzteren zu thun, welche man kurzweg mineralogische Formeln oder Mineralformeln zu nennen pflegt. — In der Physiographie der verschiedenen Mineralspecies bildet die chemische Zusammensetzung eine der wichtigsten Kategorien; durch genaue Ermittlung derselben wird die wesentliche Lücke ausgefüllt, welche selbst die vollständigste Beschreibung der physischen und morphologischen Eigenschaften eines Minerals in seiner genauen Kenntniss zurücklässt. Die procentische Zusammensetzung ist jedoch in dieser Hinsicht nicht ausreichend; es wird hierzu auch erfordert, dass wir die Ordnung kennen, in welcher die verschiedenen elektropositiven und elektro-negativen Bestandtheile eines Minerals, nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschafts- und Atomlehre, mit einander zu Gruppen verbunden sind. Diese Ordnung wird begreiflicher Weise in vielen Fällen die nämliche seyn, wie in den künstlich hervorgebrachten chemischen Verbindungen, in anderen Fällen aber wenigstens nicht die Grenzen der Analogie überschreiten. Wir haben jedes Mineral hinsichtlich seiner Zusammensetzung als eine in der Natur vorkommende chemische Verbindung zu betrachten, und die mineralogische Formel, welche uns ein getreues Bild seines chemischen Baues geben soll, wird folglich in ihrer wesentlichen Construction nicht von der chemischen Formel abweichen. Alle Anforderungen, welche man an diese macht, müssen auch für jene gelten. Möglichst getreue Darstellung der chemischen Zusammensetzung, Kürze und Uebersichtlichkeit sind auch für die mineralogischen Formeln erforderliche Eigenschaften.

Die mineralogischen Formeln sind von Berzelius eingeführt worden, und zwar wurden zwei Arten derselben von ihm aufgestellt. Die ältere derselben, deren sich Berzelius zum Theil noch jetzt (in seinem Jahresberichte) bedient und welche sich hauptsächlich auf Verbindungen oxydirter Körper — vorzugsweise sogar nur auf Silicate — bezieht, ist von der Einrichtung, dass die Coefficienten der Atom-Symbole nicht die quantitativen Verhältnisse der Atome selbst, sondern die ihrer Sauerstoffgehalte darstellen. In diesen Formeln bedeutet S Kieselerde, A Thonerde, F Eisenoxyd, f Eisenoxydul, Mn Manganoxyd, mn Manganoxydul, M Talkerde, C Kalkerde, K Kali, N Natron, L Lithion, Aq Wasser, R isomorphe Basen von der Zusammensetzung R_2O_3 , r isomorphe Basen von der Zusammensetzung RO, u. s. w. Es bezeichnet z. B. die Formel

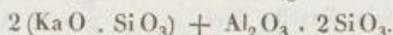


ein Silicat von Kali und Thonerde, in welchem 1) der Sauerstoff der Kieselerde im ersten Gliede ($2KS^3$) dreimal so groß ist, als der des Kalis, 2) der Sauerstoff der Kieselerde, im zweiten Gliede ($3AS^2$) zweimal so groß, als der der Thonerde, und 3) der gesammte Sauerstoff des ersten Gliedes sich zu dem des zweiten Gliedes verhält wie $2(1 + 3) : 3(1 + 2)$, also wie $2 \times 4 : 3 \times 3 = 8 : 9$. — Die andere Art der Ber-

zelius'schen Mineralformeln ist identisch mit dessen chemischen Formeln. Der eben angeführte Ausdruck würde, um ihn zu einer Formel der letzteren Art umzuformen, folgendermaßen zu verändern seyn:



welches nach der Liebig'schen Schreibart gleich ist:



In Betreff der möglichst getreuen Darstellung der chemischen Zusammensetzung eines Minerals mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden. Wie bereits zuvor angedeutet, lässt sich von den mineralogischen Formeln, wie von den chemischen, fordern, dass sie die Zusammensetzung der betreffenden chemischen Verbindung in zweifacher Hinsicht richtig ausdrücken, nämlich 1) in Bezug auf die quantitativen und qualitativen Verhältnisse der Bestandtheile, und 2) in Bezug auf die atomistische Gruppierung derselben. Die erste dieser Anforderungen ist natürlich die unerlässlichste; die Uebereinstimmung zwischen der durch die Analyse gefundenen und der nach der Formel berechneten Zusammensetzung muss eine möglichst scharfe seyn. Die zweite jener Anforderungen ist oft schwierig zu erfüllen, denn es bieten sich nicht selten mehrere Möglichkeiten der Gruppierung dar, ohne dass es sich mit Sicherheit ausmachen lässt, welche davon die richtige sey. Untersucht man, ob die bis jetzt am allgemeinsten gebräuchlichen Mineralformeln diesen beiden Anforderungen genügen, so findet man eine nicht unbedeutende Anzahl darunter, bei denen dies keineswegs der Fall ist. In solchen Fällen ist es klar, dass, wenn überhaupt zuverlässige analytische Resultate zum Grunde liegen, die chemische Gruppierung der Bestandtheile auf unrichtige Weise aufgefasst seyn muss. Einige erläuternde Beispiele werden dies darthun.

Die Zusammensetzung des Datoliths kennen wir durch Stromeyer's, du Menil's und Rammelsberg's nahe mit einander übereinstimmende Analysen sehr genau. Diese Chemiker fanden nämlich bei der Zerlegung des Datoliths von Andreasberg und Arendal folgende Verhältnisse seiner Bestandtheile.

	D. von Andreasberg,			D. von Arendal,	
	nach Strom.	n. Ram.	n. du Men.	n. Ram.	n. Ram.
Kieselerde	37,36	38,48	38,51	37,65	37,52
Kalkerde	35,67	35,64	35,59	35,41	35,40
Borsäure	21,26	20,31	21,34	21,24	21,38
Wasser	5,71	5,57	4,60	5,70	5,70
	100,00	100,00	100,04	100,00	100,00

In Folge dieser Resultate haben nun verschiedene Forscher folgende mineralogische Formeln für dieses Mineral aufgestellt:

- 1) $\dot{C}a\ddot{B}^2 + \dot{C}a\ddot{S}i^2 + \dot{H}$
- 2) $2\dot{C}a\ddot{B} + 3\dot{C}a\ddot{S}i + 2\dot{H}$
- 3) $3\dot{C}a\ddot{B} + \dot{C}a^3\ddot{S}i^3 + 3\dot{H}$
- 4) $2\dot{C}a^3\ddot{S}i + \ddot{B}^3\ddot{S}i^2 + 3\dot{H}$
- 5) $\dot{C}a^6\ddot{S}i + 3\ddot{B}\ddot{S}i + 3\dot{H}$

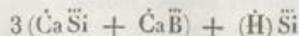
Die erste dieser Formeln scheint auf einem Irrthume zu beruhen, denn sie entfernt sich allzuweit von der analytisch gefundenen Zusammensetzung; bei der Formel 2, ist dies weniger der Fall, aber dennoch in einem Grade, wie derselbe hier, wo so genaue Analysen eines vollkommen rein zu erhaltenden krystallisirten Minerals vorliegen, nicht gestattet werden darf. Nach diesen Formeln sollte nämlich die Zusammensetzung seyn:

	nach F. 1.	nach F. 2.
Kieselerde	40,49	37,57
Kalkerde	24,97	38,62
Borsäure	30,59	18,93
Wasser	3,95	4,88
	100,00	100,00

Die Formeln 3., 4. und 5. entsprechen alle derselben Zusammensetzung, indem sie nur verschiedene Gruppierungsarten gleicher Atom-Verhältnisse darstellen. Zuzufolge dieser Formeln sollte der Datolith bestehen aus:

		Atom-Verhältniss:
Kieselerde	37,36	4
Kalkerde	35,67	6
Borsäure	21,26	3
Wasser	5,71	3
	100,00	

was so außerordentlich genau mit den analytischen Ergebnissen übereinstimmt, dass es auch nicht dem mindesten Zweifel unterliegen kann, dass der Datolith aus 4 At. Kieselerde, 3 At. Borsäure, 6 At. Kalkerde und 3 At. Wasser besteht. Welche von den 3 betreffenden Formeln stellt aber diese Atome in ihrer richtigen Gruppierung dar? Die Formel 3. enthält im zweiten Gliede ein ganz ungewöhnliches und unwahrscheinliches Silicat; die Formeln 4. und 5. aber wollen die Borsäure zwingen, die Rolle einer Base zu übernehmen. Letztere Annahme, welche schon an und für sich ganz der Analogie entbehrt, wird durch die Gegenwart einer beträchtlichen Menge einer so starken Base wie Kalkerde noch in höherem Grade unstatthaft. Es ergibt sich also, dass keine der hier aufgestellten fünf Formeln die chemische Constitution des Datoliths richtig aufgefasst haben kann. Hierdurch werden wir zu einer neuen Atom-Gruppierung aufgefordert, bei welcher wir auch dem Oxyde des Wasserstoffs, dem Wasser, sein Recht als Base zuerkennen wollen (s. Wasser, basisches), auf welches dasselbe gewiss ungleich größere Ansprüche hat, als die Borsäure! Thun wir dies, so lässt sich das angeführte Atom-Verhältniss gruppieren zu



und wir erhalten hierdurch einen Ausdruck, welcher allen Anforderungen entspricht (3 At. $\ddot{H} = (\ddot{H}) = 1$ At. basisches Wasser).

Der krystallisirte Vivianit von St. Agnes in Cornwall besteht nach Stromeyer's Analyse aus:

Phosphorsäure	31,1825
Eisenoxydul	41,2266
Wasser	27,4843
	<hr/>
	99,8934

Aus diesem Resultate hat man folgende Formeln für dieses Mineral abgeleitet:

- 1) $\text{Fe}^8 \ddot{\text{P}}^3 + 16 \ddot{\text{H}}$
- 2) $\text{Fe}^3 \ddot{\text{P}} + 8 \ddot{\text{H}}$
- 3) $\text{Fe}^3 \ddot{\text{P}} + 6 \ddot{\text{H}}$

Die beiden letzten Formeln erfordern folgende Zusammensetzungen:

	nach F. 2.	nach F. 3.
Phosphorsäure	28,69	30,93
Eisenoxydul	42,38	45,68
Wasser	28,93	23,39
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Die sich aus Formel 1. ergebende Zusammensetzung weicht nicht sehr von der der Formel 3. entsprechenden ab. Dass wir hier mit Formeln zu thun haben, welche theils unwahrscheinliche atomistische Verhältnisse darbieten, theils — und dies ganz besonders — nicht die erforderliche Uebereinstimmung mit der Analyse zeigen, bedarf kaum der Erinnerung¹⁾. Nichts desto weniger können wir die von einem so überaus genauen Analytiker wie Stromeyer angestellte Analyse nicht für unrichtig halten. Schlagen wir daher hier denselben Ausweg ein wie zuvor und betrachten auch das in diesem Minerale enthaltene Wasser als basisches, indem wir $3 \ddot{\text{H}}$ isomorph mit 1Fe setzen (s. Isomorphie, polymere), so ergibt sich hieraus das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Base wie

$$\frac{\ddot{\text{P}}}{17,47} : \frac{\text{Fe}, (\ddot{\text{H}})}{17,53}$$

welches also mit größter Schärfe zu der einfachen Formel führt:



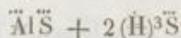
in welcher Base und Säure gleichviel Sauerstoff enthalten und welche den gedachten Anforderungen in jeder Hinsicht Genüge leistet.

Für die an mehreren Orten vorkommende wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde hat man die Formel



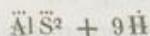
¹⁾ Rammelsberg glaubt zufolge seiner Untersuchungen annehmen zu dürfen, dass der Vivianit nicht blofs Eisenoxydul, sondern auch Eisenoxyd enthält. Dies ist bis zu einem gewissen Grade richtig. Der ursprünglich farblose — und solchenfalls nur Eisenoxydul enthaltende — Vivianit wird bekanntlich an der Luft allmählig blau, indem sich ein Theil seines Oxyduls in Oxyd umwandelt. Der hierdurch hervorgebrachte Oxydgehalt gehört aber natürlicher Weise nicht dem Vivianit als solchem, sondern einer Metamorphose desselben an.

aufgestellt, welche zu einer procentalen Zusammensetzung führt, die mit den analytischen Resultaten hinreichend harmonirt. Ist es aber wohl wahrscheinlich, dass 3 Atome Schwefelsäure gänzlich an 1 Atom einer so schwachen Base wie Thonerde gebunden seyen, und dass das Wasser, welches doch so große Verwandtschaft zur Schwefelsäure zeigt, hierbei leer ausgehe? Jene 18 At. Wasser entsprechen 6 At. basischem Wasser = 6(H). Betrachtet man die Zusammensetzung des Minerals aus diesem Gesichtspunkte, so lässt sich jener Ausdruck verändern zu

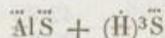


wonach die wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde zu betrachten ist, als bestehend aus 1 Atom drittel-schwefelsaurer Thonerde und 2 Atomen drittel-schwefelsaurem Wasser.

Für eine andere wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde hat man die mineralogische Formel



entworfen, welche wir, auf ganz analogem Wege wie zuvor, umformen können zu



Als specielle Belege für die Unwahrscheinlichkeit mancher älterer Mineralformeln mögen die hier aufgestellten genügen; einige andere Belege sollen nur in Kürze angedeutet werden. Den gedachten Anforderungen an eine mineralogische Formel genügen unter anderen noch folgende nicht. 1) Die Formeln für viele (wasserhaltige) Glimmer und glimmerartige Mineralien. Theils setzen dieselben den Wassergehalt außer Betracht, theils nehmen sie ihn anders an, als er gefunden wurde, theils enthalten sie höchst unwahrscheinliche Atom-Proportionen, so dass solche Formeln in der That schlechter sind als gar keine. 2) Die Formel für den Serpentin. Sie setzt 13 Proc. Wasser voraus, trotz dem, dass zahlreiche Analysen dieses Minerals einen zwischen ungefähr 11 und 21 Proc. schwankenden Wassergehalt ergeben haben. 3) Die Formeln mehrerer dem Serpentin verwandten Mineralien. 4) Die Formel des Schillerspaths; ganz unwahrscheinliche Verhältnisse. 5) Die Formel des Gehlenits; lässt einen zwischen 1 und 5,55 Proc. schwankenden Wassergehalt ganz außer Acht. 6) Die Formeln für viele (wasser- und thonerdehaltige) augitische und amphibolitische Mineralien; lassen theils beträchtliche Wasser- oder Thonerde-Mengen unberücksichtigt, oder genügen in anderer Art nicht den Anforderungen. 7) Die Formel für den krystallisirten Talk; entspricht diesen Anforderungen in keiner Art, indem sie sowohl eine unwahrscheinliche Atom-Gruppierung darbietet, als auch einen bedeutenden Wassergehalt übersieht. 8) Die Formeln für eine sehr große Anzahl amorpher Mineralien, wie die Specksteine, Halloysite, Bole, Tuesite u. s. w.

Ein Mehreres über diesen Gegenstand wird in den Artikeln: Wasser, basisches, und Isomorphie, polymere, gegeben werden. Th. S.

