

concentrirten Lösungen durch Bleiessig kleisterähnlich gefällt; der Niederschlag, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt eine Lösung, aus der beim Verdunsten oder durch Zusatz von starkem Alkohol wieder reiner Scyllit sich abscheidet.

Die geringere Löslichkeit in Wasser und das abweichende Verhalten gegen Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium unterscheidet den Scyllit von Inosit. Fe.

Sebacin nennt Petersen einen durch trockene Destillation von brenzölsaurem Kalk erhaltenen Kohlenwasserstoff (s. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 425). Man kann so auch das Glycerid der Sebacin- oder Brenzölsäure nennen (s. a. a. O. S. 423).

Sebamid; Sebaminsäure. Das Amid und die Aminsäure der Sebacylsäure oder Brenzölsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 424).

Sebenbaum, syn. Sadebaum oder Sabina.

Sebin. Das Glycerid der Sebacinsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 423).

Sebipira oder Sipopira. Unter diesem Namen kommt die Rinde von *Sebipira major*, eines in Brasilien einheimischen Baumes, in den Handel; sie hat grosse Aehnlichkeit mit der Alkornokorinde und ist von Buchner ¹⁾ und von Bley ²⁾ untersucht und enthält danach Gerbstoff, etwas fettes Oel, Harz, Zucker u. s. w.

Secale cornutum. Vergl. den Art. Mutterkorn (Bd. V, S. 410). Das Mutterkorn hat nach der Trennung aus den Aehren der Gräser, in denen es entsteht, seinen Vegetationscycelus nicht vollendet, sondern wenn es auf eine geeignete Unterlage, feuchte Erde oder Moos gebracht wird, so entwickeln sich daraus neue Organismen ³⁾. Hierbei zeigt sich nun auch ein Unterschied des von verschiedenen Mutterpflanzen herstammenden Mutterkorns, insofern nämlich die neuen Gebilde vom Mutterkorn des Roggens eine abweichende Form von denen des Weizens und diese wiederum von denen der sogenannten Riedgräser (*Carices*) haben.

Winckler ⁴⁾ hat das Roggenmutterkorn untersucht und dabei von den früher bekannten abweichende Resultate erhalten. Man befreit zunächst das feingepulverte bei 56°C. getrocknete Mutterkorn durch Behandlung mit Aether von fettem Oel, welches bis zu 34 Proc. darin enthalten ist. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug mit starkem Alkohol vermischt und von dem dadurch entstehenden Niederschlage eiweissartiger Substanzen abfiltrirt. Von dem Filtrate destillirt man den Alkohol ab, und bringt die rückständige Flüssigkeit zur Trockne. Dabei scheidet sich eine geringe Menge einer braunen Substanz (Wiggers' Ergotin) ab, welche sich bei weiterer Concentration der Flüssigkeit wieder auflöst, durch Verdünnung aber, oder bei Behandlung des trocknen Rückstandes mit Wasser oder Alko-

¹⁾ Repertor. d. Pharm. Bd. XXXII, S. 170. — ²⁾ Trommsd. N. Journ. Bd. XXIII, Abth. 1, S. 62. — ³⁾ Tulasne Annal. des Scienc. naturell. [3]. Botanique. T. XX, p. 5. 1853. — ⁴⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVI, S. 129 etc.

hol wieder zum Vorschein kommt. Wird dieser Rückstand im Destillationsapparate mit Kalkhydrat erhitzt, so erhält man ein ammoniakalisches und zugleich stark nach Heringen riechendes Destillat, welches alkalisch reagirt. Winckler nennt den im Destillate neben Ammoniak erhaltenen flüchtigen Körper Secalin, er wird aber nichts anderes sein, als Propylamin, oder richtiger Trimethylamin, jene flüchtige organische Base, welche man in der Heringslake und im menschlichen Harn gefunden hat. Winckler glaubte anfangs, dass dies sogenannte Secalin im Mutterkorn an Ameisensäure gebunden sei, nachher war er der Meinung, dass das Ergotin von Wiggers die Stelle der Säure vertrete. Nachträglich ¹⁾ bemerkt er, dass die Aminverbindung des Mutterkorns sich wie Blutroth verhalte, ebenso organisirt und eisenhaltig sei. Der Grund zu dieser Angabe liegt wohl theils darin, dass man aus dem Mutterkorn durch Alkohol, der mit Schwefelsäure angesäuert worden, einen rothen eisenhaltigen Farbstoff ausziehen kann, theils darin, dass getrocknetes Ochsenblut bei der Destillation mit Aetzkalk und Wasser Trimethylamin liefern soll.

Ausser fettem Oel und den eben besprochenen Körpern fand Winckler im Mutterkorn Eiweiss, Zucker, ameisen-saure und phosphorsaure Salze.

Es ist hier zu erwähnen, dass nicht bloss das Mutterkorn und das daraus bereitete wässerig-alkoholische Extract, sondern auch manche Schwämme, namentlich der Fliegenschwamm, *Ananita muscaria*, beim Erhitzen mit Kalkhydrat oder Kalilauge den unangenehmen Geruch nach Heringslake entwickeln.

Der schon von Wiggers im Mutterkorn aufgefundenen Zucker wurde von Liebig und Pelouze ²⁾ für Mannit gehalten, neuerdings hat jedoch Mitscherlich ³⁾ gezeigt, dass dieser Zucker ein eigenthümlicher, ist und nur dann und wann neben demselben auch Mannit vorkommt. Mitscherlich nennt ihn Mycose. Man erhält ihn, wenn feingepulvertes Mutterkorn mit Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug mit basisch-essigsäurem Blei versetzt und die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach Entfernung des überschüssigen Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft wird. Hinterlässt eine Probe beim Auflösen in Wasser einen Rückstand, so löst man das Ganze nochmals in Wasser, filtrirt und dampft wieder ein. Bei längerem Stehen der concentrirten Flüssigkeit bilden sich darin Krystalle, die durch Abspülen mit Alkohol von anhängender Flüssigkeit befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden. Mitscherlich erhielt einmal aus 2 Kilogramm Mutterkorn etwa 2 Gramm Mycose, ein anderes Mal fast nichts, das dritte Mal zugleich Mannit.

