

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 auf's 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. —

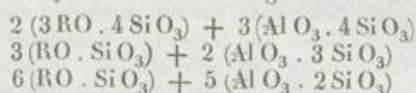
Da es für den Geognosten von Interesse ist, leichte Erkennungsmittel für die als Gemengtheile so vieler Gebirgsarten vorkommenden Feldspathe zu besitzen, so ist man schon seit längerer Zeit bemüht gewesen, solche aufzufinden, aber bisher immer noch nicht ganz mit erwünschtem Erfolge, so dass in manchen 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 krystalinische 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 (Nitransinsäure, Nitroanisylsäure, Anisalpetersäure), Formel: $C_{16}H_6O_4, NO_5 + aq$. Identisch mit der Nitrodragonessinsäure 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 kohlenaurer 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 ($\text{Cfy} \cdot \left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{ s. u.}$), 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 Williamson¹⁾, 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 violettblaue 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 $2\text{Cfy} \cdot \begin{Bmatrix} \text{K} \\ 2\text{Fe} \end{Bmatrix} + 4\text{aq.}$ und bildet sich, wenn man das Ferrocyanisenkalium ($\text{Cfy} \cdot \begin{Bmatrix} \text{K} \\ \text{Fe} \end{Bmatrix}$, 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 Ferrocyanisenkalium 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 Ferridcyanisenkalium erkennt man daran, dass eine Probe desselben beim Kochen mit Kali blofs Eisenoxyd und nicht Eisenoxydul giebt; eine bereits begonnene Zersetzung des Ferridcyanisenkaliums zeigt sich dadurch, dass die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nicht blofs Blutlaugensalz, sondern auch Ferridcyankalium 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 Ferridcyanisenkalium 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 Ferrocyanikalium 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. Ferrocyanikalium. Erwärmt man es mit einer Auflösung von Blutlaugensalz, so wird es hellblau und das Blutlaugensalz geht in Ferridcyanikalium 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 Ferrocyanisenkalium, 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 Ferridcyanisenkalium verwandelt.

Durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure wird das Ferridcyanisenkalium 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 Ferridcyanikalium. Dasselbe Verhalten zeigt auch die grüne Materie, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Ferridcyanikalium oder einer anderen Ferro- oder Ferridcyanverbindung 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 Ferridcyanverbindungen betrachtet werden können; vielleicht sind sie als die eigentlichen Cyaneisenverbindungen 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 ausgetrennten 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 abzdampfen, 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 Cfy . 3 Mn, wird aus Manganoxydsalzen als braungrauer flockiger Niederschlag gefällt.

Ferridcyanatrium, 2 Cfy . 3 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 Cfy . 3 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 Cfy . 3 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 Cfy . 3 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 Cf bezeichnet. Die Verbindungen, welche Berzelius u. A. als Eisen-Doppelcyanüre betrachten, und deren Zusammensetzung nach dieser Ansicht im Allgemeinen durch die Formel $2\text{M}\text{Cf}$

+ 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, sämmtlich 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 Ferrocyan-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 Barythydrat, 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, $\text{Cfy} \cdot 2 \text{Ca} + \text{Cfy}$.

2K oder $\text{Cfy} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Ca} \end{array} \right.$ Entsteht als weißer Niederschlag, wenn ein neutrales Kalkerde Salz 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 röthes 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, $\text{Cfy} \cdot 2\text{Fe} + \text{Cfy} \cdot 2\text{K} = \text{Cfy} \cdot \left\{ \begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{K} \end{matrix} \right. = 2\text{Fe Gy} +$

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 Ferridecyaneisenkalium $= 2\text{Cfy} \cdot \left\{ \begin{matrix} 2\text{Fe} \\ \text{K} \end{matrix} \right.$, indem dabei 2 Atomen des Doppelsalzes ($= 2\text{Cfy} +$

$\left. \begin{matrix} 2\text{Fe} \\ 2\text{K} \end{matrix} \right\}$ 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 weiss 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 Kohlenoxyd-gas 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 Stickstoffoxyd-gas 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 fällen, 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 allmählig 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 gefertigten 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 essigsaurem Baryt oder allenfalls auch Chlorbaryum, so dass der Rest des schwefelsauren Kali's in essigsaures 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 kohlensaurem 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 kohlensaurem 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 ausgeschiedenen 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 unzersezt 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 Ferrocyannatrium bildet außerdem ein Doppelsalz mit Ferrocyanammonium. 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 Manganoxydulsalz 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 Manganoxydulsalz 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 Molybdänoxyduls 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 blässerem, rothbraunen Niederschlag, der im Ueberschuss desselben mit dunkelrothbrauner Farbe löslich ist, und von Ammoniak in Ferrocyanammonium und Molybdänsäure zersetzt wird (Berzelius).

Ferrocyannatrium, Cfy. 2Na + 12aq. Bildet blassgelbe durchsichtige Krystalle, die in trockener Luft verwittern und zu einem weißen Pulver zerfallen. Löslich in 4¼ 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 Hircinsäure 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-, kreosothaltige 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 allmähig, 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 Dichte, 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 abgetrennt 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 Ricinstearinsäure 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 specifisches 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 Margarın 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 Margarın.

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 Margarin 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 Margarin- 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 Margarinsäure 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 lauwarmem Aether am besten in einem Deplacirungsapparat ausgezogen; nach dem Abdestilliren und Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges, dunkel braungrünes Oel von höchst widerlichem ranzigem 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 Margarin- 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 akrolhaltige 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. Bleichalk 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.

Joſs¹⁾ 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:

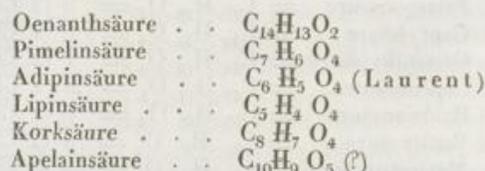
Margarinsäure	=	$C_{34}H_{34}O_4$	=	17 (2 CH) + 4 O
Aethalsäure	=	$C_{32}H_{32}O_4$	=	16 (2 CH) + 4 O
Bensäure	=	$C_{30}H_{30}O_4$	=	15 (2 CH) + 4 O
Myristinsäure	=	$C_{28}H_{28}O_4$	=	14 (2 CH) + 4 O
Cocinsäure	=	$C_{26}H_{26}O_4$	=	13 (2 CH) + 4 O
Laurostearins.	=	$C_{24}H_{24}O_4$	=	12 (2 CH) + 4 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.

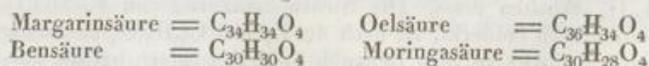
¹⁾ St. Evre, Annales de Chim. et Phys. 1847.

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 sämtlich 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:



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.



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
<hr/>			
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 Säurengemenge 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-