Formen. Unter Formen oder Förmerei versteht man die rein mechanische Kunst, mit plastischen oder auch mit festen Substanzen einen Raum von vorgeschriebenen Umrissen zu begrenzen, der später durch Eingießen eines geschmolzenen und bald darauf erstarrenden Metalls — zuweilen auch anderer, sich ähnlich verhaltender Massen — ausgefüllt

wird, und auf diese Weise zur Entstehung eines festen metallischen Körpers (Gussstückes) Veranlassung giebt. Die besonders bei der Eisengießerei als Formmaterial angewandten plastischen Substanzen bestehen fast durchgängig in einem mehr oder weniger angefeuchteten Gemenge aus Sand und Thon, in verschiedenen Verhältnissen beider Stoffe. Je nachdem entweder das Formmaterial fast nur aus Sand besteht, oder dasselbe eine beträchtliche Menge Thon enthält, oder endlich der letztere der vorherrschende Bestandtheil ist, nennt man die plastische Substanz: entweder Formsand, Masse oder Lehm. Nach dieser Verschiedenheit des Formmaterials zertällt auch die Kunst des Formens in 3 Hauptklassen, nämlich in 1) Sand-, 2) Massen- und 3) Lehm-Förmerei. Zu jeder Art der Förmerei gehören Modelle oder Schablonen, vermittelt derer man in der plastischen Masse jene hohlen Räume darstellt, die zur Aufnahme des flüssigen Metalls dienen. Diese Modelle werden entweder aus Holz oder Metall angefertigt, und müssen nach allen Richtungen um ein Gewisses größer seyn, als das verlangte Gussstück werden soll, weil jedes Metall im geschmolzenen Zustande einen größeren Raum einnimmt, als nach dem Erstarren. Der Coefficient, welcher ausdrückt, um wieviel ein Metall in seinen linearen Dimensionen abnimmt, heißt das Schwindemaass. Für Eisen beträgt dasselbe $\frac{1}{98} - \frac{1}{95}$, im Durchschnitt etwa $\frac{1}{96}$, für Messing $\frac{1}{65} - \frac{1}{60}$, für Glockenmetall etwa $\frac{1}{63}$, für Kanonenmetall $\frac{1}{139} - \frac{1}{130}$, für Zink $\frac{1}{62}$, für Blei $\frac{1}{92}$ und für Zinn $\frac{1}{147}$.

Die Sand-Förmerei ist zweierlei Art, nämlich entweder Heerd- oder Kasten-Förmerei. Bei der ersteren Art wird der Formsand auf dem Hüttenboden ausgebreitet und das Modell darin abgedrückt. Den auf diese Weise zu gießenden Gegenständen werden ihre Contouren natürlich nur auf der untern Fläche und an den vier Randseiten durch die Form vorgeschrieben, wogegen die obere Fläche nur durch das sich in's Niveau stellende, flüssige Metall bedingt wird. Es giebt jedoch auch eine Art von Heerd-Förmerei, die sogenannte verdeckte, bei welcher man die Form auch von oben, meist durch berufte Eisenplatten, begrenzt. Der Kastenförmerei bedient man sich beim Formen von Gegenständen, die keine plattenförmige Gestalt besitzen, sich also nicht für die Heerd-F. eignen. Die sogenannten Kästen, welche entweder von Holz oder Metall seyn können, sind an zwei Seiten offen, also eigentlich nur stehende Rahmen, die zuweilen wieder senkrecht getheilt sind. Je complicirter die Gestalt des zu gießenden Körpers ist, desto mehr solcher Rahmen müssen beim Formen über einander gesetzt werden. Zuletzt befindet sich das Modell, von festgestampftem Formsand umgeben, in der Mitte aller dieser Rahmen, die nun, ebenso successiv wie sie zusammengesetzt wurden, wieder auseinandergenommen werden müssen, um das Modell herauszuheben und den leeren (Gieß-) Raum zu bilden. Bei diesem Auseinandernehmen muss natürlich der zu jedem Rahmen gehörige Formsand in diesem haften bleiben und sich leicht von dem Formsande des angrenzenden Rahmens trennen. Man bewirkt dies dadurch, dass man vor dem jedesmaligen Aufsetzen eines neuen Rahmens die geebnete obere Schicht des zuletzt eingestampften Formsandes mit trockenem Sandpulver bestaubt, wodurch an dieser Stelle ein geringerer Zusammenhang der Theile hervorgebracht wird, welcher das Loslösen zweier an einander grenzenden Formsandschichten begünstigt.

Die Massen-Förmerei wird da angewandt, wo eine größere Festigkeit des Formmaterials erfordert wird, als der Formsand besitzt.

Die Manipulation des Formens ist ganz wie die bei der Sand-Förmerei. Zuletzt werden die Formen getrocknet und erhalten hierdurch einen größeren Grad von Festigkeit. Die Formkästen müssen stets aus Eisen bestehen.

Die Lehm-Förmerei wird hauptsächlich in Ausführung gebracht, wenn man die Anschaffung eines Modells ersparen will, was bei Anfertigung größerer Gussstücke, besonders wenn dieselben Unica sind, natürlich von Vortheil ist. Vorzugsweise hohle Cylinder, Schalen und Glocken werden auf diese Weise gegossen. Man mauert zuerst den sogenannten Kern von Mauersteinen auf, und überstreicht diesen mit einem Gemenge von Lehm und Pferdemist; auch Kuhhaare oder kleingehacktes Stroh werden statt des letzteren angewandt. Vermittelt einer Schablone erhält dieser Ueberzug eine Gestalt, wie es die innere Seite des Gussstückes erfordert. Der geglättete Lehmüberzug wird nun geascht, d. h. mit einem wässerigen Brei von Holzasche überstrichen. Darauf wird die sogenannte Metallstärke auf den fertigen Kern getragen. Man wickelt nämlich Strohseile um denselben, ebnet Alles mit Lehm aus und ascht dann abermals. Ueber der Metallstärke bringt man nun den Mantel an, nämlich ein Skelett von eisernen Stangen und Ringen, deren Zwischenräume ebenfalls mit Lehm von der vorgedachten Art ausgefüllt werden. Dieser Mantel wird, sobald er vollendet ist, wieder abgehoben, was leicht geschehen kann, da die dünne Schicht Aschenbrei, welche ihn von der Metallstärke trennt, leicht nachgiebt. Alsdann wird die Metallstärke, durch Abwickeln der Strohseile und Loslösen des daranhängenden Lehmes, hinweggenommen. Auch hier wird dies wieder durch die zweite, zwischen der Metallstärke und dem Kerne befindlichen Aschenschicht erleichtert. Sowohl Mantel als Kern werden nun scharf getrocknet und dann gebrannt. Setzt man alsdann den gebrannten Mantel über den gebrannten Kern, so bleibt zwischen beiden ein Raum, welcher den Contouren des zu gießenden Stückes entspricht. — Will man sich zur Form eines Gussstückes einer festen Substanz bedienen, so eignen sich hierzu besonders Eisen, Messing und verschiedene Steinarten, wie Granit, Serpentin, Marmor u. s. w. Letzteren wendet man jedoch nur bei sehr leichtflüssigen Metallen als Formmaterial an.

Th. S.

Formbenzoësäure s. Mandelsäure.

Formomethylal s. Formal.

Formosal (Kane) syn. Lignon (Gmelin) s. Holzessig.

Formyl, hypothetisches Radical der Ameisensäure, des Chloroforms etc. Formel: C_2H . Zeichen Fo. Atomgewicht: 162,5. Hypothetisches specifisches Gewicht seines Dampfes = 0,89928.

Das Formyl ist isomer mit dem von Edmund Davy entdeckten Kohlenwasserstoff, welcher durch Einwirkung auf die bei der Kaliumbereitung übergehende schwarze kohlige Masse entsteht (s. Kohlenwasserstoff). Beide besitzen ein gleiches specifisches Gewicht; es ist jedoch unbekannt, ob letzteres sich mit den elektronegativen Elementen direct vereinigt, und Formylverbindungen erzeugt. Die wichtigsten der bis jetzt bekannten Verbindungen des Formyls sind:

Formylsäure	HO . (C ₂ H)O ₃ = Ameisensäure.
Formylchlorid	(C ₂ H)Cl ₃
Formylbromid	(C ₂ H)Br ₃
Formyljodid	(C ₂ H)I ₃
Formylsulfid	(C ₂ H)S ₃
Formylbichlorojodid	(C ₂ H) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{I} \end{array} \right\}$
Formylbibromojodid	(C ₂ H) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{I} \end{array} \right\}$
Formyloxybichlorid	(C ₂ H) $\left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$

Nach einer anderen Betrachtungsweise, welche sich auf die große Analogie der Formylverbindungen mit der Acetylreihe (s. Acetyl, Supplement) stützt, ist das Formyl gleich dem Acetyl ein gepaartes Radikal, worin 1 Aeq. Wasserstoff den Paarling von 2 Aeq. Kohlenstoff ausmacht. Wir drücken demgemäß die Zusammensetzung des Radikals und seiner Verbindungen durch folgende Formeln aus:

Formyl	H [^] C ₂
Formylsäure	HO . H [^] C ₂ , O ₃
Formylchlorid	H [^] C ₂ , Cl ₃
Formylbromid	H [^] C ₂ , Br ₃
Formyljodid	H [^] C ₂ , I ₃
Formylsulfid	H [^] C ₂ , S ₃
Formylbichlorojodid	H [^] C ₂ , $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{I} \end{array} \right\}$
Formylbibromojodid	H [^] C ₂ , $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{I} \end{array} \right\}$
Formyloxybichlorid	H [^] C ₂ , $\left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\}$

H. K.

Formylbibromojodid — Bromjodoform. Von Serullas entdeckt. Formel: H[^]C₂, $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{I} \end{array} \right\}$. Nach Berzelius ist es eine Verbindung von 1 At. Formyljodid mit 2 At. Bromid: C₂HI₃ + 2 (C₂HBr₃).

2 Thle. Brom werden mit 1 Thl. Jodoform vermischt und nach erfolgter Einwirkung mit verdünnter Kalilauge übergossen, welche das überschüssige Brom auflöst und das gebildete Bromjod zersetzt. Das zu Boden sinkende Oel wird darauf durch Schütteln mit Schwefelsäure und Wasser und nachherige Rectification gereinigt. Es bildet im reinen Zustande ein bei 0° C. krystallinisch erstarrendes, in Wasser untersinkendes flüchtiges Oel, welches in Wasser unauflöslich ist, aber längere Zeit damit in Berührung sich unter Ausscheidung weißer Flocken zersetzt und gelbroth färbt. Es besitzt einen süßen stechenden Geschmack und starken ätherartigen Geruch. Mit wässriger Kalilauge giebt es Bromkalium und ein nicht untersuchtes Gas (Soubeiran).

H. K.

Formylbichlorojodid — Chlorojodoform. — $\text{H}^{\text{C}}\text{C}_2$, $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{I} \end{array} \right\}$, nach Berzelius $\text{C}_2\text{H}_3 + 2 (\text{C}_2\text{HCl}_3)$, entsteht durch Destillation von Jodoform mit Phosphorsuperchlorid oder mit Quecksilberchlorid. Die übergehende dunkelrothe Flüssigkeit wird wie die vorhergehende gereinigt. Es ist im reinen Zustande ein klares, meist gelblich gefärbtes ölarartiges, in Wasser unlösliches Liquidum von 1,96 specif. Gewicht. Es besitzt einen dem Chloroform ähnlichen Geruch und Geschmack und wird von wässeriger Kalilauge in Chlor- und Jodkalium und ameisensaures Kali zersetzt. H. K.

Formylbromid, — Bromoform; Formylsuperbromid (Berzelius), *Perbromure de Formyle*, — von Löwig entdeckt, von Dumas genauer studirt.

Formel: $\text{H}^{\text{C}}\text{C}_2, \text{Br}_3$.

Es entsteht durch Einwirkung von Brom oder unterbromigsaurem Kalk auf Alkohol und Holzgeist. Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, darauf mit Alkohol vermischt, und nach 24stündiger Einwirkung aus einem geräumigen Gefäße destillirt. Das Formylbromid geht dabei als ein schweres in der Vorlage zu Boden sinkendes Oel über, welches durch Schütteln mit Wasser und Schwefelsäure gereinigt, darauf rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet wird. Man erhält es auf gleiche Weise, wenn man in eine Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 1 Thl. Holzgeist unter beständiger Abkühlung so lange Brom einträgt, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu färben, und darauf destillirt. Bromal mit Kalilauge destillirt, zersetzt sich in ameisensaures Kali und Bromoform. Nach Cahours¹⁾ wird es gleichfalls durch Behandlung von wässeriger Citronensäure und Apfelsäure mit Brom gewonnen.

Das Formylchlorid ist ein klares schweres Oel von 2,10 specif. Gewicht, es besitzt einen dem Chloroform sehr ähnlichen süßen angenehmen Geruch und Geschmack, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen leicht löslich, und weniger flüchtig als das Chloroform. Es löst Jod in großer Menge auf, und färbt sich damit purpurroth. In der Flamme einer Spirituslampe verbrennt es schwierig mit rufsender Flamme. Durch eine glühende Glasröhre getrieben, zerfällt es in Brom und Kohle. Beim anhaltenden Kochen mit Kalilauge, besonders mit einer alkoholischen Lösung desselben wird es in Bromkalium und ameisensaures Kali zerlegt. H. K.

Formylchlorid I. — Mit diesem Namen bezeichnet Berzelius das ölarartige flüchtige Liquidum, welches bei der Destillation einer alkoholischen Lösung der von ihm Acetylsuperchlorid (s. d. Supplement) genannten Verbindung mit Kali übergeht. S. Oel des ölbildenden Gases unter Kohlenwasserstoffe. Eine Verbindung von gleicher atomistischer Zusammensetzung ist von Laurent durch Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd hervorgebracht. Ob sie der Formylreihe wirklich angehören, ist sehr zweifelhaft. H. K.

Formylchlorid II. — Chloroform; Formylsuperchlorid (Berz.), Chlorätherid (Mitscherlich), *Perchlorure de*

¹⁾ Comptes rendus, T. XXI. p. 814.

Formyle, Ether hydrochlorique de méthylène bichloruré (Regnault).
— Gleichzeitig von Soubeiran und J. L. entdeckt, später von Dumas untersucht.

Formel: HC_2Cl_3 .

Zusammensetzung:

2 Aeq. Kohlenstoff . . .	150,0	. . .	19,0
1 » Wasserstoff . . .	12,5	. . .	0,8
3 » Chlor . . .	1330,0	. . .	89,2
	1492,5	. . .	100,0

Es wird auf ähnliche Weise wie die Bromverbindung aus Alkohol und Holzgeist gewonnen. Nach J. L. ist das zweckmäßigste Verfahren folgendes¹⁾: 1 Thl. Kalkhydrat wird in 2 Thln. Wasser zertheilt, darauf Chlor hineingeleitet, bis Alles gelöst ist, und nachher Kalkmilch hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Sie wird darauf nach Zusatz von 1 Thl. Weingeist der Destillation unterworfen. Das überdestillirende Oel lässt sich wie das Bromoform durch Schütteln mit Schwefelsäure und Wasser reinigen und über Chlorcalcium trocknen. Die reine Verbindung darf Schwefelsäure nicht mehr färben.