Die Mycose hat die Formel $C_{12}H_{13}O_{13}$. Die Krystalle zeigen rhombische Formen. Sie schmeckt süß, schmilzt bei 100° C. ohne erheblichen Verlust zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt; bei 130° C. verliert sie 2 Aeq. Wasser, bei 210° C. giebt sie eine feste blasige Masse, die sich, etwas stärker erhitzt, unter Caramelgeruch bräunt, ohne jedoch vollständig in Caramel verwandelt zu sein. Die Mycose ist in Wasser sehr leicht,

¹⁾ Buchn. N. Repert. Bd. I, S. 220. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 285. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CVI, S. 15.

in Alkohol sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung wird durch Baryt- und Kalkwasser nicht gefällt und selbst durch mehrstündiges Kochen mit Aetznatron nicht gebräunt. Schwefelsaures Kupferoxyd wird nur sehr langsam und in geringem Grade davon reducirt. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich auf, die Lösung giebt auf Zusatz von Wasser einen klebrigen Niederschlag, der in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist, und beim Erhitzen mit schwacher Detonation zersetzt wird. Mit schwächerer Salpetersäure giebt die Mycose Oxalsäure. In rauchender Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung und Zersetzung auf, letztere tritt erst bei 100° C. mit starker Bräunung ein. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Stärkezucker verwandelt. Eine Lösung, welche in 100 C. C. 10,03 Gramm Mycose enthielt, drehte in einer 200 Millim. dicken Schicht die Polarisationsebene um $13\frac{3}{4}^{\circ}$ rechts (die gleiche Menge Rohrzucker $+ 13\frac{1}{3}^{\circ}$, und Dextrin $+ 29\frac{1}{5}^{\circ}$).

Nach Berthelot¹⁾ zeigt Trehalose (s. d. Art.) mit Mycose die grösste Aehnlichkeit in Zusammensetzung und Eigenschaften, nur ist das Rotationsvermögen derselben merkbar grösser als das von Mycose (gerade dreimal so stark als das von Rohrzucker).

Ramdohr²⁾ hat eine vergleichende Untersuchung des Mutterkorns von der Trespel, *Bromus secalinus*, vom Roggen und von der Gerste angestellt. Zunächst wurde der Wasser- und Aschengehalt bestimmt:

	<i>Bromus secal.</i>		<i>Secale cereale</i>		<i>Hordeum vulgare</i>	
	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet
1. Organ. Stoffe	89,41	96,11	89,38	96,83	83,39	94,51
2. Wasser . . .	6,97	0,0	8,10	0,0	11,76	0,0
3. Asche . . .	3,62	3,89	2,91	3,17	4,84	5,49

Die trockene Substanz enthielt an Elementarbestandtheilen im Hundert

	<i>Brom. secal.</i>	<i>Secale cer.</i>	<i>Hord. vulg.</i>
Kohlenstoff	44,75	43,21	37,08
Wasserstoff	8,75	8,29	8,30
Stickstoff	1,10	3,55	3,21
Sauerstoff	41,51	41,78	45,92
Asche	3,89	3,17	5,49

Bei auf einander folgender Behandlung der Mutterkornarten mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünntem Ammoniak bekam Ramdohr:

¹⁾ Institut. 1858, p. 361; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX. S. 31.

²⁾ Archiv d. Pharm. Bd. CXXXI, S. 129 ff.

	<i>Brom. secal.</i>		<i>Secale cer.</i>		<i>Hord. vulg.</i>	
	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet
1. In Aether lösliche Stoffe	22,4	24,34	23,36	25,42	20,8	23,5
2. In Weingeist lösliche Stoffe	4,6	4,90	14,48	15,77	8,6	9,64
3. In Wasser lösliche Stoffe	10,3	11,10	13,20	14,37	9,1	10,15
4. In Ammoniak lösliche Stoffe . . .	5,9	6,34	5,10	5,55	4,81	5,43
Rückstand . . .	47,6	51,71	35,57	38,71	44,82	50,74
Verlust . . .	1,3	1,32	0,28	0,28	0,54	0,54
Wasser . . .	6,9	0,0	8,10	0,0	11,76	0,0

Auch die Asche wurde analysirt:

	<i>Brom. secal.</i>	<i>Secale cer.</i>	<i>Hord. vulg.</i>
Kieselsäure	15,37	3,59	12,51
Eisenoxyd	1,31	0,70	3,22
Manganoxydoxydul	2,44	3,30	1,66
Magnesia	3,92	3,28	4,40
Kalk	1,61	2,00	2,18
Thonerde	1,09	0,33	0,0
Phosphorsäure	40,47	53,88	43,60
Natron	10,98	14,19	5,49
Kali	21,14	19,14	26,81
Chlornatrium	1,29	0,0	0,0
Verlust	0,0	0,0	0,0

Im Verhalten gegen Chlor, Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure zeigten die verschiedenen Mutterkornarten keine wesentlichen Unterschiede.

Um Mutterkorn im Mehl zu entdecken, behandelt Laneau¹⁾ das letztere mit einer Lösung von Kalihydrat in 100 Theilen Wasser, womit es zur weichen Paste angerührt wird. Ist Mutterkorn vorhanden, so färbt sich dieselbe dunkelviolett, auf Zusatz von Salpetersäure rosenroth und bei Neutralisation der Säure mit Kali wieder dunkel. Wittstein fand diese Probe nicht scharf genug, insofern reines Roggenmehl durch Kaliflüssigkeit hellgelb und ein bis zu $\frac{1}{25}$ bis $\frac{1}{30}$ mit Mutterkorn gemischtes nicht merklich anders gefärbt wurde. Statt dessen legt er Gewicht auf die Entwicklung des Heringsgeruchs bei Behandlung des Mehls mit Kalilauge von 1,33 specif. Gew., womit sich noch ein $\frac{1}{75}$ an Mutterkorn entdecken lasse. Wiggers hält auch dies Mittel nicht für entscheidend. Er schlägt vor, das verdächtige Mehl mit Aether zu extrahiren und die Flüssigkeit verdunsten zu lassen; ist Mutterkorn vorhanden, so bekommt man einen verhältnissmässig starken Rückstand von fettem Oel.

Wp.

¹⁾ Journ. de Pharm. d'Anvers T. XI, p. 92.

Secalin s. unter Secale, S. 731.

Sechs-Sulfazotsäure nennt Berzelius ¹⁾ die Metasulfazilinsäure Fremy's, *Acide metasulfazilique* (s. d. Bd. S. 684).