Das Formylchlorid entsteht gleichfalls durch Einwirkung von Chlorkalk auf Holzgeist und Aceton, ferner durch Behandlung des Chlorals und der Chloressigsäure mit Kalilauge, wobei ersteres in Chloroform und Ameisensäure, letztere in Chloroform und Kohlensäure zerfällt. Eine andere sehr ergiebige Darstellungsmethode soll nach Bonnet²⁾ darin bestehen, dass man gleiche Theile trockenen essigsauren Kalk und Chlorkalk destillirt, das Destillat mit Wasser vermischt, und das zu Boden sinkende schwere Oel auf die angegebene Weise behandelt.

Nach Böttcher soll man die größte Ausbeute erhalten, wenn gleiche Theile krystallisirtes essigsaures Natron und Chlorkalk innig gemengt in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage über starkem Kohlenfeuer destillirt werden, bis kein Tropfen Flüssigkeit mehr übergeht. Das Destillat enthält nur wenig Chloroform, aber eine große Menge Aceton, welches sich beim Vermischen mit Wasser auf der Oberfläche desselben abscheidet, während jenes zu Boden sinkt. Das Aceton wird abgehoben und darauf in einer Glasretorte von Neuem mit so viel Chlorkalk gemengt, dass daraus eine dicke breiartige Masse entsteht, wobei sich das Gemisch nicht unbedeutend erhitzt. Der abermaligen Destillation unterworfen erhält man jetzt nebst unzersetztem Aceton eine reichliche Menge Chloroform, welche durch Schütteln mit Wasser geschieden werden. Dieselbe Operation wird mit der oben aufschwimmenden Flüssigkeit noch ein- oder zweimal wiederholt, bis sich zuletzt kein Chloroform mehr bildet. Böttcher giebt an, auf diese Weise von 1 Pfund krystallisirtem essigsauren Natron 4 Unzen Chloroform erhalten zu haben, welches zu seiner Reinigung nur noch einer Destillation über gepulvertem Aetzkalk bedarf.

Endlich tritt es unter den Zersetzungsproducten des Methylchlor-

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. LXXV. S. 125.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie. Bd. X. S. 207.

ridgases auf, wenn man letzteres mit Chlor im Sonnenlichte zusammenbringt.

Das Formylchlorid ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, darin zu Boden sinkendes Liquidum von angenehmen süßlichen Geruch und Geschmack. Es hat ein specif. Gewicht von 1,480 bei 19° C., siedet bei 61° und brennt in der Weingeistflamme unter Bildung von Salzsäure-Dämpfen mit grüner rufsender Flamme. Das specif. Gewicht seines Gases ist = 4,192 (Dumas). Es lässt sich mit Alkohol und Aether vermischen, ist unlöslich in Schwefelsäure und sinkt darin zu Boden, aber längere Zeit damit in Berührung wird es zersetzt, unter Entwicklung von salzsauren Dämpfen (Dumas).

Das Chloroform besitzt gleich dem Aether im hohen Grade die merkwürdige Eigenschaft, in geringer Menge eingeathmet, für eine gewisse Zeitdauer Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit hervorzubringen und wird deshalb bei chirurgischen Operationen als schmerz tödtendes Mittel mit dem größten Erfolg angewandt. Nach Simpson, welcher zuerst diese Beobachtung machte, bewirken 100 Tropfen davon, auf ein Taschentuch gegossen und vor den Mund eines kräftigen erwachsenen Menschen gebracht, so dass er mit der Luft die Dämpfe dieses flüchtigen Körpers einathmen muss, in $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute den tiefsten Schlaf und Gefühllosigkeit in dem Grade, dass die schmerzhaftesten Operationen an seinem Körper vorgenommen werden können, ohne dass er davon die geringste Empfindung hat, noch beim Erwachen sich dessen erinnert. Zahlreiche andere Beobachtungen an verschiedenen Orten haben diese Entdeckung zur Genüge constatirt.

Eine alkoholische Lösung des Formylchlorids wird von salpetersaurem Silberoxyd selbst bei wochenlanger Berührung nicht zersetzt; auch eine wässrige Kalilauge wirkt langsam darauf ein. Von Kalihydrat, in Alkohol gelöst, wird es beim Kochen in Chlorkalium und arsenensaures Kali zerlegt. Mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt verwandelt es sich in Kohlenperchlorid: CCl_4 und Salzsäure. Wenn man seine Dämpfe über mäsig glühenden Aetzkalk leitet, so erhält man unter Abscheidung von Kohle, Chlorcalcium und kohlen-sauren Kalk. Durch ein mit Glasstückchen gefüllte glühende Glasröhre getrieben, zerfällt es in Salzsäure und Kohlensesquichlorid: C_2Cl_3 , oder, wenn die Temperatur hoch genug ist, in dessen Zersetzungsproducte, nämlich in Chlor und die niederen Chlorkohlenstoffe: CCl und C_2Cl , wobei sich gleichzeitig mehr oder weniger Kohle ausscheidet. H. K.

Formylchloriddithionsäure (Berzelius) $\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}(\text{Cl}_2)\text{S}_2, \text{O}_5$ s. Dichlormethyldithionsäure unter Methyldithionsäuren.

Formylcyanid — Cyanoforn — soll nach Bonnet¹⁾ durch Destillation von essigsaurem Kalk mit Berliner Blau oder Cyanquecksilber erhalten werden. Farblose flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, nach Blausäure und Tabacksdampf riechende Flüssigkeit; ist für sich an der Luft nicht entzündlich. Sie ist weder analysirt, noch überhaupt weiter untersucht. H. K.

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie. Bd. X. S. 207.

Formyljodid—Jodoform, Formylsuperjodid (Berz.), Jodätherid (Mitscherlich), *Perjodure de Formule*, *Kohlenhydröd.* — Von Serullas entdeckt, wurde lange Zeit für Jodkohlenstoff gehalten, bis Dumas seine wahre Zusammensetzung erforschte.

Formel: $\text{H}^{\text{C}}_2, \text{I}_3$.

Das Formyljodid entsteht aus dem Alkohol und Holzgeist durch Einwirkung von Jod bei Gegenwart von einem Alkali. Man fügt zu einer gesättigten Auflösung des Jods in Alkohol unter beständigem Schütteln so lange tropfenweise Kalilauge, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat. Auf Zusatz von Wasser fällt dann das Jodoform als gelbes Pulver nieder, welches in Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt wird. Hierbei bilden sich außerdem Jodkalium und Ameisensaures Kali, zuweilen auch Essigäther.

Nach Mohr ¹⁾ löst man 5 Thle. kohlen-saures Kali und 6 Thle. Jod in 12 Thln. Wasser auf und erwärmt das Gemenge so lange mit 6 Thln. Weingeist, bis sich die Flüssigkeit entfärbt. Beim Erkalten krystallisirt das Formyljodid fast vollständig heraus. Das kohlen-saure Kali ist dem Aetzkali vorzuziehen, weil durch letzteres immer ein Theil des gebildeten Products in Jodkalium und Ameisensäure zersetzt wird. Auf gleiche Weise erhält man Jodoform aus Holzgeist (Lefort).

Da man nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren im günstigsten Falle von 100 Thln. Jod (8 At.) nur 38 Thle. (1 At.) Jodoform erhalten kann, indem der übrige Theil des Jods Jodkalium bildet, so hat Filhol ²⁾ vorgeschlagen, dieses Salz nachher durch Chlor zu zersetzen, um so dessen Jodgehalt gleichfalls zur Bildung jenes Körpers zu verwenden. Er hat dabei folgendes Verfahren beobachtet, welches ihm gegen 50 Proc. Jodoform vom Gewicht des angewandten Jods lieferte: 2 Thle. krystallisirtes kohlen-saures Natron werden in 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol gelöst, die Flüssigkeit bis auf 60° bis 80° C. erwärmt und darauf 1 Thl. Jod in kleinen Portionen nach und nach hinzugefügt. Nachdem man das Jodoform, welches sich gegen Ende der Operation abscheidet, durch Filtration getrennt hat, wird die abfiltrirte Flüssigkeit wieder auf die obige Temperatur gebracht, und mit einer der ersteren gleichen Menge kohlen-sauren Natrons und Alkohols versetzt. Leitet man darauf unter beständigem Schütteln einen raschen Strom Chlorgas hindurch, bis der größte Theil des Jodkaliums zerstört ist, d. h. bis die vom ausgeschiedenen Jod ertheilte Farbe der Flüssigkeit an Intensität nicht mehr zunimmt, so scheidet sich, nachdem sie wiederum farblos geworden und erkaltet ist, eine neue beträchtliche Quantität des Jodoforms aus.

Nach Millon ³⁾ geben noch viele andere Körper Jodoform, z. B. Zucker, Milchzucker, Gummi u. a. m., wenn man sie mit einer Auflösung von Jod und zweifach kohlen-saurem Kali in Wasser behandelt, ferner die Auflösungen von Albumin, Fibrin, überhaupt die sogenannten Proteinkörper in Kali nach Zusatz von Jod.

¹⁾ Annal. der Chemie, Bd. XIX. S. 12.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. T. VII. p. 267.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. Bd. XXXVII. S. 53.

Das Formyljodid ist ein citronengelbes, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver von süßlichem aromatischen Geschmack und starkem, dem Safran ähnlichem Geruch. Aus Alkohol oder Aether krystallisirt, bildet es durchscheinende, leicht zerreibliche sechsseitige Blättchen. Specif. Gewicht = 2,00. Bei 115° fängt es an zu schmelzen, und verflüchtigt sich dabei zum Theil unverändert, zum Theil wird es zersetzt in Jod, Jodwasserstoff und Kohle, welche als glänzende Masse zurückbleibt. Auch mit kochendem Wasser verdampft es rasch und unverändert.

Das Jodoform wird von Chlor in Salzsäure, Chlorjod und eine weiße, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche, nicht näher untersuchte Materie zerlegt, welche sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. Bei Gegenwart von Wasser erzeugt sich statt dieser Chlorkohlenoxydgas (Serullas). Mit einer alkoholischen Kalilauge gekocht wird es in Jodkalium und ameisensaures Kali verwandelt. Eine wässrige Lösung wirkt ebenso, aber langsamer. Durch Einwirkung von Brom auf Formyljodid entsteht das Formylbromojodid (s. d.).

H. K.

Formyloxybichlorid — Oxychlorformyl (Löwig), Formylacibichlorid (Berzelius), *Ether methylique bichloruré* (Regnault). Von Regnault¹⁾ entdeckt.

Formel: $\text{H}^{\text{O}}\text{C}_2\text{Cl}_2$, nach Berzelius $\text{FoO}_3 + 2 \text{FoCl}_3$.

Zusammensetzung (Regnault):

		berechnet	gefunden
2 Aeq. Kohlenstoff	150,24	13,08	13,07
1 » Wasserstoff	12,48	1,08	1,12
1 » Sauerstoff	100,00	77,14	76,92
2 » Chlor	886,60	8,70	8,98
	1149,32	100,00	100,00

dem Volumen nach. specif. Gew.

1 Vol. Kohlendampf	0,7305
1 Vol. Wasserstoff	0,0691
1/2 Vol. Sauerstoff	0,5520
2 Vol. Chlor	4,9000

1 Vol. Formyloxybichlorid 6,3524

Wenn Chlor und Methyloxydgas an einem hellen Orte, ohne dass sie vom directen Sonnenlichte getroffen werden, auf einander einwirken, so entsteht zunächst die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}$ (*Ether methylique chloruré* (s. Methyloxyd, Zersetzungsproducte durch Chlor), welche sich unter Salzsäurebildung als ein flüchtiges ölartiges Liquidum abscheidet. Durch fortgesetzte Behandlung desselben im zerstreuten Lichte mit Chlor wird ein zweites Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten, und die obige Verbindung erzeugt.

Das Formyloxybichlorid mit Wasser gewaschen und über Queck-

¹⁾ Annales de Chimie et de Phys. T. LXXI. p. 396. Annalen der Chemie, Bd. XXXIV. S. 29.

silber destillirt, um es vom aufgelösten Chlorgas zu befreien, bildet ein ölartiges Liquidum von erstickendem Geruch, welches bei ungefähr 130° C. siedet. Specif. Gewicht bei 20° C. = 1,606. Seine Dampfdichte ist 6,367. Durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor verwandelt es sich in C_2Cl_3O , *Ether methylique perchloruré* (Regnault). S. Methyloxyd, Zersetzungsproducte durch Chlor. Ob es, wie nicht zu bezweifeln, sich mit Kali in Ameisensäure und Salzsäure zerlegt, ist nicht angegeben. H. K.

Formyloxydschwefelsäure (Berzelius) s. Essigschwefelsäure Bd. II. S. 1043.

Formyloxydschwefelweinsäure (Aetheressigschwefelsäure (Melsens) s. Essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd B. II. S. 1045.

Formylsäuren. Von den Sauerstoffverbindungen des Formyls ist nur die Formylsäure (s. Ameisensäure, Bd. I. S. 296 und Supplement) bekannt. Eine sauerstoffärmere Säure (Formylige Säure?) soll nach Löwig¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Ameisenäther gebildet werden; ihre Zusammensetzung ist jedoch nicht genau ermittelt.

Die Unterformylige Säure: $H^{\cdot}C_2$, O scheint einen Bestandtheil des Methylals (s. d.) auszumachen. Sie hat daraus bis jetzt nicht abgechieden werden können. H. K.

Formylsulfid — Sulfoform. — Von Bouchardat beschrieben. Formel: $H^{\cdot}C_2, S_3$. Beim Erhitzen von Jodoform mit der dreifachen Menge Zinnober geht es mit Jodquecksilber gemengt über. Gelbliches, in Alkohol und Aether lösliches, in Wasser unlösliches, darin untersinkendes Oel, von sehr süßem gewürzhaften Geschmack und hepatischem Geruch. Kalihydrat zersetzt es in Schwefelkalium und Ameisensäure. H. K.

Formylsuperbromid, -chlorid, -jodid s. Formylbromid, -chlorid, -jodid.

Formylsuperchlorür. Unter den Zersetzungsproducten des Oels des ölbildenden Gases durch Einwirkung von Chlor entsteht nach Laurent in Folge successiver Entziehung und Substitution des Wasserstoffs durch Chlor eine ölartige Verbindung, welche ihrer atomistischen Zusammensetzung nach als das Bichlorid des Formyls (= C_2H, Cl_2) betrachtet werden kann. Berzelius, welcher die höchste Chlorstufe des Formyls mit Formylsuperchlorid bezeichnet, nennt sie daher Formylsuperchlorür. S. Oel des ölbildenden Gases unter Kohlenwasserstoffe. H. K.

Forsterit ist ein bisher noch sehr unvollständig untersuchtes Mineral, welches, nach Children's Angabe, hauptsächlich aus Talkerde-Silicat bestehen soll. Es krystallisirt nach dem rhombischen (1- und 1axi-

¹⁾ Chemie der organischen Verbindungen. 2te Aufl. Bd. II, S. 42.

gen) Systeme, ist härter als Quarz, theils wasserhell, theils durchscheinend, glänzend und stets krystallisirt. Seinen äußeren Eigenschaften nach steht es dem Chrysoberyll, noch mehr vielleicht aber dem Chrysolithe nahe, mit welchem es überdies auch in chemischer Beziehung Aehnlichkeit hat. — Findet sich mit Spinell und Augit am Vesuv.

Th. S.

Fossilien, *Fossilia*, die aus der Erde gegrabenen, zur Masse der letzteren gehörigen Dinge. Man versteht daher unter Fossilien sowohl Mineralien (s. d.) als Versteinerungen (s. d.).

Th. S.

Fowlerit hat Thomson ein augitartiges Fossil genannt, welches derselbe aus 29,48 Kieselerde, 50,58 Manganoxydul, 13,22 Eisenoxyd und 3,17 Wasser zusammengesetzt fand. Wegen des nicht unbedeutenden, bei dieser Analyse stattgehabten Verlustes lässt sich keine Formel mit Sicherheit aufstellen. Das Mineral krystallisirt in 6- oder 8seitigen Säulen, hat Augitstruktur, ein spec. Gew. von 3,4 und röthlichbraune Farbe. Fundort: Franklin in New-Jersey. Zu Långbanshytte in Schweden findet sich ein ganz ähnliches Mineral.

Th. S.

Franculin, von Gerber aus der Rinde von *Rhamnus frangula* dargestellte bittere Substanz von unbekannter Zusammensetzung. Sie soll in Wasser und Alkohol löslich seyn. Ihre Auflösung in Wasser reagirt sauer.

H. K.

Frankfurter Schwarz. *Noir d'Allemagne, German black*. Die beste Sorte dieser Form von Kohle wird erhalten, wenn Weingelager oder Essigmutter gut mit Wasser abgewaschen, getrocknet und unter Luftabschluss geglüht werden. Es enthält außer Kohle wechselnde Mengen von kohlen-saurem Kali, welches von dem in dem Weingelager enthaltenen Weinstein herrührt. Geringe Sorten dieses sowohl in der Malerei wie zur Anfertigung der Kupferdruckfarbe nicht selten benutzten Fabricates, die namentlich bei der Wachstuchfabrication Verwendung finden, werden durch Glühen von Weintrebern erhalten. Fälschlich wird Weinrebenschwarz, durch Verkohlen der im Frühjahr abgeschnittenen Weinreben in eisernen Cylindern dargestellt, unter demselben Namen verkauft.

V.

Franklin'sche Tafel s. elektrische Flasche, Bd. II. S. 854.

Franklinit. Nach Abich's Analyse besteht dies Mineral aus 68,88 Eisenoxyd, 18,17 Manganoxyd, 10,81 Zinkoxyd, 0,40 Kieselerde, 0,73 Thonerde, nebst Spuren von Talkerde und Cadmium. Da der Franklinit, seiner Krystallform nach, in die Reihe des Magneteisens, Chrom-eisensteins und der Spinelle gehört, so war hierdurch Grund zur Vermuthung gegeben, dass auch seine Zusammensetzung analog der dieser Mineralien sey. Abich nahm daher an, dass das durch die Analyse gefundene Eisenoxyd theils als solches (47,52 Proc.), theils aber auch als Oxydul (21,34 Proc.) im Minerale enthalten sey, woraus sich dann für den Franklinit die Formel $(\text{Fe O, Zn O}) \cdot (\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{Mn}_2 \text{O}_3)$ ergab. v. Kobell hat jedoch bewiesen, dass nothwendiger Weise auch eine Quantität Manganoxydul im Minerale enthalten seyn müsse, wodurch die obige Formel zu

(FeO, ZnO, MnO). (Fe₂O₃, Mn₂O₃), also nicht wesentlich verändert wird. — Die Krystallformen, in denen der Franklinit am häufigsten angetroffen wird, sind das Oktaëder, Rhombendodekaëder, Triakisoktaëder und Leucitoëder. Meist kommt derselbe derb, in Körnern eingesprengt, vor. Härte: etwa die des Feldspaths. Farbe: eisenschwarz. Strich: röthlich-braun. Glanz: unvollkommen metallisch. Undurchsichtig und magnetisch. Spec. Gew.: 5,0—5,1. — Der Franklinit ist bisher nur bei Sparta und Franklin in New-Jersey gefunden worden. Er bildet hier, in Begleitung von Kalkspath, Quarz, Granat, Rothzinkerz u. s. w. lagerförmige Ausscheidungen im Gneuse. Da der Franklinit nie ohne Begleitung des Rothzinkerzes angetroffen wird, so ist es wahrscheinlich, dass dies bei seiner Bildung von Einfluss war. Ohne die Gegenwart dieses Erzes würde anstatt des Franklinits wohl nur gewöhnliches Magneteisen entstanden seyn.

Th. S.

Franzbranntwein s. Cognac, Bd. I. S. 327.

Franzosenholzöl s. Guajakholzöl.

Fraueneis, Frauenglas, syn. Gyps (s. d.).

Fraxinin. Diesen Namen ertheilte Buchner einem von Keller¹⁾ in der Rinde von *Fraxinus excelsior* aufgefundenen und für ein Alkaloid gehaltenen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt, und an welchem bis jetzt keine basischen Eigenschaften nachgewiesen wurden. Die Rinde wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug durch Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, worauf das Fraxinin in ziemlich großen verworrenen Krystallen, welche sechsseitige Prismen zu seyn scheinen, anschießt. Sie sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether und haben einen intensiv bitteren Geschmack.

Str.

Friedrichssalz, syn. Glaubersalz, von Friedrichshall bei Hildburghausen so benannt, wo zuerst das schwefelsaure Natron im Großen aus Salzsoolen gewonnen wurde.

H. K.

Frischblei heißt das durch das Frischen der Glätte dargestellte regulinische Blei. Vollkommen rein ist dasselbe nie, sondern es enthält stets kleine Antheile von Kupfer, Eisen, Arsenik und Silber; von letzterem pflegt es etwa $\frac{1}{4}$ Loth im Centner zu enthalten. Seine Reinheit richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit der zu seiner Darstellung verwandten Glätte. Das durch Umschmelzen (Verändern) der Frischschlacken erhaltene Blei (Schlackenblei) ist unreiner, als das gewöhnliche Frischblei. Am meisten unrein ist das aus dem Abstrich gefrischte, welches häufig 5—6 Proc. Antimon, nebst kleinen Mengen von Arsenik, Kupfer, Eisen, Zink und Schwefel enthält. Diese Verhältnisse gelten hauptsächlich in Bezug auf die Freiburger Frischbleie; dass dieselben auf anderen Hüttenwerken durch abweichende Beschaffenheit der Erze und durch andere Umstände modificirt werden können, ist von selbst klar. — Bevor das Frischblei in den Handel kommt, pflegt es auf den Hüttenwerken einem

¹⁾ Repert. f. d. Pharm. XLIV. 438.

sehr einfachen Reinigungs-Process, einer Saigerung, unterworfen zu werden. An dem hohen Ende einer mit festgeschlagenem Gestübe bedeckten schiefen Ebene werden Holzscheite aufgeschichtet, welche man, nachdem man Frischbleistücke darauf gelegt hat, in Brand setzt. Das Blei schmilzt langsam ein, fließt die schiefe Ebene herunter und sammelt sich in einer dazu vorgerichteten Vertiefung an, aus welcher es später ausgekelt und in eiserne Formen gegossen wird. In der Asche der Holzscheite und theilweise auch auf der schiefen Ebene hinterlässt das Blei bei dieser Saigerung eine aus metallischem Blei und Bleisuboxyd bestehende Masse, welche einen beträchtlichen Theil der fremden Bestandtheile in sich schließt. Zum Gelingen dieses Processes ist eine möglichst niedrige Temperatur erforderlich, eine Temperatur nämlich, bei welcher das leicht schmelzbare reine Blei eben flüssig wird, während das schwerer schmelzbare verunreinigte Blei sich nur in einem erweichten Zustande befindet, welcher sein Abfließen nicht ermöglicht. — Die reineren Frischbleisorten werden zur Fabrication von Bleizucker, Bleiweiß u. s. w. angewandt, die unreinen (Abstrichblei) zur Schrot- und Typen-Gießerei, welche ein vorzugsweise antimonhaltiges Blei erfordern. Th. S.

Frischeisen, das durch Frischen des Roheisens erzeugte geschmeidige Eisen (s. unter Eisen, Gewinnung, die Abtheilung: Stabeisen). Th. S.

Friscchen. Unter dieser Benennung versteht der Metallurg folgende wesentlich von einander verschiedenen Prozesse. 1) Das Frischen des Eisens — die Darstellung des Stabeisens aus dem Roheisen mittelst des Frisch-Processes — ist bereits beim Artikel Eisen, Gewinnung, beschrieben worden (s. Bd. II, S. 727). — 2) Das Frischen der Glätte (des beim Abtreiben des Silbers (s. d.) gewonnenen Bleioxyds) besteht in der hüttenmännischen Darstellung des regulinischen Bleies mittelst Reduction der Glätte. Diese Reduction wird an einigen Orten in Flammöfen, an anderen in Schachtöfen vorgenommen; letztere ist die gewöhnlichere. Beim Glättfrischen in Flammöfen wird die Glätte auf dem zuvor mit einer 2 — 3 Zoll starken Lage zerkleinerter Holzkohlen oder Coaks (auch wohl Steinkohlen) bedeckten Heerde ausgebreitet und mit einer etwas schwächeren Schicht solchen Brennmaterials überschüttet. Flammöfen, wie sie in Kärnten gebräuchlich sind, pflegt man mit 5 — 6 Ctr. Glätte auf einmal zu beschicken. Das durch ein gut unterhaltenes Flammfeuer reducirte Blei fließt auf dem nach einer Seite geneigten Heerde herab, tritt hier durch eine im Gemäuer angebrachte Oeffnung und sammelt sich auferhalb des Ofens an. Gegen das Ende des Processes, wenn das Blei sparsamer fließt, wird die noch immer bleihaltige Masse auf dem Heerde in einen kleineren Raum zusammengezogen, nöthigenfalls mit etwas Kohlenstaub bedeckt und einer verstärkten Hitze ausgesetzt, wodurch wieder ein lebhafteres Abfließen des Bleies eintritt. Hat dies aufgehört, so wird der Ofen entleert und auf die gedachte Art mit einer neuen Beschickung besetzt. Die ausgezogenen Rückstände sind stets noch bleihaltig, können aber in einem Flammofen nicht weiter zu Gute gemacht, sondern müssen in einem Schachtöfen verschmolzen werden. Ein wesentlicher Umstand zum Gelingen des Glättfrischens in Flammöfen ist es, die Glätte nicht in zu kleinen Stücken, durchaus aber nicht in Pulverform anzuwenden. Die Reduction dauert bei einer sol-

chen fehlerhaften Beschickung bedeutend länger, und man erhält weniger Blei und eine grössere Menge bleihaltiger Rückstände. Der Grund hiervon liegt darin, dass die zwischen den beiden Kohlenlagen befindliche Glattschicht, wegen ihrer pulverförmigen Beschaffenheit, sehr bald zu einer zähflüssigen Masse wird, welche die untere Kohlenlage am Verbrennen hindert, den reducirenden Gasen das Eindringen und den reducirten Bleikügelchen das Zusammenfließen und Ansammeln erschwert. Bei Anwendung grösserer Glättstücke gerathen dagegen auch die unteren Kohlen in Brand, erzeugen dadurch von unten aufströmendes Kohlenoxyd und erwärmen den Heerd zum schnellen Abfließen des darauf niedertröpfelnden Bleies. Bei einigen der zum Glättfrischen dienenden Flammöfen bildet der Heerd keine blofs nach einer Seite geneigte Ebene; das Blei tritt hier nicht aus dem Ofen heraus, sondern sammelt sich in einer dazu vorgeordneten Vertiefung — einem Sumpfe — innerhalb desselben an und wird von Zeit zu Zeit abgestochen. — Das Glättfrischen in Schachtöfen ist auf vielen deutschen Hüttenwerken in Gebrauch. Man wendet dazu Schachtöfen von verschiedener Höhe an, jedoch nicht gern über 7 — 8 Fufs; oft bedient man sich sogar dazu der sogenannten Krummöfen, welche von der Form bis zur Gicht nur etwa 3 F. hoch sind. In höheren Schachtöfen entsteht leicht eine zu starke Hitze, welche eine theilweise Verflüchtigung des Bleies — Bleiverbrand — nach sich zieht. Um dies soviel wie möglich zu vermeiden, muss in solchen Oefen wenigstens ein verhältnissmässig schwächerer Windstrom angewandt werden. Daher kommt es denn, dass die Reduction der Glätte in höheren Schachtöfen zuweilen weniger fördernd vor sich geht, als in niedrigen; aber der schnellere Schmelzgang in letzteren hat auch zur Folge, dass leicht eine Quantität unreducirter Glätte mit dem Bleie niedergeht und sich im Vorheerde über dem regulinischen Blei ansammelt, sowie, dass das Blei von kleinen Beimengungen flüchtiger Bestandtheile (Arsenik, Antimon, Schwefel) weniger gereinigt wird. Es scheint daher, dass der Mittelweg, nämlich das Frischen in halbhohen Oefen — Halbhoböfen — von 7 bis 8 F. Höhe und bei nicht zu lebhaftem Gange des Gebläses das vortheilhaftere sey. Auf solche Art pflegt man das Glättfrischen in Freiberg vorzunehmen. Der Schacht erhält hierbei eine aus sehr fest geschlagenem Coaksgestübe gebildete, geneigte Sohle, welche in einen mit Stichtiegel versehenen Vorheerd führt, also eine Art des Zumachens, wie sie überhaupt bei vielen der Freiburger Schmelz-Processen gebräuchlich ist. Das Schmelzen wird mit kurzer dunkler Nase (s. d.) geführt, welcher man durch eine geneigte Form etwas Neigung giebt, um dadurch das Ansetzen der sich bei diesem Schmelzen bildenden zähen Frischschlacke an die Heerdwände zu verhindern. Besondere Schlackenzuschläge giebt man in Freiberg gewöhnlich nicht. Dennoch bilden sich etwa 15 Proc. einer sehr bleireichen Frischschlacke, welche zu Ende des Processes in demselben Ofen umgeschmolzen — verändert — wird. Hierdurch erhält man abermals eine Quantität regulinischen Bleies (sogenanntes Schlackenblei), zugleich aber wieder eine Quantität Frischschlacke von vermindertem (20 — 30 Proc.) Bleigehalt. Diese wird nicht in den Frisch-Process zurückgegeben, sondern als Zuschlag bei der Bleiarbeit und Bleisteinarbeit verwandt. In Zeit von 24 Stunden können in einem Ofen der beschriebenen Art 200 — 300 Ctr., ja selbst 400 Ctr. Glätte reducirt werden. Aus angegebenen Gründen hat man sich jedoch vor zu grosser Steigerung der absoluten Production zu hüten.