Secretionen. Secretion im eigentlichen Sinn des Wortes ist diejenige Function des lebenden Organismus, durch welche tropfbarflüssige Substanzen aus dem Blute nach freien Oberflächen austreten. Die hiebei zu mannigfachen eigenthümlichen Producten sich gestaltenden austretenden Stoffe heissen Absonderungen, Secretionsproducte, Secrete. Es gehören dazu z. B. die Hautschmiere, der Schleim, die Thränen, der Speichel, die Galle, der Harn, der Samen u. a. m. Einige Secrete werden erst in besonderen Organen, den absondernden Drüsen erzeugt. Hieher gehört z. B. die Galle, die Milch. Im Allgemeinen lässt sich behaupten, dass die Eigenthümlichkeit jedes besonderen Secretes das Resultat der Besonderheit der Absonderungsflächen und der Verhältnisse, unter welchen das Blut an ihnen vorbeiströmt, sei. Die Gesetze der Endosmose, der Diffusion, und der chemischen Affinität spielen hier sicherlich eine grosse Rolle, allein es fehlt noch viel, dass wir die Secretion auf diese Momente überall wissenschaftlich zurückzuführen im Stande wären. Namentlich sind unsere Kenntnisse über den Chemismus der Secretionen noch überaus dürftig. Das Wenige, was darüber bekannt ist, findet seine Stelle passend bei der Beschreibung der einzelnen Secrete.

Ueber den Uebergang fremder von aussen mit den Verdauungsflüssigkeiten oder durch Injection ins Blut gelangter Stoffe in die Secrete sind viele Versuche angestellt. Zu den in die Secrete übergehenden Stoffen gehört vor Allem das Wasser. Nach reichlicher Aufnahme von Wasser werden die Secrete wasserreicher, enthalten überdies aber auch absolut mehr Stoffe aufgelöst als unter normalen Verhältnissen, relativ aber weniger. Jod- und Brommetalle, so wie Quecksilber gehen in den Speichel, Blutlaugensalz Eisensalze Rhodankalium in den Magensaft, Jodkalium Ferrocyankalium Zucker Zinkoxyd nach Einigen Arsen Blei und Kupfer in die Galle, Eisensalze in den Darmsaft, Jodkalium und Zinkoxyd in das Pancreassecret, Zucker und andere Stoffe in den Schweiss über (vergl. auch hierüber die Artikel über die einzelnen Secrete).
G. B.

Sectweine, *vin sec, dry wine*, Wein aus Most, der durch Eintrocknen der Beeren am Weinstock concentrirt ist (s. unter Wein).

Sedativsalz, Homberg's Sedativsalz, *Sal sedativum Hombergi*, syn. Borsäure (2te Aufl. Bd. II. Abth. 2, S. 287).

Sedativspath s. Boracit.

Sedimente. Der Ausdruck Sediment ist eigentlich synonym mit Absatz Bodensatz oder Niederschlag überhaupt, meist wird er aber von solchen Absätzen gebraucht, die sich in Flüssigkeiten bilden, in welchen sie ursprünglich suspendirt oder auch wohl gelöst waren, ohne dass die Bildung dieses Absatzes durch ein von aussen einwirkendes Moment veranlasst ist. Sedimente sind demnach freiwillige Absätze aus vorher unklaren, oder auch wohl klaren Flüssigkeiten. Von den

¹⁾ Berzel. Jahresber. Bd. XXVI, S. 114.

mannigfaltigen Sedimenten sind die in organischen Flüssigkeiten sich bildenden von besonderem Interesse. Unter ihnen aber namentlich die Harnsedimente ¹⁾.

Zuweilen wird ein trüber Harn gelassen, der sich nach längerem Stehen in der Weise klärt, dass der trübende Körper sich allmählig zu Boden setzt und ein Sediment bildet. Zuweilen aber wird der Harn vollkommen klar gelassen, und erst beim Erkalten scheiden sich gewisse Stoffe aus und bilden das Sediment.

Die in Harnsedimenten vorkommenden Stoffe sind:

Harnsäure, harnsaure Salze von Kali, Natron, Kalk und Bittererde, oxalsaure Kalk, Erdphosphate: phosphorsaurer Kalk und Bittererde — phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, Cystin, Tyrosin, Schleim und Pflasterepithelien, Eiter, Blut, Samenfäden, Pilze und Infusorien, Faserstoffgerinnsel, *Sarcina ventriculi* Goodsir.

Der Nachweis der in Harnsedimenten auftretenden organischen Gebilde geschieht durch das Mikroskop ²⁾, der Nachweis der anderen theils ebenfalls durch die mikroskopische Untersuchung, theils aber auf chemischem Wege. Ein systematischer Gang zu ihrer qualitativen Untersuchung ist folgender:

Nachdem man die physikalischen Charaktere des Sedimentes studirt hat, giesse man den überstehenden Harn möglichst vollständig ab, und bringe ein Tröpfchen der rückständigen gut umgeschüttelten Flüssigkeit auf ein Objectgläschen zur mikroskopischen Analyse. Das Uebrige, mit Ausnahme eines kleinen Theils den man bei Seite stellt, sammle man auf einem Filter, und verwende es zu den übrigen Reactionen.

Es sind vier Fälle möglich: entweder zeigt sich das Sediment aus organisirten Gebilden, aus amorphen Massen oder aus Krystallen bestehend, oder auch finden sich diese Formen nebeneinander. Besteht das Sediment aus organisirten Gebilden, so entscheidet über die Natur derselben einfach die mikroskopische Untersuchung. Ist es dagegen amorph oder krystallisirt, so muss neben der mikroskopischen Analyse eine chemische stattfinden.

Amorphe Massen können aus organischen Molecularaggregaten, sie können aber auch aus harnsauren Salzen und phosphorsauren Erden bestehen. Krystalle im Sediment können bestehen aus Harnsäure, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und Cystin. Meist sind die Sedimente gemengt, dann findet sich neben krystallisirter freier Harnsäure häufig amorphes harnsaures Natron, zuweilen oxalsaure Kalk, neben krystallisirter phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde amorpher phosphorsaurer Kalk, dazwischen organisirte Gebilde u. s. w.

Anhaltspunkte für die Ermittlung der auf chemischem Wege nachweisbaren Bestandtheile von Harnsedimenten bieten folgende Momente dar:

a) Harnsäure, freie, findet sich nur in saurem meist stark saurem Harn von dunkler Färbung. Das Sediment selbst ist niemals farb-

¹⁾ Vergl. Gorup-Besanez, Anleitung zur zoochemischen Analyse. Nürnberg 1854, S. 294 u. fgd.; und Neubauer, Anleitung zur Analyse des Harns. Wiesbaden, 3. Aufl. 1858. S. 98 u. fgd.