In Betreff des procentalen Blei-Ausbringens bei den verschiedenen Arten des Glättfrischens hat sich Folgendes herausgestellt. Unmittelbar durch den Flammofen-Process pflegt man kaum mehr als 86 Proc. Blei aus der Glätte zu erhalten (reines Bleioxyd enthält 92,8 Proc. Blei); durch das Umschmelzen der Rückstände in Schachtöfen werden aber noch ungefähr 3 — 3½ Proc. Blei gewonnen, so dass das ganze Ausbringen auf 89 — 89,5 Proc. und der Verlust — allerdings auf reines Bleioxyd bezogen, was die Glätte nicht ist — auf 3,3 — 3,8 Proc. veranschlagt werden kann. Ein ganz ähnlicher Verlust findet, das durch Umschmelzen der Schlacken gewonnene Blei mit in Rechnung gebracht, auch bei der Schachtofenarbeit Statt. Am geringsten scheint derselbe auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Ober-Schlesien auszufallen. Das Glättfrischen wird hier in niedrigen Schachtöfen (dieselben, welche man dort zum Erzschnmelzen gebraucht) und bei Anwendung von Steinkohlen (Sinterkohlen) als Brennmaterial betrieben. Bereits beim ersten Niederschmelzen — dem eigentlichen Glättfrischen — erhält man 89, — 89,5 Proc. Blei, durch Umschmelzen der hierbei gefallen 13 — 15 Proc. Frischschlacken, in hohen Schachtöfen aber noch 3 — 3,25 Proc. Blei. Ob dieser günstige Ausfall allein in der Vollkommenheit des Processes oder zum Theil in localen Umständen begründet ist, dürfte nicht ganz ausgemacht seyn. — Eine besondere Art des Glättfrischens wurde vor etwa zwei Decennien in Sibirien in Anwendung gebracht und darauf auch auf einigen deutschen Hüttenwerken versuchsweise ausgeführt, später aber wieder eingestellt, da sie sich als unpraktisch erwies. Unmittelbar am Treibeheerd (s. Abtreiben), dicht bei der Glättgasse, wurde nämlich ein kleiner Schachtöfen aus Backsteinen aufgeführt, von nicht größerer Höhe, als dass die abfließende Glätte durch eine kleine Rinne unmittelbar auf die im Schachte befindlichen Kohlen geleitet werden konnte. Hierdurch wurde sie *reducirt und das reducirt Blei floss aus einem in der Sohle des Oefchens angebrachten Auge in einen Vortiegel*. Was diesen Process empfiehlt, ist die Ersparung an Manipulationen, also an Arbeitslöhnen, sowie die Benutzung der höheren Temperatur, welche die vom Treibeheerde abfließende Glätte besitzt. Letzteres wirkt in der Hinsicht vortheilhaft, dass die Reduction der auf die glühenden Kohlen fließenden Glätte sehr schnell — fast augenblicklich — eintritt. Gleichwohl aber hat sich hierbei keine Ersparung an Brennmaterial herausgestellt, weil ein Theil der Kohlen, wegen des nur sparsam austretenden Glättstromes, *unbenutzt verbrennt; und der gedachte Gewinn an Arbeitslöhnen wird durch die bedeutenden Schwierigkeiten aufgewogen, welche dem mit dem Abtreiben beschäftigten Arbeiter aus mehreren Umständen bei der Führung seines Geschäftes erwachsen*. — Eine ganz ähnliche Arbeit wie das Glättfrischen ist das Frischen des Abstrichs (s. d.). Dieselbe unterscheidet sich hauptsächlich nur dadurch von dem Glättfrischen, dass man gegen 15 Proc. Rohschlacken oder Bleiarbeitsschlacken zuschlägt, welche bewirken, dass die sich aus dem Abstrich bildenden unreinen und zähen Frischschlacken eine dünnflüssigere Consistenz annehmen. — 3) Das Frischen beim Saiger-Process (s. d.) besteht in dem Zusammenschmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Blei — etwa in dem Verhältniss von 11 : 3 — behufs der darauf folgenden eigentlichen Saiger-Arbeit. — 4) Unter Frischen bei dem ungarischen Silber-Schmelzprocess versteht man das Zusammenbringen von geschmolzenem Blei mit geschmolzenem silber- und kupferhaltigen

Rohstein, wodurch ersteres den Silbergehalt des letzteren zum größten Theile in sich aufnimmt. Dicht vor dem Schachtofen, in welchem jener Rohstein (in Ungarn Lech genannt) erzeugt wird, sind zur Seite des Vorheerdes 2 mit geschmolzenem, durch glühende Kohlen flüssig gehaltenem Blei gefüllte Vertiefungen (Stichtiegel) angebracht, in welche abwechselnd der geschmolzene Lech abgestochen und durch Umrühren mittelst eiserner Stangen mit dem Blei in möglichst vielfache Berührung gebracht wird. Das metallische Blei zerlegt hierbei das im Lech vorhandene Schwefelsilber, indem sich der Schwefel mit einer entsprechenden Menge Blei zu PbS verbindet, welches zu den übrigen Schwefelmetallen in den Lech tritt, während das frei gewordene Silber von dem im großen Ueberschusse vorhandenen Blei aufgenommen wird. In jedem der Stichtiegel befinden sich etwa 4 Ctr. Blei, und man sticht nicht gern mehr als 20—24 Pfd. Lech auf einmal darauf ab, welche, wegen ihrer bedeutend geringeren specifischen Schwere, auf dem Bleie schwimmen und stark umgerührt werden müssen, um mit letzterem an möglichst vielen Stellen in Berührung zu gelangen. Nach dem Erstarren des Lechs wird derselbe von dem weit leichter schmelzbaren und daher stets noch flüssigen Blei abgehoben und durch eine neue Quantität abgestochenen Lechs ersetzt.

Wie vier so verschiedene Arbeiten, wie die eben gedachten, alle die Benennung des Frischens erhalten haben, ist nicht leicht mit Gewissheit ausfindig zu machen, möchte aber wohl zum Theil in den unklaren Ansichten begründet seyn, welche man in älteren Zeiten von dem Wesen der metallurgischen Prozesse hatte. Wahrscheinlich wurde dieser Ausdruck sowohl auf einen lebhaften Gang der Schmelzung und des Gebläses, als auf eine schnelle Bildung leichtflüssiger Schmelzproducte und Schlacken bezogen.

Th. S.

Frischfeuer. Die Heerdöfen (Frischheerde), in welchen das Frischen des Roheisens vorgenommen wird, heißen auch Frischfeuer. Die nähere Einrichtung derselben ist unter Eisen, Gewinnung, Abtheilung: Stabeisen, nachzusehen.

Th. S.

Frischglätte, die zum Frischen (s. d.) bestimmte Glätte.

Th. S.

Frischschlacken bilden sich bei jedem Frisch-Processe; vorzugsweise aber werden die beim Frischen des Roheisens und beim Glättfrischen erzeugten Schlacken so genannt. Zur besseren Unterscheidung beider nennt man erstere Eisen- und letztere Blei-Frischschlacken. Ueber die chemische Constitution der Eisen-Frischschlacke findet man unter Eisen, Gewinnung, Abtheilung: Stabeisen, ein Näheres angeführt. Mitscherlich hat gezeigt, dass die nicht selten krystallisirt vorkommende Schlacke von der Zusammensetzung $3FeO \cdot SiO_3$ die Krystallform des Olivin besitzt. Die Blei-Frischschlacke ist ein Silicat von Bleioxyd und den Oxyden einiger anderen Metalle, besonders des Eisens; es enthält außerdem kieselsaure Erden und auch wohl kieselsaures Alkali. Letztere, sowie die Kieselerde, rühren hauptsächlich von der Asche des Brennmaterials und von den Ofenwänden her, mit denen ein Theil der zum Frischen verwandten Glätte zusammenschmilzt. Die Beschaffenheit des Brennmaterials und der Ofenwände hat also begreiflicher Weise sehr großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Blei-Frischschlacken, welche

außerdem von der Art der Frischglätte bedingt wird. Beim Frischen des Abstrichs (s. d.) bilden sich Schlacken, welche besonders eisenreich sind.

Th. S.

Frischstahl wird der durch Frischen aus dem — vorzugsweise reinen — Roheisen erzeugte Schmelzstahl genannt. S. unter Eisen, Gewinnung, die Abtheilung: Stahl.

Th. S.

Fritte, Fritten. Mit dem Namen Fritte kann man jede bis zur beginnenden Schmelzung erhitzte, ursprünglich pulverförmige Masse belegen. Vorzugsweise versteht man kieselerde- und alkalihaltige Gemenge darunter, welche durch höhere Temperatur zur Sinterung gebracht werden und beim stärkeren Erhitzen zu einem Glase geschmolzen werden können. Fritten bezeichnet die Darstellung einer Fritte. Bei der Glasfabrikation bildet man aus den zur Darstellung des Glases verwandten Mineralien — hauptsächlich Kieselerde, Kalk, kohlen-saures Kali und andere alkalihaltige Verbindungen — eine Fritte, welche später zu Glas geschmolzen wird; und zwar geschieht das Fritten in anderen Oefen, als den zum eigentlichen Glasschmelzen bestimmten. Der Nutzen des Frittens bei der Glasfabrikation besteht darin, dass durch diesen vorbereitenden Process verschiedene flüchtige Bestandtheile — besonders Kohlensäure und Wasser — aus den betreffenden Materialien verflüchtigt werden, wodurch man der Entweichung derselben im Glasofen selbst vorbeugt, was sonst eine beträchtliche Erniedrigung der Temperatur zur Folge haben würde. Außerdem aber ist das Gemenge jener Materialien beim Fritten einer bedeutenden Volum-Verminderung (Schwindung) unterworfen, während es sich zu Anfang des Erhitzens aufzublähen pflegt. Wollte man also die ungefrittete Masse sogleich in die zum Glasschmelzen bestimmten Gefäße (Häfen) legen, so würde man dieselben, um ein Uebersteigen zu verhüten, nicht ganz füllen dürfen, und nach beendeter Schmelzung würde nur ein kleiner Theil des Hafens mit Glas angefüllt seyn. Füllt man dagegen die Häfen mit wo möglich glühend aus dem Frittofen kommender Fritte, so ist ein Uebersteigen weit weniger zu befürchten, die Schmelzung tritt schnell ein und hinterlässt in den Häfen eine beträchtlichere Quantität geschmolzenen Glases, welche nöthigenfalls durch Nachlegen glühender Fritte noch vermehrt werden kann.

Th. S.

Frostmischung s. Kältemischung.

Fruchtessig (Obstessig) s. Essigfabrikation, Bd. II. S. 985.

Fruchtmark s. Pektin.

Fruchtsäure syn. Aepfelsäure (s. d.).

Fruchtwasser, Amnionsflüssigkeit, ist das von dem Amnion eingeschlossene Liquidum, welches den Foetus vor der Geburt umspült. Dasselbe ist trübe von abgestoßenen Epidermiszellen der Foetalhaut. Sein spec. Gewicht ist = 1,005. Die Menge der festen Bestandtheile beträgt 1,2 bis 1,6 Proc. Fromherz und Gugert fanden 3 Proc. Voigt beobachtete, dass die Quantität des festen Rückstandes in den früheren Monaten der Schwangerschaft viel bedeutender ist, als in

den späteren. Außer Albumin, extractiven Materien und geringen Mengen von Fett enthält das Fruchtwasser Kochsalz, schwefelsaures und phosphorsaures Alkali nebst Gyps und Erdphosphaten. Fromherz und Gugert sahen aus dem zur Syrupconsistenz abgedampften Fruchtwasser, auf Zusatz von Salzsäure, Flocken sich ausscheiden, welche sie für Benzoësäure hielten, die nach einer Vermuthung von Berzelius aber aus Hippursäure bestanden. Als zu der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit Salpetersäure gesetzt und die Mischung abgekühlt wurde, schieden sich warzenförmige Krystalle ab, die für salpetersauren Harnstoff gehalten wurden. Spätere Forscher konnten weder die Hippursäure, noch den Harnstoff wiederfinden. Erst in neuester Zeit gelang es Wöhler¹⁾, aus ganz frischer Ammonsflüssigkeit reinen Harnstoff darzustellen. Wahrscheinlich ist derselbe meistens bereits zersetzt, wofür auch die Gegenwart von Ammoniaksalzen spricht, welche von Fromherz und Gugert angegeben wird.

Bemerkenswerth ist die Beobachtung von Prout, welcher im *Liquor Annii* einer Kuh in der früheren Periode der Trächtigkeit Milchzucker fand.

F.

Fruchtzucker s. Zucker.

Fuchsfett s. Fette, Bd. III. S. 111.

Fulgurit s. Blitzröhren, Bd. I. S. 873.

Fulminate s. knallsaure Salze.

Fulvinschwefelsäure s. Indigo-Schwefelsäuren.

Fumaramid. Product der Einwirkung von Ammoniak auf Fumarsäureäther. Entdeckt von Hagen. Formel: $C_4H_3NO_2 = C_4HO_2 \cdot NH_2$.

Das Fumaramid wird erhalten, wenn man Fumarsäureäther mit dem mehrfachen Volum wässrigem Ammoniak übergießt, und damit längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung lässt; es wird dabei allmählig in glänzenden weißen Schuppen ausgeschieden. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in siedend heißem Wasser, woraus es sich beim Erkalten zum Theil unverändert wieder abscheidet. Durch längeres Kochen dieser Lösung wird es dagegen vollständig in fumarsaures Ammoniak verwandelt. Alkalien und Säuren bewirken diese Zersetzung rascher, erstere unter Entwicklung von Ammoniak, letztere unter Abscheidung von Fumarsäure. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines krystallinischen Sublimats, der vielleicht aus Maleinsäure besteht.

Schn.

Fumaria officinalis. Erdrauch. Diese als Arzneimittel, namentlich in Form von wässrigem Extract, häufig angewandte Pflanze ist in chemischer Beziehung noch wenig bekannt. Ihr Saft enthält fumarsauren Kalk, welches Salz sich häufig in gelblichen Krystallkörnern aus dem eingedampften Extract ausscheidet. Letzteres ist außerdem reich an Ammoniaksalzen. Nach Merck enthält die Pflanze Blattgrün, Pflanzeneiweiß, einen bitteren Extractivstoff, gemengt mit einer in Wasser und Alkohol löslichen, stickstoffhaltigen Materie, die durch Gall-

¹⁾ Wöhler's und Liebig's Ann. d. Pharm. Bd. LVIII.

äpfelauszug gefällt wird, ein weiches Harz, Gummi, schwefelsauren, phosphorsauren und weinsauren Kalk, schwefelsaures Kali und Chlorkalium. Nach Peschier soll sie außerdem eine organische Base enthalten, die er Fumarin nannte, und die nach ihm auf dieselbe Art, wie das Corydalin, dargestellt werden kann. Sie schmeckt bitter, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und wird durch Leimauflösung gefällt.

Schn.

Fumarin s. *Fumaria officinalis*.

Fumarolen nennt man in Italien theils diejenigen Oeffnungen im Erdboden, in erhärteten Laven oder anderen Gebirgsmassen vulcanischer Gegenden, aus denen Dämpfe strömen, theils auch die entwickelten Dämpfe selbst. In neuerer Zeit hat man diese Benennung auf alle ähnlichen Vorkommnisse anderer Länder ausgedehnt, und man versteht jetzt im Allgemeinen unter Fumarole, was man, durch einen deutschen Ausdruck, mit »Dampfquelle« bezeichnen würde. Die Fumarolen lassen uns die fortwährende Thätigkeit anscheinend schlummernder, vulcanischer Kräfte erkennen, deren Wirkungen sich nur von Zeit zu Zeit so hoch potenzieren, dass dadurch Erdbeben oder Eruptionen bewirkt werden. In chemischer Hinsicht sind dieselben wegen der Bestandtheile ihrer Dämpfe von Interesse. Die Hauptmasse der letzteren möchte wohl stets Wasserdampf seyn; ja, es scheint mehrere vulcanische Gegenden zu geben, in denen die Fumarolen meist nur Wasserdämpfe exhaliren, wie dies, nach F. Hoffmann und anderen Beobachtern, auf dem Vesuv und Aetna, und, nach La Peyrouse und v. Humboldt, auf dem Pico de Teneriffa theilweise der Fall ist. Die Quantität des auf diese Weise in Dampf- form exhalirten Wassers ist an einigen Orten sehr bedeutend. So war z. B. Breislack, durch eine zweckmäßige Anlage in der Solfatara bei Puzzuoli, im Stande, eine dortige Alaun- und Schwefel-Fabrik täglich mit einem Quantum von etwa 80 Cub.-Fufs Wasser zu versehen, welches er aus einer Fumarole condensirte. Aufser den Wasserdämpfen führen die Fumarolen zuweilen grössere oder geringere Quantitäten von: Schwefel, schwelliger Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salmiak, Kochsalz, Eisen- und Kupfer-Chlorid, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff und Borsäure. Auf die Gewinnung mehrerer dieser Substanzen hat man Fabrikanlagen begründet, wie z. B. auf die Gewinnung des Schwefels aus der Fumarole der Solfatara bei Puzzuoli, auf die der Borsäure aus den sogenannten Suffioni bei Toscana u. s. w. — Es scheint aus mehreren Beobachtungen hervorzugehen, dass der Wasserdampfgehalt der Fumarolen nicht blofs von atmosphärischen, bis zur Tiefe der vulcanischen Heerde eingedrungenen Wassern herrührt, sondern dass, wenigstens an manchen Orten, das Meerwasser mit letzteren im Contact steht. Die Entwicklung von Borsäure in einigen Fumarolen hat man theils durch die Einwirkung des Meerwassers auf Schwefelbor, theils durch die Zerlegung von borsauerm Kalk durch Schwefelsäure zu erklären gesucht.

Th. S.

Fumarsäure (Paramaleinsäure, Flechtensäure, Lichensäure). Bestandtheil des Erdrauchs (*Fumaria officinalis*), des *Glaucium luteum*, der *Cetraria islandica* und wahrscheinlich noch vieler anderer Pflanzen; Zersetzungsproduct der Aepfelsäure. Aufser Verbindung mit Wasser oder einer Basis nicht bekannt. Als Hydrat hat sie

die Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 = \bar{\text{F}}\text{uh}$, und ist mit Maleïnsäure und mit der Aconit- oder Equisetsäure gleich zusammengesetzt. Ihre procentische Zusammensetzung s. im Art. Equisetsäure.

Die Fumarsäure wurde als eigenthümlicher Bestandtheil der *Fumaria* von Peschier angedeutet, jedoch von Winckler 1831 zuerst bestimmt erkannt und nachgewiesen. Schon 1818 hatte Braconnot gefunden, dass durch Erhitzen der Aepfelsäure eine eigenthümliche Säure entsteht, welche er Brenzäpfelsäure nannte. Lassaigne zeigte, dass dabei zwei neue Säuren erhalten werden können, und Pelouze, welcher diese 1834 genauer untersuchte, nannte die eine derselben, welche sich verflüchtigt, Maleïnsäure, die andere, welche im Rückstande bleibt, Paramaleïnsäure. Demarçay machte dann bald darauf die Entdeckung, dass die Paramaleïnsäure mit der Fumarsäure vollkommen identisch ist. Durch Versuche von Schöddler wurde hierauf nachgewiesen, dass die Flechten- oder Lichensäure, welche schon früher von Pfaff im isländischen Moos entdeckt war, ebenfalls in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Fumarsäure übereinstimmt. Nach Probst ist dieselbe Säure in reichlicher Menge im *Glau-cium luteum* enthalten.

Aus dem Erdrauch, welcher fumarsaure Kalkerde enthält, die sich aus dem eingedickten wässerigen Extract dieser Pflanze oft in bräunlichen Krystallkörnern abscheidet, kann diese Säure nach Winckler auf folgende Weise dargestellt werden. Man zerstampft das frische, mit Blüthe und Wurzel versehene Kraut mit etwas Wasser, presst den Saft aus und befreit ihn durch Aufkochen und Filtriren von Albumin und Chlorophyll. Dann fällt man ihn mit essigsaurem Bleioxyd, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht, der unreines fumarsaures Bleioxyd ist. Derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in einer grösseren Menge Wasser vertheilt und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Fumarsäure sich in dem Wasser auflöst, jedoch, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, nöthigenfalls durch Auskochen mit Wasser vollständig aus dem Schwefelblei ausgezogen werden muss. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit gewinnt man durch Erkalten und Verdampfen krystallisirte Fumarsäure, die aber unrein und gefärbt ist, und durch Auflösen in heissem Wasser, Behandlung mit thierischer Kohle und nochmalige Krystallisation gereinigt werden muss. Nach Demarçay kann sie durch Behandlung mit Salpetersäure, welche die färbende Materie zerstört, am besten gereinigt werden. Man löst sie dazu in siedender Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. bis zur Sättigung auf und lässt die Flüssigkeit erkalten, wobei die Säure wieder auskrystallisirt, die dann durch Umkrystallisiren aus Wasser von anhängender Salpetersäure befreit werden muss.

Das isländische Moos enthält die Fumarsäure theils im freien Zustande, theils in Verbindung mit Kali und Kalkerde. Um sie daraus auszuziehen, ist es, nach Schöddler, am besten, die zerhackte Flechte 5 bis 6 Tage lang unter häufigem Umrühren mit einer schwachen Kalkmilch zu maceriren, wodurch fumarsaure Kalkerde gelöst wird, während die aus der Cetrarsäure entstandene braune ulminähnliche Substanz (s. den Art. Flechtenbitter) größtentheils in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde ausgeschieden wird. Die Masse wird dann abfiltrirt, die trübe und gelbliche Flüssigkeit abgedampft, bis etwa noch die Hälfte übrig ist, dann mit etwas Essigsäure angesäuert und hierauf noch siedend heiss mit

Bleiessig vermischt, so lange dadurch noch ein röthlichgelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag enthält Cetrarsäure und die noch in der Auflösung vorhandenen färbenden Bestandtheile der Flechte, das fumarsaure Bleioxyd bleibt dagegen, wenn die Flüssigkeit heifs und nicht zu concentrirt ist, aufgelöst. Die siedend heifse Flüssigkeit wird abfiltrirt, mit noch mehr essigsauerm Bleioxyd vermischt, und dann erkalten gelassen. Das fumarsaure Bleioxyd scheidet sich dabei in gelblichen, nadelförmigen Krystallen aus, und durch ferneres Verdampfen kann davon noch mehr erhalten werden. Man zersetzt dasselbe durch Schwefelwasserstoff und stellt daraus auf angegebene Art die reine Fumarsäure dar.

Die Fumarsäure kann ferner, nach Pelouze, durch Zersetzung der Aepfelsäure dargestellt werden. Krystallisirte Aepfelsäure wird zu diesem Zweck in einer Glasretorte im Oelbade auf 140° bis 150° erhitzt, und längere Zeit in dieser Temperatur erhalten. Sie wird dabei im Anfang flüssig, allmählig aber bilden sich in der flüssigen Masse feine weifse Krystallblättchen von Fumarsäurehydrat, deren Menge rasch zunimmt, und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer trockenen krystallinischen Masse, die aus wasserhaltiger Fumarsäure besteht, aus welcher die etwa noch unzersetzt gebliebene Aepfelsäure durch Behandlung mit kaltem Wasser entfernt werden kann. 1 At. Aepfelsäurehydrat = $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ zersetzt sich hierbei in 1 At. Wasser, welches entweicht und in 1 At. wasserhaltige Fumarsäure, ohne Bildung eines anderen Products. Wird die Aepfelsäure dagegen rasch auf 170° bis 180° erhitzt, so zersetzt sich ein Theil derselben in Wasser und Maleinsäure, welche mit der Fumarsäure gleiche Zusammensetzung hat, aber flüchtig ist und mit dem Wasser überdestillirt; ein anderer Theil verwandelt sich dabei in Wasser und Fumarsäure, welche in einer gewissen Periode der Erhitzung sich auszuscheiden beginnt, und durch deren Bildung die Masse dann sich verdickt und erstarrt. Bei 176° entstehen beide Säuren in ungefähr gleicher Menge, bei stärkerem und raschem Erhitzen der Aepfelsäure wird dagegen vorherrschend Maleinsäure gebildet (s. d. Art.). Letztere Säure kann in Fumarsäure verwandelt werden, indem man sie als Hydrat bis etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, und längere Zeit geschmolzen erhält; sie verwandelt sich dabei in einen krystallinischen Brei von Fumarsäurehydrat, von welchem die unzerlegte Maleinsäure durch Abspülen mit Wasser getrennt werden kann.

Die Aepfelsäure geht auch in Fumarsäure über, wenn man sie in wasserfreiem Alkohol auflöst und in die Flüssigkeit Salzsäuregas leitet; durch Destillation derselben erhält man dann im Anfange Chloräthyl und später Fumarsäureäther. Wird ein äpfelsaures Salz, dessen Basis ein Alkali oder eine Erde ist, auf 250° bis 300° erhitzt, so verwandelt es sich in fumarsaures Salz, indem 1 At. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff zu Wasser zusammentreten und als solches entweichen (Hagen).

Die wasserhaltige Fumarsäure bildet, wenn man sie aus der heifsen wässerigen Lösung durch Erkalten krystallisiren lässt, gewöhnlich farblose, weiche, glimmerähnliche Blättchen, manchmal auch nur blumenkohlähnliche Verzweigungen. Aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt sie in Nadeln, und die durch Zersetzung der Aepfelsäure zurückbleibende Säure bildet grofse, gestreifte vier- oder sechsseitige Prismen, Sie schmeckt und reagirt stark sauer. In kaltem Wasser ist sie schwer

löslich; nach Pelouze erfordert sie ungefähr 200 Thle. desselben zur Lösung. Von heissem Wasser wird sie in weit größerer Menge aufgelöst. In kaltem Alkohol ist sie mehr löslich als in Wasser, und von Aether wird sie noch leichter aufgelöst. Durch anhaltendes Kochen ihrer wässerigen Lösung an der Luft oder in einer verschlossenen Röhre bei 250° erleidet sie nach Hagen keine Veränderung. Sie schmilzt schwierig und fängt bei einer über 200° liegenden Temperatur an, sich zu verflüchtigen. Auf Platinblech verdampft sie dabei ohne Rückstand. Beim Erhitzen in einer Retorte wird dem Anschein nach ein Theil unverändert sublimirt, ein anderer Theil zertfällt in Wasser und wasserfreie Maleinsäure, die überdestillirt, der größte Theil zersetzt sich aber unter Verkohlung in braune, brenzliche Producte, die jedoch wahrscheinlich nur secundär durch Zersetzung der Maleinsäure entstehen. Mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, und durch Kochen mit zweifach chromsaurem Kali, Platinchlorid oder mit Bleisuperoxyd und Wasser wird sie ebenfalls nicht verändert. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst in der Wärme zersetzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Schn.

Fumarsaure Salze. Sie wurden vorzüglich von Rieckher untersucht, von welchem die meisten der nachfolgenden Angaben herühren. Die neutralen fumarsauren Salze bestehen im Allgemeinen aus 1 At. Säure und 1 At. Basis, oder der Sauerstoffgehalt der Säure ist darin dreimal so groß als der der Basis. Saure Salze, in denen die Menge der Säure verdoppelt ist, sind nur von den Alkalien bekannt, die übrigen Basen scheinen keine saure Salze zu bilden. Ebenso wenig ist die Fumarsäure zur Bildung von Doppelsalzen geneigt. Mit einigen Basen bildet sie basische Salze, und die meisten ihrer Salze enthalten Wasser, welches bei 100° bis 200° vollständig entweicht. Sie lassen sich im Allgemeinen bis 230° ohne Zersetzung erhitzen; darüber hinaus erhitzt, werden sie unter Verkohlung zerstört. Mit den Alkalien und mehreren Metalloxyden bildet die Fumarsäure leicht lösliche, meist krystallisirbare Salze; ihre Verbindungen mit den Erden und den meisten Metalloxyden sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge, und zeigen zum Theil die Eigenthümlichkeit, dass sie, so lange sie noch nicht starre Form angenommen haben, in weit größerer Menge in Wasser gelöst bleiben, wie ihrem Löslichkeitsverhältniss im starren Zustande entspricht. Durch Digestion des Oxyds mit aufgelöster Fumarsäure lassen sich diese Salze im Allgemeinen nicht gut darstellen, weil die Fumarsäure zu wenig löslich ist; das beste Mittel zu ihrer Darstellung besteht in den meisten Fällen darin, dass man das essigsäure Salz der betreffenden Basis in Auflösung durch Fumarsäure zersetzt, worauf das Salz entweder sich von selbst ausscheidet oder durch Alkohol gefällt werden kann. Sie lassen sich nach Hagen auch durch Erhitzen der entsprechenden äpfelsauren Salze darstellen (s. d. Art. Fumarsäure).

Für sich oder in ihren Salzen lässt sich die Fumarsäure durch verschiedene Mittel leicht erkennen und von anderen Säuren unterscheiden. Sie giebt mit Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag, und Kalk- oder Barytsalze werden durch fumarsaure Alkalien nicht, oder doch nur bei großer Concentration, gefällt. Erst beim Abdampfen einer solchen Mischung wird das fumarsaure Erdsalz in kleinen, schwer löslichen Krystallen abgeschieden. Mit Bleizuckerlösung und mit salpeter-

saurem Silberoxyd giebt die freie oder an Basen gebundene Fumarsäure starke weisse Niederschläge, welche nicht, wie die entsprechenden Verbindungen der Maleinsäure, beim Stehen mit der Flüssigkeit krystallinisch werden. Der Bleiniederschlag wird beim Kochen mit vielem Wasser aufgelöst, ohne dabei, wie das äpfelsaure Bleioxyd, zu schmelzen; aus dieser Auflösung krystallisirt das Bleisalz beim Erkalten in feinen, flimmernden Nadeln. Der Silberniederschlag ist in Wasser unlöslich und entsteht auch bei sehr grosser Verdünnung; von Salpetersäure wird er dagegen, wie der Bleiniederschlag, aufgelöst. Mit Eisenchlorid geben die fumarsauren Salze einen zimmetbraunen Niederschlag, durch Zinksalze werden sie dagegen nicht gefällt. Durch stärkere Säuren werden sie zersetzt, und die Fumarsäure wird dann wegen ihrer geringen Löslichkeit in feinen Krystallen oder als krystallinisches Pulver abgeschieden, welches Verhalten vorzüglich charakteristisch ist.

Fumarsaures Aethyloxyd, Fumarsäureäther. Formel: $C_8H_6O_4 = (C_4H_5O \cdot C_4HO_3)$.