²⁾ Für die Erkennung der in Harnsedimenten vorkommenden mikroskopischen Formen ist als treffliches Hülfsmittel zu empfehlen: O. Funke, Atlas der physikalischen Chemie. Leipzig, 2. Aufl.; und Robin et Verdeil, Atlas etc.

los, bisweilen wohl blass, gemeinhin aber von hochgelber, orangerother, brauner Farbe, und von sandigem nicht selten mit freiem Auge schon als krystallinisch erkennbarem Aussehen. Erkennt wird die Harnsäure durch ihre mikroskopische Krystallform, chemisch durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak, von harnsauren Salzen unterschieden durch Krystallform, Unlöslichkeit in heissem Wasser und Harn, und durch ihre vollständige Verbrennlichkeit.

b) Harnsaure Salze finden sich ebenfalls nur in saurem Harn, die Farbe des Harns und Sedimentes ist sehr wechselnd, die des letzteren grauweiss, weiss, rosaroth, braunroth, purpurroth, schwarzbraun. Oft sehen diese Sedimente Schleim, Eiter oder Blut täuschend ähnlich. Erkennt werden sie mikroskopisch durch ihre Form (amorph, oder mit Nadeln besetzte Kugeln, harnsaures Natron), chemisch durch ihre Löslichkeit in Harn oder in Wasser beim Erwärmen, durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak, und ihr Verhalten beim Erhitzen, wobei sie Asche hinterlassen, welche die Basen an Kohlensäure gebunden enthält, wenn sie, was theilweise immer der Fall ist, feuerbeständige sind. Die Gegenwart des Ammoniaks in harnsauren Sedimenten erkennt man durch gelindes Erwärmen derselben mit Kalilauge.

c) Oxalsaurer Kalk findet sich in saurem neutralem und alkalischem Harn, nicht selten auch mit harnsauren Salzen gemengt. Der oxalsauren Kalk haltende Urin besitzt in der Mehrzahl der Fälle eine schöne Bernsteinfarbe. Erkennt wird der oxalsaurer Kalk durch seine äusserst charakteristische Krystallform: zierliche glänzende farblose briefeouvertähnliche Octaëder, chemisch durch seine Unlöslichkeit in kaltem und heissem Wasser, in erwärmtem Urin, in Essigsäure und Ammoniak, durch seine Löslichkeit dagegen in Mineralsäuren. Zum Glühen erhitzt verwandelt sich der oxalsaurer Kalk ohne Schwärzung in kohlen-sauren Kalk.

d) Cystin wurde bisher noch sehr selten in Harnsedimenten beobachtet. Erkennt wird das Cystin durch Krystallform und seine chemischen Eigenschaften, wobei besonders sein hoher Schwefelgehalt ins Auge zu fassen ist.

e) Tyrosin wurde ebenfalls höchst selten in Harnsedimenten beobachtet. Die Krystallform und die chemischen Eigenschaften müssen hier Aufschluss geben, doch ist volle Sicherheit nur durch Elementaranalysen gegeben.

f) Phosphorsaure Erden, namentlich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, schlagen sich in jedem Harn nieder, wenn derselbe in Folge der Zersetzung des Harnstoff's ammoniakalisch geworden ist. Sind sie dagegen schon im frischgelassenen Harn vorhanden, so haben sie semiotische Bedeutung. Besteht ein solches Sediment nur aus Phosphaten, so ist es feuerbeständig. Schmilzt der Rückstand leicht vor dem Löthrohre, braust weder vor noch nach dem Glühen mit Säuren, ist in Salzsäure löslich, durch Ammoniak fällbar, und giebt mit Kobaltsolution ein schwarzbrannes Email, so ist neutraler phosphorsaurer Kalk zugegen. Verbreitet das Sediment beim Erhitzen den Geruch nach Ammoniak, ist der Glührückstand ohne Aufbrausen in Essigsäure löslich, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt, so ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zugegen, welche übrigens schon durch ihre charakteristische Krystall-

form mit Leichtigkeit erkannt wird. Schmilzt dagegen der Rückstand vor dem Löthrohr nicht, und verhält sich derselbe im Uebrigen wie neutraler phosphorsaurer Kalk, so ist basisch-phosphorsaurer Kalk vorhanden.

G.-B.

Seeerz, syn. Raseneisenstein.

Seekohl s. *Crambe maritima*.

Seesalz, Meersalz. Das aus dem Meerwasser durch freiwilliges Verdunsten an der Luft erhaltene mehr oder weniger unreine Kochsalz (s. b. Kochsalz, Bd. IV, S. 426). Neuerdings haben Schrötter und Pohl¹⁾ zwei Sorten Seesalz, a. aus dem Salzgarten St. Felice bei Venedig, und b. aus dem von Trapani in Sicilien untersucht; beide Sorten liessen beim Auflösen einen Rückstand, der Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia, Kalk, Phosphorsäure, Kohlensäure und Sand enthielt; in der Lösung fand sich weder Kohlensäure, Phosphorsäure noch Fluor, Brom und Jod. 100 Thle. Salz enthielten:

	a.	b.	
Chlornatrium	95,91	96,35	
Chlormagnesium	0,46	0,50	
Schwefelsaures Natron	0,40	0,51	
Schwefelsauren Kalk	0,49	0,45	
Unlöslichen Rückstand	0,16	0,07	
Wasser	2,58	2,12	Fe.

Seesalzsäure, syn. für Salzsäure s. Chlorwasserstoff.

Seeschlamm s. Schlamm.

Seetange, Fucus-Arten. Von diesen Seepflanzen, die sich in der offenen See wie am Strande oft in so grossen Massen aufhäuft zeigen, finden sich zahlreiche Species. Der Seetang findet hauptsächlich locale Anwendung theils als Brennmaterial, theils als Düngmittel; oder man benutzt die Asche, die namentlich wegen ihres Jod- und Bromgehalts zur Verwendung kommt; einige wenige Tangarten finden auch für sich Anwendung, so der Tang *Fucus crispus* (Irländisch- oder Carrageen-Moos, s. d. Art.) und der *Fucus Helminotochorton* (Wurmmoos, s. d. Art.).