Der Fumarsäureäther entsteht, wenn in eine Auflösung von Aepfelsäure in wasserfreiem Alkohol Salzsäuregas geleitet wird; aus der Aepfelsäure entsteht dabei zunächst durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff Fumarsäure (s. d. Art.), die dann im Momente ihrer Bildung sich mit Aether verbindet. Die mit dem Gas gesättigte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, wobei im Anfange Chloräthyl und Alkohol sich verflüchtigen, und zuletzt bei ziemlich hoher Temperatur der Fumarsäureäther als eine ölige Flüssigkeit überdestillirt, mit Zurücklassung einer geringen Menge einer kohligen Materie. Auf dieselbe Weise kann er aus Fumarsäure dargestellt werden. Er besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten, sinkt in Wasser zu Boden, und wird in geringer Menge von demselben aufgelöst, weshalb es besser ist, ihn durch Erhitzen von der alkoholhaltigen Flüssigkeit zu trennen, als ihn durch Wasser auszufällen. Mit Kali zersetzt er sich in Alkohol und fumarsaures Kali, mit Ammoniak bildet er Fumaramid (s. d. Art.) (Hagen).

Fumarsaures Ammoniak. Das neutrale fumarsaure Ammoniak kann nicht durch Sättigung der Fumarsäure mit flüssigem Ammoniak und Abdampfen in fester Form dargestellt werden, weil es dabei, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Ammoniak verliert, und in saures Salz übergeht. Das saure Salz bildet bei langsamem Verdampfen seiner Lösung grosse farblose Krystalle, die dem monoklinischen Systeme angehören und vierseitige Säulen sind, die durch Abstumpfung zweier Seitenkanten sechsseitig erscheinen. Es ist in Wasser und Weingeist löslich, wird aber von wasserfreiem Alkohol nicht aufgelöst. Es enthält 13,7 Proc. Ammoniak und besteht darnach nach Rieckher aus $2 C_4H_3O_3 + NH_3 \cdot HO$.

Fumarsaure Baryterde, Fu. BaO. Wird erhalten, indem man concentrirte und warme Lösungen von essigsaurer Baryterde und Fumarsäure zusammenmischt. Es bildet dann einen weissen, körnig krystallinischen Niederschlag, welcher, wenn die Lösungen nicht sehr concentrirt sind, erst nach Umrühren mit einem Glasstab sich ausscheidet und sich dann an den Stellen des Glases, welche mit diesem gerieben wurden, ansetzt. Von Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und wässriger Fumarsäure wird es in geringer Menge aufgelöst. Das so gebildete Salz enthält nach Rieckher kein Wasser. Ein wasserhaltiges

Salz entsteht nach Winckler, wenn man eine Lösung von fumarsaurem Kali mit Chlorbaryum vermischt und die Mischung stehen lässt. Es scheidet sich dann allmählig in kleinen, glänzenden Prismen ab, die in Wasser wenig löslich sind und durch Erhitzen auf 100° 15 Proc. Wasser verlieren. Bei der Aufbewahrung werden sie, selbst in einem verschlossenen Gefäße, nach einiger Zeit undurchsichtig und milchweifs.

Fumarsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz, $\bar{F}u.PbO$, entsteht als weifser schwerer Niederschlag durch Vermischen von neutralem essigsaueren Bleioxyd mit Fumarsäure. Es ist in heifsem Wasser löslich, bildet daher, wenn die Flüssigkeiten heifs und hinreichend verdünnt zusammengemischt werden, keinen Niederschlag, krystallisirt dann aber beim Erkalten in feinen flimmernden Nadeln. In verdünnter Salpetersäure ist es löslich; von kaltem Wasser wird es sehr wenig, von Alkohol gar nicht aufgelöst. Mit salpetersaueren Bleioxyd scheint es ein krystallisirbares Doppelsalz zu bilden. Es enthält 2 At. Wasser, die es bei 100° verliert. Vermischt man dagegen einen Bleiessig, der hauptsächlich neutrales und nur wenig basisches Salz enthält, bei einem grofsen Ueberschuss an Wasser mit Fumarsäure, so entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag, welcher aus $\bar{F}u.PbO + 3 aq.$ besteht und das Wasser ebenfalls bei 100° verliert. — Ein basisches Salz, $\bar{F}u.3PbO$, entsteht, wenn das neutrale Salz mit Ammoniak behandelt, oder basisch essigsaueres Bleioxyd mit Fumarsäure gefällt wird. Es bildet ein weifses unlösliches Pulver, und enthält Wasser, welches erst bei 200° vollständig entweicht. Ein anderes basisches Salz, welches aus $2\bar{F}u.3PbO$ besteht, wird erhalten durch Fällung von basisch essigsaueren Bleioxyd mit saurem fumarsauren Kali. Es bildet einen weifsen voluminösen Niederschlag, enthält Wasser, welches es bei 130° verliert, und kann, wie das vorhergehende Salz, ohne Zersetzung bis 230° erhitzt werden (Rieckher).

Fumarsaures Eisenoxyd entsteht als zimmetbrauner voluminöser Niederschlag, wenn säurefreies Eisenchlorid mit fumarsaurem Kali vermischt wird. Das so gebildete Salz besteht aus $2\bar{F}u.Fe_2O_3$. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Eisenoxydhydrat wird von Fumarsäure nicht aufgelöst.

Fumarsaures Kali, neutrales, $\bar{F}u.KO + 2aq.$ Krystallisirt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung, wobei es gern efflorescirt, in kleinen glänzenden, gestreiften Säulen, oder in geschobenen vierseitigen Tafeln, die bei 100° verwittern und das Wasser verlieren. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist, und kann aus concentrirten wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt werden. Dabei wird es oft als flüssige Masse abgeschieden, die erst nach längerer Zeit sich zu einem krystallinischen Pulver umsetzt, welches dann ebenfalls 2 At. Wasser enthält. — Saures fumarsaures Kali, $\bar{F}u.KO + \bar{F}u.HO$, wird dargestellt, indem man 1 Thl. Fumarsäure genau mit Kali neutralisirt und dann noch 1 Thl. Fumarsäure hinzufügt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt es in Nadeln oder schmalen, vierseitigen, an den Enden quer abgestumpften Prismen. Es schmeckt und reagirt sauer und ist schwer löslich in kaltem Wasser. Von heifsem Wasser wird es leicht, von kochendem Alkohol nur in geringer Menge aufgelöst. Es verliert in der Wärme kein Wasser, und löst andere Basen, z. B. Antimonoxyd, nicht auf. Vermischt man die concentrirte Lösung

des neutralen Salzes mit Essigsäure, so scheidet sich ein saures Salz ab, welches wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung hat.

Fumarsaure Kalkerde, $\text{Fu. CaO} + 3\text{aq.}$ Wird wie das Barytsalz dargestellt, indem man die gemischte Flüssigkeit abdampft, wobei das Salz sich in kleinen, harten, glänzenden Krystallen ansetzt. In gleicher Weise kann es auch aus Chlorcalcium und fumarsaurem Kali dargestellt werden, wobei es sich ebenfalls erst beim Abdampfen allmählig ausscheidet. Es ist, nachdem es einmal starre Form angenommen hat, sehr schwer löslich in Wasser. Von Alkohol wird es gar nicht aufgelöst. Bei 100° verliert es seinen Wassergehalt. Es ist im Saft der *Fumaria officinalis* enthalten, und scheidet sich aus dem wässerigen Extract dieser Pflanze allmählig in bräunlichen Krystallkörnern ab.

Fumarsaures Kobaltoxyd, $\text{Fu. CoO} + 3\text{aq.}$, wird erhalten, indem man ein Gemisch von essigsauerm Kobaltoxyd und Fumarsäure durch Abdampfen concentrirt und dann mit Alkohol vermischt, wodurch das Salz ausgeschieden wird. Es bildet ein rosenrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver, und lässt sich durch Verdunsten der Lösung nicht krystallisirt erhalten.

Fumarsaures Kupferoxyd, $\text{Fu. CuO} + 3\text{aq.}$ Wird dargestellt, indem man eine Auflösung von neutralem essigsauerm Kupferoxyd mit Fumarsäure erwärmt, bis die Säure sich gelöst hat. Es scheidet sich dann bald darauf als bläulichgrünes krystallinisches Pulver ab. In Wasser und Weingeist ist es sehr wenig löslich; von wässriger Fumarsäure wird es auch nicht in gröfserer Menge aufgelöst. Es verliert bei 100° 2 At., bei 200° den ganzen Wassergehalt. Von wässrigem Ammoniak wird es beim Erwärmen mit dunkelblauer Farbe aufgelöst, und diese Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten kleine dunkelblaue Octaëder ab, die fumarsaures Kupferoxyd-Ammoniak zu seyn scheinen. Durch Vermischen mit Alkohol wird dasselbe Salz in feinen blauen, seidenglänzenden Nadeln abgeschieden.

Fumarsaures Manganoxydul, $\text{Fu. MnO} + 3\text{aq.}$ Kann auf ähnliche Art, wie das Kupfersalz, dargestellt werden, und bildet ein gelblichweißes Pulver, welches in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich ist, und bei 100° wasserfrei wird.

Fumarsaures Natron, neutrales, Fu. NaO , krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung, je nach der Concentration derselben, in feinen seideglänzenden Nadeln oder in regelmässigen Säulen, die 3 At. Wasser enthalten, welches bei 200° und größtentheils schon bei 100° entweicht. Durch Alkohol wird es aus der Lösung als krystallinisch körniges Pulver gefällt, welches nur 1 At. Wasser enthält. Es ist in Wasser sehr leicht auflöslich. Versucht man auf ähnliche Art, wie bei dem entsprechenden Kalisalz, saures fumarsaures Natron darzustellen, so erhält man beim Abdampfen ein in warzenförmig vereinigten Blättchen krystallisirtes, in wässrigem Weingeist ziemlich lösliches Salz, aus welchem durch Erhitzen, selbst schon bei 200° , ein großer Theil der Säure sich verflüchtigt, so dass sie sich an einem über das Gefäß gelegten Uhrglase sublimirt. Es ist darnach zweifelhaft, ob dieses Salz nicht ein bloßes Gemenge von neutralem Salz mit Fumarsäurehydrat ist.

Fumarsaures Nickeloxyd, $\text{Fu. NiO} + 4\text{aq.}$ Wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Es bildet ein hellgrünes, in Wasser und wässrigem Weingeist lösliches Pulver, welches bei 100° 26,5 Proc., bei

200^o den ganzen Wassergehalt verliert. Seine wässerige Lösung kann zur Syrupdicke verdampft werden, ohne dass sie krystallisirt.

Fumarsaures Quecksilberoxydul, $\bar{\text{Fu}}.\text{Hg}_2\text{O}$. Bildet sich als weißer, schwerer, krystallinischer Niederschlag, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit Fumarsäure oder einem fumarsauren Alkali vermischt wird. Es enthält kein Wasser und erleidet bei 100^o keine merkliche Veränderung.

Fumarsaures Quecksilberoxyd. Quecksilberchlorid giebt mit fumarsaurem Alkali einen gelblichweißen Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von einem weißen krystallinischen und einem gelben, nadelförmig krystallisirten Salz zu erkennen giebt. Durch Fumarsäure werden Quecksilberchlorid oder salpetersaures Quecksilberoxyd nicht zersetzt.

Fumarsaures Silberoxyd, $\bar{\text{Fu}}.\text{AgO}$. Wird durch Fumarsäure oder fumarsaures Alkali aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und bildet einen weißen Niederschlag, welcher kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und in Salpetersäure löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich ist. Beim Erhitzen bis zur anfangenden Zersetzung zeigt dieses Salz eine lebhaftere Verpuffung. In wässrigem Ammoniak löst es sich auf, und aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten ein Salz in farblosen Nadeln, welches fumarsaures Silberoxyd-Ammoniak zu seyn scheint.

Fumarsaure Strontianerde, $\bar{\text{Fu}}.\text{SrO} + 3 \text{aq.}$, kann auf ähnliche Art, wie das Barytsalz, dargestellt werden, welchem es auch sehr ähnlich ist. Bei 200^o wird es wasserfrei.

Fumarsaure Talkerde, $\bar{\text{Fu}}.\text{MgO}$. Eine mit Fumarsäure versetzte Lösung von essigsaurer Talkerde giebt beim Abdampfen einen syrupförmige Masse, aus welcher sich nichts abscheidet. Lässt man daraus bei 100^o den größten Theil der Essigsäure abdampfen, und übergießt dann den Rückstand mit Alkohol, so bleibt die fumarsaure Talkerde als weißes Pulver ungelöst. Sie ist in Wasser leicht löslich, und bleibt beim Verdunsten der Lösung als gummiähuliche Masse zurück. Durch Alkohol wird sie aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt. Sie enthält 4 At. Wasser, von welchem die Hälfte bei 100^o, der Rest bei 200^o entweicht.

Fumarsaures Zinkoxyd, $\bar{\text{Fu}}.\text{ZnO}$. Wird erhalten, indem man in essigsaurem Zinkoxyd in der Wärme Fumarsäure auflöst, und die Flüssigkeit verdunsten lässt. Es krystallisirt dann in vierseitigen Prismen, die in Wasser und verdünntem Weingeist löslich sind, und auf 2 At. Salz 3 At. Wasser enthalten, welches bei 120^o entweicht. Bei sehr langsamem Verdunsten bildet es Krystalle, die an der Luft verwittern, und auf 1 At. Salz 4 At. Wasser enthalten. Durch Behandlung von Zinkoxyd mit Fumarsäurelösung bildet es sich sehr langsam.

Schn.

Fumigation, Räucherung, s. Desinfection, Bd. II. S. 523.

Fungin nannte Braconnot das Skelett oder die Zellensubstanz der Pilze (Schwämme), welche erhalten wird, wenn man dieselben auspresst und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien auszieht. Es bildet, auf diese Art dargestellt, eine faserige, wenig elastische Masse von gelblichweißer Farbe und fadem Geschmack.

Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, und entwickelt dabei neben anderen Producten Essigsäure und Ammoniak. Beim Verbrennen hinterlässt es eine beträchtliche Menge einer weissen Asche, die viel phosphorsauren Kalk enthält. In Berührung mit Wasser der Luft ausgesetzt, geräth es in Fäulniss, entwickelt Schwefelwasserstoff, und verbreitet einen ähnlichen Geruch wie thierische Substanzen. Durch Schwefelsäure wird es verkohlt, durch Salpetersäure in eine gelbe bittere Materie verwandelt, indem zugleich Oxalsäure und Blausäure entstehen. Mit heisser Salzsäure bildet es eine gallertartige Lösung, die durch Alkali gefällt wird. Beim Kochen mit concentrirtem Kali wird es ebenfalls zu einer schleimigen Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Säuren ein flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Legt man es in Galläpfelauszug, so schlägt es Gerbsäure daraus nieder und nimmt eine braungraue Farbe an. Das sogenannte Fungin ist hiernach wahrscheinlich ein Gemenge der Zellensubstanz der Pilze mit einer stickstoff- und schwefelhaltigen Materie, die schwierig davon zu trennen ist und eine nähere Untersuchung verdient. *Schn.*

Funken, elektrischer, s. Bd. II. S. 850.