Anderson²⁾ hat um den Düngewerth der Tange zu bestimmen, verschiedene derselben untersucht: er fand in 100 Thln.:

	Wasser.	Protein- körper.	Asche.	Faser.
<i>Fucus nodosus</i>	74,3	1,7	4,9	19,0
<i>Fucus vesiculosus</i>	70,5	2,0	5,4	22,0
<i>Fucus digitatus</i>	—	—	—	—
„Ende Herbst gesammelt	88,7	0,9	5,5	4,9
„Anfang Frühling gesammelt	77,3	3,3	10,4	9,0
Seetangdünger	80,4	2,8	10,3	6,4

¹⁾ Berichte d. Wiener Akademie Bd. VI, S. 224. — ²⁾ Journ. of Agr. of Highl. Agr. Soc. (New Ser.) Nr. 53, p. 349; Chem. Centralblatt 1856, S. 665.

	1. <i>Fucus nodosus.</i>	2. <i>F. vesiculosus.</i>	3. <i>F. digitatus.</i>	
			Ende Herbst gesammelt.	
			Stengel	Wedel
Kalk	9,6	8,9	7,2	7,3
Magnesia	6,6	5,8	2,7	5,9
Eisenoxyd	0,26	0,35	0,20	0,50
Kohlensäure	6,4	2,2	4,1	2,5
Phosphorsäure	1,7	2,1	2,4	2,6
Schwefelsäure	22,0	28,0	2,2	8,8
Kieselsäure	0,38	0,67	0,33	0,98
Kali	20,0	20,7	5,5	11,9
Natron	4,6	6,1	—	—
Chlornatrium	24,3	24,8	15,3	30,8
Schwefelnatrium	8,6	—	—	—
Jodkalium	0,44	0,23	1,5	2,1
Chlorkalium	—	—	58,4	26,6

Der zum Düngen bestimmte Seetang wird in Schottland auf Haufen gebracht, wobei er fault, und sich in eine breiartige Masse verwandelt, die so auf das Feld gebracht wird.

Stenhouse¹⁾ zeigte, dass in verschiedenen Fucus-Arten Mannit enthalten sei, er fand in *F. vesiculosus* 1 bis 2 Proc., in *F. saccharinus* 12 Proc., in *Halydris siliquosa* 5 bis 6 Proc.; in *Rhodomenia palmata* etwa 2 Proc., in *F. digitatus* vielleicht 4 bis 5 Proc., im Ganzen untersuchte Stenhouse neun Seetange, und fand in acht derselben Mannit; er schliesst daher, dass man es ziemlich allgemein in diesen Pflanzen finde. Witting²⁾ fand im *F. saccharinus* ausser Mannit Dextrin, grünen und braunen Farbstoff, einen harzartigen Körper, Cellulose, eine weder wie Gummi noch wie Schleim sich verhaltende Substanz. O'Shaughnessy³⁾ giebt als Bestandtheil von *F. lichenoïdes* Stärke und Pektin an.

Phipson⁴⁾ nimmt an, dass Mannit in den Seetangen sich erst nach dem Absterben der Pflanze aus dem Schleim durch Gährung erzeuge. Seetange, die er 8 Tage lang zwischen Fliesspapier an der Luft liegen liess, hatten einen Ueberzug von krystallinischem Mannit.

Stenhouse⁵⁾ hat durch Versuche gefunden, dass, wenn man *F. nodosus* und *F. vesiculosus* nach Zusatz von etwas Kalk gähren lässt, sich Essigsäure bilde, und zwar von 100 Thln. frischer Pflanze 1,1 bis 1,6 Thle. Essigsäurehydrat. Die Gährung wird bei gewöhnlicher Temperatur in 3 bis 4 Monaten, bei 30° bis 35° C. in 2 bis 3 Wochen vollendet. Werden die Fucus-Arten nach dem Trocknen mit wässriger Schwefelsäure destillirt, in ähnlicher Weise wie man aus Kleie Furfuro! darstellt, so erhält man ein diesem ähnliches Oel, das Fucusol von Stenhouse (vergl. d. Art.).

Die beim Verbrennen der Seetange zurückbleibende Asche enthält lösliche und unlösliche Salze, erstere sind hauptsächlich Kali- und Natronsalze; ausgezeichnet ist die Asche durch den Gehalt an Brom und

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 353. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 132. — ³⁾ Lond. Med. Gaz. 1837. July, p. 566. — ⁴⁾ Pharm. Journ. and Transact. April 1857, p. 530. — ⁵⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVIII, p. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 241.

4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
<i>F. digitatus.</i> Stengel. Frühjahr.	Gefaulter Seetang.	<i>F. digi- tatus.</i>	<i>F. nodosus.</i>	<i>F. serra- tus.</i>	<i>F. vesicu- losus.</i>	<i>F. saccha- rinus.</i>
4,6	18,1	10,9	11,6	14,4	8,3	16,7
10,9	6,5	6,8	9,9	10,3	6,1	10,9
0,45	2,35	0,6	0,3	0,3	0,3	0,8
15,2	13,6	8,2	3,7	8,0	1,2	24,3
1,7	4,6	2,3	1,4	3,9	1,1	1,6
7,2	6,2	12,2	24,2	18,6	24,0	18,0
1,20	3,0	1,4	1,1	0,4	1,1	—
12,1	12,8	20,6	9,1	4,0	13,0	9,5
—	—	7,6	14,3	18,6	9,5	16,2
19,3	22,1	26,2	18,3	16,6	21,4	0,7
—	—	—	—	—	—	—
1,2	1,7	0,34 ¹⁾	0,49 ²⁾	1,18 ²⁾	0,32 ²⁾	0,94
25,8	9,1	—	—	—	—	—

Jod; Malaguti, Durocher und Sarzeaud fanden in *F. serratus* und *F. ceramoides* Silber, etwa $\frac{1}{100000}$, in den Pflanzen.

Die Asche der Seetange wird an den Küsten der Normandie so wie in Schottland und Irland in grosser Menge durch Einäschern der an der Luft getrockneten Pflanzen in Gruben erhalten, in gleicher Weise wie die natürliche Soda; in Frankreich nennt man diese Asche, eine graue zusammengesinterte Masse bildend, Varec, und in Schottland Kelp. Die Asche ist sehr veränderlich in der Zusammensetzung, wohl nach Art und Alter der Pflanzen, nach Standort u. s. w. Sie enthält unlösliche Salze (hauptsächlich Kohlensäure und etwas Phosphorsäure mit Kalk, Magnesia, Eisenoxyd) und in Wasser lösliche Salze (Chlornatrium und schwefelsaures Natron mit Chlorkalium und schwefelsaurem Kali, zuweilen Natroncarbonat und geringe Mengen von Brom- und Jodmetallen). Das Verhältniss zwischen den unlöslichen und löslichen Salzen wechselte bei Versuchen von Malaguti, Durocher und Sarzeaud bei verschiedenen Fucus-Arten von 25 : 75 bis 65 : 35.

Anderson ¹⁾ hat eine Reihe von Fucus-Arten untersucht, er fand die oben angegebene Menge Asche, und darin nach Abzug von Sand und Kohle, die in der nebenstehenden Tabelle unter 1 bis 5 angeführten Resultate.

Marsson fand in 100 Thln. Asche von *Fucus vesiculosus*: 0,68 Brom und 0,03 Jod.

Golfier-Besseyre ²⁾ hat 34 Sorten von französischem Varec untersucht aus den Departements Pas-de-Calais, Seine-Intérieure, Manche, Finistère, Vendée und Var.

100 rohe Varec enthielt von 20 bis zu 76 lösliche Salze, und also von 80 bis zu 24 unlösliche Theile, letztere Kalk, Sand u. dergl. enthaltend; die löslichen Salze enthalten von 44 bis 10 Proc., ein Mal sogar nur 2 Proc. schwefelsaures Kali; der Gehalt an Chlorkalium betrug zwischen 35,6 und 0,36 Proc., bei Chlornatrium von nahe 70 bis 9 Proc., das schwefelsaure Natron fehlte häufig, zuweilen fand sich über 20 und selbst bis zu 35 Proc.; unterschwefligsaures Natron wurde meistens

¹⁾ Litteratur s. S. 787 unter ²⁾. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [5.] T. XXXIII. p. 14. — ³⁾ Jodnatrium.

nicht gefunden, zuweilen aber von 10 bis 20 Proc.; kohlen-saures Natron fand sich nur einige Male in Mengen von 12 bis 16,7 Proc., meistens nur 1 oder 2 Proc., öfterer fehlte es ganz. Das Verhältniss zwischen Natron und Kali (als Chlormetall berechnet) in den Aschen wechselte zwischen 73,7 : 26,3 bis 44,2 : 55,8. Nur bei einer sehr kochsalzreichen Asche war das Verhältniss 87,4 : 12,6. Jodkalium war in einigen Fällen nicht nachzuweisen, oder nur in Spuren vorhanden; seine Menge wechselte sonst zwischen 0,022 und 0,008 Proc.

Wir geben nachstehend die Analyse vier verschiedener Vareesorten:

	D'Andres-selles.	Granville.	Noirmou-tiers.	Ile Glénans.
Chlornatrium	47,7	50,7	42,0	29,0
Chlorkalium	4,1	5,5	10,5	20,0
Schwefelsaures Natron	18,2	—	—	30,9
Schwefelsaures Kali	29,9	41,5	23,5	18,6
Kohlensaures Natron	—	2,4	9,5	1,9
Unterschwefligsaures Natron	—	—	14,9	—
Jodkalium	Spur	—	—	0,016

Brown ¹⁾ untersuchte käuflichen Kelp von den Orkney-Inseln, er fand in 100 Thln. 6,8 Wasser, 63,4 lösliche und 29,7 unlösliche Bestandtheile:

Unlösliche Verbindungen.		Lösliche Verbindungen.	
Kohlensaurer Kalk	2,6	Schwefelsaures Kali	4,5
Phosphorsaurer Kalk	10,5	Schwefelsaures Natron	3,6
Calciumoxysulfuret	1,1	Schwefelsaurer Kalk	0,3
Kieselsaurer Kalk	3,8	Schwefelsaure Magnesia	0,9
Kohlensaure Magnesia	6,5	Schwefelsaures Natron	0,8
Sand	1,6	Unterschwefligsaures Natron	0,2
Thonerde	0,1	Schwefelnatrium	1,6
Kohlenstoff	0,92	Phosphorsaures Natron	0,5
Wasserstoff	0,14	Kohlensaures Natron	5,3
Stickstoff	1,15	Chlorkalium	26,5
Sauerstoff	0,66	Chlornatrium	19,3
		Chlorcalcium	0,2
		Jodmagnesium	0,3
		Brommagnesium	Spur

Nach Payen werden in Frankreich jährlich über 3 Millionen Kilogramm Vareeasche verarbeitet, und wird daraus gewonnen etwa:

300000 Kilogr.	schwefelsaures Kali
340000	Chlorkalium
450000	Chlornatrium
3450	Jod
250	Brom
2000000	Auslaugerückstände.

Die Kelpasche wird in Schottland besonders zur Gewinnung von Jod benutzt; als Nebenproduct wird schwefelsaures Kali gewonnen, welches in den Alaunfabriken, häufiger in den Blutlaugensalzfabriken (wo man es ähnlich wie Glaubersalz in der Sodafabrikation mit Kohle und Kalkstein glüht) und zu anderen technischen Zwecken verwendet.

¹⁾ Edinb. Phil. Journ. T. LIII, p. 250; Journ. f. prakt. Chem, Bd. XXXVIII, S. 232.

Gädechens¹⁾ erhielt von *F. digitatus* 20,4 Proc., von *F. nodosus* 16,2, von *F. serratus* 15,6 und von *F. vesiculosus* 13,3 Proc. Asche; Witting²⁾ von *F. saccharinus* 10 Proc. Asche; die Analysen sind in oben stehender Tabelle S. 739 Nr. 6 bis 10 angeführt.

Bobierre³⁾ giebt an, dass bei Kérouan, Departement Finisterre, eine Ablagerung von Seetang mit Sandschichten bedeckt, sich in eine feste, blätterige, schön schwarze Masse verwandelt habe, die 83,3 organische Substanz und 16,7 Salze enthält; 100 Thle. dieser Masse sollen 18 Proc. Stickstoff (?)⁴⁾ enthalten; bei der trockenen Destillation wurden im wässerigen Destillat nach Sättigen mit Schwefelsäure 4 Thle. schwefelsaures Ammoniak erhalten. Diese Masse wird als Dünger und auch als Brennmaterial gebraucht.

Fe.

Seewasser s. Meerwasser. (Bd. V, S. 145 und Wasser.)