Furfurin. Von Fownes entdeckte, aus dem Furfurolamid künstlich erzeugte organische Salzbasis. Formel: $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

Zusammensetzung:

30 Aeq. Kohlenstoff . . .	2250 . . .	67,1
12 „ Wasserstoff . . .	150 . . .	4,5
2 „ Stickstoff . . .	350 . . .	10,4
6 „ Sauerstoff . . .	600 . . .	18,0
1 Aeq. Furfurin =		3350
		100,0

Furfurolamid, mit einer grossen Menge verdünnter Kalilauge gekocht, löst sich darin ohne Ammoniakentwicklung vollständig auf, und beim Erkalten scheidet sich Furfurin in Gestalt weisser seiden-glänzender Nadeln ab. Es besitzt mit jenem gleiche procentische Zusammensetzung und da ausserdem kein anderes Product auftritt, so muss es durch metamerische Umsetzung der Elemente des Furfurolamids entstanden seyn.

Fownes giebt zur Darstellung der reinen Basis folgende Vorschrift. Im luftleeren Raum getrocknetes Furfurolamid wird in ein grosses Volumen verdünnter siedender Kalilauge eingetragen und damit zehn bis funfzehn Minuten gekocht; das Furfurin scheidet sich während dessen als schweres gelbliches Oel ab, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit zu Boden setzt und zuletzt krystallinisch erstarrt. Auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, wird es nachher in einer grossen Menge verdünnter kochender Oxalsäure aufgelöst; beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dunkel gefärbte Krystalle von unreinem sauren oxalsauren Furfurin ab, welche auf einem Filter gewaschen und gepresst, darauf wieder in heissem Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle behandelt werden. Die siedend heiss filtrirte Lösung lässt alsdann jenes Salz in weissen, reinen Krystallen fallen, aus deren verdünnter Auflösung in einer reichlichen Menge kochenden Wassers man durch Zusatz von Ammoniak die Basis rein und ungefärbt erhält.

Das Furfurin, aus heißem Wasser krystallisirt, bildet weiße seidenglänzende, dem Caffein ähnliche Nadeln, welche sich an der Luft nicht verändern, geruch- und fast geschmacklos sind, und sich in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht lösen. In kaltem Wasser ist es kaum löslich; von siedendem Wasser bedarf es 135 Thle. zur Auflösung. Schon unter 100° schmilzt es zu einer schweren, fast farblosen ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst die Consistenz eines Harzes annimmt, zuletzt krystallinisch erstarrt. An offener Luft stark erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit rother rufsender Flamme, mit Hinterlassung einer Spur von Kohle. Seine Auflösung in Alkohol oder heißem Wasser besitzt eine starke alkalische Reaction. Von verdünnten Säuren wird es mit Leichtigkeit gelöst, und von den Alkalien unverändert ausgefällt. Seine basischen Eigenschaften sind so groß, dass es aus dem Chlorammonium beim Kochen Ammoniak austreibt und sich der Säure bemächtigt.

H. K.

Furfurinsalze. Das Furfurin bildet mit den meisten Säuren lösliche krystallisirende Salze, nur das salzsaure Platin- und Quecksilber-Doppelsalz bildet unlösliche Niederschläge. Die auflöselichen Salze besitzen einen stark bitteren Geschmack.

Chlorwasserstoffsäures Furfurin: $C_{30}H_{12}N_2O_6 \cdot HCl$ + 2 aq., durch Sättigung von verdünnter Salzsäure mit der freien Basis erhalten, krystallisirt in feinen seidenglänzenden, dem salzsauren Morphin ähnlichen Nadeln, welche auch im Vacuum über Schwefelsäure ihren Glanz behalten. Seine wässrige Auflösung reagirt neutral, in überschüssiger Salzsäure ist es weniger löslich.

Platindoppelsalz: $C_{30}H_{12}N_2O_6 \cdot HCl + PtCl_2$, scheidet sich beim Vermischen wässriger Lösungen von salzsaurem Furfurin und Platinchlorid als hellgelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt und zersetzt. Im trockenen Zustande erhitzt, schmilzt er, wird schwarz und bläht sich unter Ausstoßung ammoniakalischer Dämpfe zu einer voluminösen Masse auf.

Salpetersäures Furfurin: $C_{30}H_{12}N_2O_6, HO \cdot NO_3$ bildet harte, durchsichtige glänzende Krystalle von großer Schönheit, die in trockener Luft undurchsichtig werden und effloresciren. Es ist im Wasser leicht, in Salpetersäure sehr schwer löslich.

Oxalsäures Furfurin: Das neutrale Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung, gleich dem salzsauren Salze in Büscheln von feinen Nadeln. Das saure Salz: $C_{30}H_{12}N_2O_6, HO \cdot C_2O_3 + HO \cdot C_2O_3$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; aus einer heiß gesättigten Lösung krystallisirt es beim langsamen Erkalten in durchsichtigen Tafeln, ähnlich dem oxalsauren Harnstoff, welche auch im Vacuum über Schwefelsäure ihren Glanz behalten. Ihre Auflösung reagirt stark sauer.

Das essigsäure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, äußerst schwierig krystallisirbar.

H. K.

Furfurol (künstliches Ameisenöl). Das in dem Artikel Ameisenöl (Bd. I S. 296) beschriebene Oel, welches Döbereiner durch Destillation von Zucker mit Schwefelsäure und Braunstein gewonnen

hat, ist später von Stenhouse¹⁾ und Fownes²⁾ genauer untersucht. Stenhouse hat gefunden, dass der Zusatz von Braunstein bei jener Darstellung überflüssig ist, und dass dasselbe Oel erhalten wird, wenn man Weizenmehl oder Sägespäne mit einem gleichen Gewichte Schwefelsäure, welche zuvor mit ebenso viel Wasser verdünnt ist, aus einem geräumigen Gefäße destillirt, bis die anfangs sich stark aufblähende Masse völlig trocken geworden ist. Das Destillat soll mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt, auf den Rückstand wieder zurückgegossen und noch einmal davon abdestillirt werden. Die so erhaltene, von Ameisensäure und schwefliger Säure saure milchige Flüssigkeit wird mit Kalkhydrat gesättigt und destillirt, bis etwa $\frac{2}{5}$ davon übergegangen sind, das Destillat alsdann mit Chlorcalcium versetzt und abermals destillirt, wobei in Wasser untersinkende Oeltropfen übergehen. Man erhält davon etwa $\frac{1}{2}$ Procent vom Gewichte des angewandten Mehls. Das durch Chlorcalcium entwässerte reine Oel bildet eine klare, beinahe farblose, sich nach und nach bräunende Flüssigkeit von einem durchdringenden, dem Cassiaöl ähnlichen Geruch und 1,1006 (1,168 Fownes) specif. Gewicht bei $+ 16^{\circ}$. Es siedet bei 168° ($161^{\circ},6$ Fownes), ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender rufsender Flamme. Wasser, Alkohol und Aether, besonders die beiden letzteren, lösen es mit Leichtigkeit auf.

Es ist von Stenhouse und Fownes mit gleichen Resultaten analysirt. Ersterer stellte dafür die Formel, $C_5H_2O_2$ auf; letzterer auf das Verhalten des Oeles gegen Ammoniak gestützt, verdreifacht dieselbe und drückt seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{15}H_6O_6$ aus. Fownes nennt es Furfurol (von *Furfur*, Kleie und *Oleum*).

Das Furfurol zeigt gegen Säuren und Alkalien folgendes Verhalten: Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit purpurrother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird das Oel wieder abgeschieden. Mit der Säure erhitzt, wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. Auf ähnliche Weise verhält es sich gegen concentrirte Salzsäure. Von Salpetersäure wird es unter stürmischer Entwicklung von salpetriger Säure in Oxalsäure verwandelt. Kalium wirkt in der Kälte wenig darauf ein, aber bei geringer Temperaturerhöhung findet eine energische Reaction Statt, indem es damit unter Abscheidung von Kohle und starker Lichtentwicklung heftig explodirt. Kali löst das Oel in der Kälte langsam zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, woraus durch Säuren eine harzartige Substanz gefällt wird. Ueber das Verhalten des Furfurols gegen Ammoniak s. d. folgenden Artikel.

H. K.

Furfurolamid. Mit diesem Namen belegt Fownes eine feste krystallinische Substanz, welche man erhält, wenn Furfurol mit den sechsfachen Volumen einer gesättigten Ammoniaklösung längere Zeit in Berührung ist. Es verwandelt sich dabei nach und nach gänzlich in eine gelblich weisse voluminöse feste Masse, welche in Wasser vollkommen unlöslich ist. Durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, besitzt es folgende Zusammensetzung: $C_{15}H_6NO_3$. Es besteht daher aus 1 At.

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. XXXV. S. 301.

²⁾ Annalen der Chemie, Bd. LIV. S. 52.

Furfurol und 1 Aeq. Ammoniak minus 3 Aeq. Wasser. Es sind bis jetzt keine Thatsachen bekannt, welche zur Begründung einer Ansicht über seine chemische Constitution einen sicheren Anhaltspunkt gewähren. Fownes betrachtet sie als eine Amidverbindung.

Das Furfurolamid bildet im reinen und trockenen Zustande ein blässgelbes, beinahe weißes, geruchloses, im kalten Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, und krystallisirt aus einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in büschelförmig gruppirten dünnen kurzen Nadeln. Kochendes Wasser und Alkohol zerlegen es nach und nach wieder in Ammoniak und Furfurol, eine Metamorphose, welche es selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Atmosphäre, jedoch nur sehr langsam, erleidet. Aehnlich verhalten sich Säuren, welche augenblicklich ein Ammoniaksalz erzeugen und Furfurol abscheiden. Beim Erhitzen schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit rufsender Flamme und Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes.

Alkalien verwandeln das Furfurolamid in eine isomere organische Basis, s. Furfurin.

H. K.

Fuscin, aus dem Thieröl dargestellte organische Basis von unbekannter Zusammensetzung. S. Thieröl.

Fuscit, eine Varietät des gemeinen Skapoliths (s. d.), die sich von demselben durch ihre schwarze Färbung unterscheidet. Th. S.

Fuselöl. Bei der weingeistigen Gährung der eingemischten Kartoffeln, des Getreides und der abgepressten Weintrebern bilden sich ölartige flüssige Körper, die bei der Destillation der gegohrnen Flüssigkeiten, namentlich zu Ende der Operation, bald in reicherem, bald in geringerem Mafse mit übergehen und gewonnen werden. Diese drei Körper sind jedoch wesentlich von einander verschieden und werden mit Unrecht unter einem Namen zusammengefasst, da sie nur darin, dass sie ölartige Körper sind und sämmtlich weniger Sauerstoff als der Zucker und die eiweifs- und kleberartigen Substanzen enthalten, eine Aehnlichkeit unter einander haben. Ihrer chemischen Natur nach haben sie gar keinen Zusammenhang. Das bei der Destillation von Kartoffelbranntwein übergehende Öl ist unreines Amyloxydhydrat (s. dieses, Supplement). An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und reagirt alsdann sauer. Es ist in Wasser fast unlöslich, ertheilt ihm aber seinen widerlichen Geruch. Mit Alkohol ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Oefteres Schütteln mit Wasser entzieht ihm denselben. Es bildet sich offenbar erst unter besonderen Umständen bei der Gährung, die jedoch noch nicht hinreichend ermittelt sind. Man hat beobachtet, dass es in reichlicherer Menge auftritt, wenn die gährende Flüssigkeit durch Zusatz von Kalk oder Asche vor jeder freien Säurebildung gehindert wird. Es entsteht offenbar durch einen Desoxydationsprocess bei der wechselseitigen Einwirkung des Stärkemehls und der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kartoffeln, denn man weiß, dass reine Kartoffelstärke, durch Schwefelsäure in Zucker verwandelt und mit Hefe in Gährung versetzt, völlig fuselfreien Alkohol liefert. Die Melasse von Runkelrüben giebt bei der Gährung ebenfalls eine große Menge Fuselöl.

Bei der weingeistigen Gährung von Getreide und nachheriger Destillation erhalten wir in dem Spiritus gelöst ebenfalls durch Wasser abscheidbares dickes Oel, welches, wie *Mulder* gezeigt hat, aus einer der Oenanthsäure gleich zusammengesetzten Säure besteht, und auch Margarinsäure enthält (*Kolbe*); diesen ist noch ein neutrales Oel, das sogenannte Kornöl, beigemischt, welches schon in dem Getreide zu präexistiren scheint. Die Säure hat sich nicht ätherificirt, denn es befand sich in der Flüssigkeit nur Essigsäure, die die Aetherbildung anderer Säuren nicht zu befördern vermag. Wird das Getreide-Meischgut aber mit ätherischen, ölhaltigen Substanzen wie bei der Biergährung mit Hopfen gemengt, so findet keine Bildung von Fusel Statt. Man weiß, dass ätherische Oele stets hindernd auf die Gährung einwirken; Senföl und brenzliche Oele heben, in einiger Menge zugesetzt, die Wirkung der Hefe auf Zucker gänzlich auf; das Hopfenöl scheint in dieser Weise die Einwirkung der Hefe auf den aus dem Getraide gebildeten Zucker zu beschränken, die Fuselbildung zu hindern. Man erhält das Getreidebranntweinfuselöl als eine grünlich braune schmierige Masse von betäubendem, höchst unangenehmem Geruch auf dem wollenen Tuche angesammelt, durch welches man den aus dem Kühlrohre laufenden Kornspiritus zu filtriren pflegt. Rectificirt man einige Eimer Lutter bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt das meiste Fuselöl im Phlegma; wenn man dieses alsdann mit so viel Kochsalz versetzt, als es lösen kann, und darauf bei verstärktem Feuer destillirt, so geht das Fuselöl mit dem Wasser über und kann leicht davon abgenommen werden.

Bei der Weingährung sind andere leicht lösliche Säuren neben den Zucker- und Hefebestandtheilen in der Flüssigkeit vorhanden, die sich bildende Oenanthsäure wird dadurch befähigt, sich zu ätherificiren. Es entsteht Oenanthsäure-Aether, der sich in dem Weine, wie in dem aus Weintrebern gewonnenen Spirit nachweisen lässt. (*S. Fermentoleum und Entfuseln.*)

V.

Fustikholz s. Fisetholz, Bd. III. S. 137.

Fustin nennt *Preifser* ¹⁾ das krystallinische Pigment des Fisetholzes (s. d.), welches nach ihm im reinen Zustande erhalten werden soll, wenn man aus dem wässerigen Decoct zuerst die Gerbsäure durch Thierleim niederschlägt, die filtrirte schwach olivengelb gefärbte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, und den Rückstand wieder in Aether auflöst. Nachdem der größte Theil des Aethers durch Destillation entfernt ist, wird die rückständige Flüssigkeit mit Wasser versetzt, dann mit Bleioxydhydrat gefällt und die gelbe Bleiverbindung, im Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte klare Auflösung setzt beim Verdampfen (im Vacuum?) Fustin in kleinen gelblichen Krystallen ab, welche durch Waschen mit ein wenig Aether leicht zu reinigen sind.

Die Zusammensetzung des Fustins ist unbekannt. Es besitzt einen bitteren Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird im aufgelösten Zustande an der Luft rasch gelb gefärbt. — Den dabei gebildeten gelben Farbstoff nennt *Preifser* Fustein. — Von Schwefel-

¹⁾ Journal für pract. Chem. Bd. XXXII. S. 161.