Sehnen⁵⁾. Die histologische Grundlage der Sehnen bildet das nicht contractile Bindegewebe, welches man, nach Henle, auch farbloses oder tendinöses Gewebe nennen kann. Die Sehnen bestehen aus parallelen Bündeln, welche in grösseren oder kleineren Massen dicht zusammenliegen und von einander durch dünnere Lagen von schlaffem Bindegewebe geschieden werden. Zwischen den Primitivbündeln kommen die Kernfasern häufig unentwickelt in Form einzelner verlängelter Kerne, selten als Spiralfäden vor. Ihres dichten Baues wegen sind die Sehnen von grosser Festigkeit, auch faulen sie ziemlich schwer. Sie besitzen eine nur geringe Elasticität, die aber doch an dünnen Sehnen durch die wellenförmigen Biegungen der Fasern und das dadurch entstehende fein gebänderte Ansehen merklich wird. Nach Virchow bilden die geformten, durch hohle Ausläufer unter einander anastomosirenden Zellen des Bindegewebes ein grosses zusammenhängendes Höhlen- oder Röhrensystem mit einer eigenthümlichen Flüssigkeit; eine Theorie, welche von v. Wittich experimentell bestätigt wurde. Derselbe liess in Sehnen Indigchromogen durch Capillarität aufsteigen, und fand dann an den hernach getrockneten und durch verdünnte Essigsäure aufgequollenen Präparaten in den mit dem Längsdurchmesser der Sehnen parallel laufenden Bindegewebszellen überall feinkörnige blaue Niederschläge, die ein zierliches Netz darstellten.

Die chemischen Beziehungen der Sehnen sind folgende: In kochendem Wasser gebracht schrumpfen sie anfänglich etwas ein, bald aber quellen sie gallertartig auf, und lösen sich bei fortgesetztem Kochen auf, die Lösung enthält Leim, und zwar Glutin. Ob die streifige Grundsubstanz des Bindegewebes der Wirbellosen echtes Glutin liefert, ist übrigens noch nicht ausgemacht. Ein von Schlossberger angestellter Versuch mit Krebssehnen gab ein negatives Resultat. — Durch Quecksilberchlorid, Alaun, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd und Gerbsäure wird das Bindegewebe contrahirt, und verliert seine Fäulnisfähigkeit. In concentrirter Essigsäure quellen die Sehnen auf und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 132. — ²⁾ Ebendasselbst Bd. LXXIII, S. 132. — ³⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 376.

⁴⁾ Bobierre giebt den Stickstoffgehalt von gewöhnlichem Dünger zu 16 Proc., von Torf zu 5 bis 6 Proc. an; alle diese Angaben erscheinen sehr hoch.

⁵⁾ Literatur: Virchow, Würzburg. Verhandl. Bd. II, S. 316. — v. Wittich, Virchow's Archiv, Bd. IX, S. 187. — Schlossberger's vergl. Thierchem. S. 117. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 46.

werden durchsichtig, allein es findet keine Auflösung statt; denn wäscht man das Präparat mit Wasser aus oder neutralisirt die Säure mit Ammoniak, so treten die Fasern in ihrer früheren Form wieder hervor. Da durch Essigsäure die meisten anderen dem Bindegewebe eingemengten Gewebstheile nicht in gleicher Weise angegriffen werden, so treten diese nach Anwendung von Essigsäure um so deutlicher hervor, was für die mikroskopische Untersuchung derartiger Gewebe ein sehr wichtiger Umstand ist. — Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien soll das Bindegewebe noch viel leichter in Leim verwandelt werden, wie durch Kochen mit Wasser.

Scherer hat gereinigte Kalbsfusssehnen der Elementaranalyse unterworfen. Er fand Kohlenstoff 49,8 bis 50,7, Wasserstoff 7,14 bis 7,18, Stickstoff 18,3 bis 18,5, Sauerstoff 23,5 bis 24,8, sonach Zahlen, welche mit denen des Leims selbst nahe übereinstimmen. Es bedarf übrigens wohl kaum der Erwähnung, dass bei der Schwierigkeit ein Gewebe wie das Sehngewebe im chemischen Sinne rein zu erhalten, die von Scherer erhaltenen Zahlen nur einen beschränkten Werth besitzen. G.-B.

Seiden). Man versteht darunter bekanntlich das eigenthümliche Gespinnst, womit die Larven von *Phalaena Bombyx mori*, des Seidenwurms, sich vor ihrer Verpuppung umspinnen. Sie besitzen einen eigenen drüsigen Apparat, das Sericterium, der zur Aussonderung einer zähen Flüssigkeit, des Seidensafts, bestimmt ist. Bei seinem Hervortreten durch zwei feine Oeffnungen in der Nähe der Unterlippe wird er zu einem feinen Faden angezogen und erstarrt an der Luft alsbald, so den Seidenfaden bildend.

Der Seidensaft wurde von H. Ludwig einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen. Er fand Folgendes: Die frischen aus dem Körper der eben im Einspinnen begriffenen Raupe genommenen Seidenschläuche sind von der Dicke der Taubenfedern, und mit bernstein- bis goldgelbem, durchsichtigem, dickem, zähem Saft gefüllt. Kaltes Wasser wird dadurch gelb gefärbt, kochendes löst alles bis auf wenige häutige Rückstände. Die Lösung reagirt neutral, schäumt beim Erhitzen, ohne aber dabei im mindesten zu coaguliren. Sie verbrennt beinahe ohne allen Aschenrückstand. Nach 36 Stunden erstarrt die wässrige Lösung des Seidensaftes zu einer zitternden Gallerte, welche in mehr Wasser sich selbst beim Sieden nicht mehr vollständig löst. Ein Tropfen der Lösung, noch heiss mittelst eines Glasstabes herausgenommen, erstarrt während des Herunterfallens zu einem Seidenfaden, an welchem der Rest des Tropfens hängen bleibt. Zusatz eines Tropfens verdünnter Säure zu frischer wässriger Seidensaftlö-

¹⁾ Literatur: H. Ludwig, Arch. d. Pharm. [2.], Bd. LIV, S. 142 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 366. — Mulder Natur en scheikundig Arch. 1835; Pogg. Annal. Bd. XXXVII, S. 594. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. IX, S. 766. — Schlossberger's vergl. Thierchem. S. 260. — Waltenberger, Ber. d. Wien. Acad. Bd. XI, S. 451. — Robinet, Compt. rend. T. XVIII, p. 92. — Husson, Wieg. Arch. 1839, Bd. II, S. 364; Bonnafous, Froriep's N. Not. 1840, Nr. 310. — Joly, Revue et mag. de Zoologie 1852, p. 378. — Maumené Compt. rend. T. XXX, p. 447 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 691. — Pohl, Ber. d. Wien. Akad. Bd. IX, S. 386; Pharm. Centrabl. 1853, S. 381. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 21; Bd. CX, S. 244. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 12. — Vogel jun.: Buchner's neues Repert. Bd. VIII, S. 1.

sung bewirkt Abscheidung eines flockigen Gerinnsels, welches sich in überschüssiger Säure in der Kälte nicht löst. Auf Zusatz von viel Säure bleibt die Flüssigkeit klar, erstarrt aber nach einigen Stunden zu einer Gallerte. Der Seidensaft färbt sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure schmutzig violett. Durch Ferrocyankalium, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd wird er nicht gefällt. Gerbsäure bewirkt dagegen einen Niederschlag, ebenso essigsäures Bleioxyd und Kupfervitriol. Kaustisches Kali verändert die Lösung nicht. Vermischt man die alkalische Flüssigkeit mit etwas Kupferlösung, so bleibt etwas Kupferoxyd gelöst, und die Flüssigkeit nimmt eine violette Färbung an. Der mit Kali gekochte Seidensaft entwickelt auf Zusatz von Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff.

Die umfassendste Untersuchung über die Seide selbst wurde von Mulder ausgeführt. Die rohe Seide, der Faden der Cocons, besteht nach diesem Chemiker, aus sehr verschiedenen Materien, und zwar aus etwa 53 Proc. Seidenfaser oder Fibroin, 20 Proc. Seidenleim, 24 Proc. Albumin und 3 bis 4 Proc. Farbstoff, Wachs und Fett. Zur Scheidung dieser Stoffe behandelte Mulder die rohe Seide zuerst mit Aether und hierauf mit Alkohol, welche Lösungsmittel Fett und den Farbstoff auflösten. Das Ungelöste wurde mit kochender concentrirter Essigsäure behandelt, welche Albumin und Seidenleim aufnahm, während die Seidenfaser oder das Fibroin nun rein zurückblieb. Die saure Lösung wurde zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Wasser gekocht, welches den Leim löste und das Albumin ungelöst liess. Mit Ausnahme der Seidenfaser, des wesentlichen Bestandtheils der Seide, sind alle übrigen nur Bestandtheile der Flüssigkeit, worin die Seidenfaser aufgelöst war, bevor sie zur Faser erstarrte.

Die Seidenfaser, der Seidenfaserstoff oder Seidenfibrin sind, nach Mulder, identisch mit dem aus dem Badeschwamm und den Herbstfäden erhaltenen Fibroin (vergl. den Art. Fibroin und Schwämme, Schwammalgen). Der reine aus Seide oder Herbstfäden dargestellte Seidenfaserstoff hat, nach Vogel, die Formel $C_{48}H_{38}N_2O_{17}$, besitzt noch, die Gestalt dieser Fäden, ist weiss, glänzend, von geringer Dehnbarkeit, schwerer als Wasser, darin auch beim Kochen unlöslich und nicht aufquellend. Alkohol, Aether und verdünnte Säuren sind ohne Wirkung darauf. In kochender Essigsäure ist der Seidenfaserstoff unlöslich, in concentrirter Salpetersäure löst er sich unter Zersetzung auf. Es wird dabei Oxalsäure, und unter Umständen Pikrinsäure (Liebig, Welter) gebildet, aber keine Xanthoproteinsäure (Mulder). Nach Vogel bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure und nachheriger Behandlung mit Ammoniak ein Körper $C_{48}H_{38}N_6O_5$; die Producte sind aber verschiedenen nach der Länge der Einwirkung (Vogel). Concentrirte Schwefelsäure löst das Seidenfibrin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellbraunen dicken Flüssigkeit. Wasser fällt die saure Lösung nicht, wohl aber Gerbsäure. Wird die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so sinkt sie wie eine Gallerte zu Boden, löst sich aber darin beim Umrühren. Kali giebt in der mit Wasser verdünnten Lösung einen weissen flockigen Niederschlag, der im überschüssigen Kali sich wieder löst. Concentrirte Salzsäure löst das Seidenfibrin schnell, beim Erwärmen unter dunkler Färbung. Auch in Phosphorsäure ist es in der Wärme löslich. Ammoniak ist ohne Einwirkung, ebenso schwache Kalilauge, von starker kochender Lauge wird es aufgelöst, aber beim Ver-

dünnen mit Wasser oder durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Bei der Elementaranalyse des Fibroins aus Seide fand Mulder Kohlenstoff 49,1, Wasserstoff 6,5, Stickstoff 17,6, Sauerstoff 27,2.

Städeler stellte das Fibroin aus Rohseide durch Behandlung derselben mit 5procentiger kalter Natronlauge und verdünnter Salzsäure dar. Bei dem Kochen dieses Fibroins mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Städeler 5 Proc. Tyrosin, und reichliche Mengen von Leucin.

Nach Schlossberger wären die Fäden des Spinnengewebes im Sericin mit dem Fibroin der Seide identisch.

Der Seidenleim wird am leichtesten erhalten, wenn man rohe Seide mit concentrirter Essigsäure auskocht und den nach der Verdunstung der Essigsäure bleibenden Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, worauf die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet wird. Von dem gewöhnlichen Leim unterscheidet sich der Seidenleim vorzugsweise dadurch, dass er in kaltem Wasser auflöslich ist. Er stellt, nach Mulder, eine durchscheinende, gelbliche, geruch- und geschmacklose Masse dar, die sich in Wasser leicht zu einer Lösung auflöst, die beim Concentriren gallertig und schleimig wird. Sie ist sehr fäulnissfähig. Concentrirte Schwefelsäure löst den Seidenleim in der Kälte ohne Färbung auf, verdünnte soll ihn in Zucker verwandeln (wohl in Glycocoll?), Salpetersäure erzeugt daraus Oxalsäure. Seine essigsaure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünen in mehr Wasser löslichen Niederschlag, seine wässrige Lösung wird durch Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul, Zinnchlorid, Chlor und Brom gefällt. Nach älteren Versuchen wird der damals Seidengummi genannte Stoff durch Alkalien nicht verändert, durch Chlor wird seine Lösung weiss gefällt, der Niederschlag wird an der Luft roth und ist in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung fault wie Leim, soll aber nach diesen älteren Angaben durch Gallustinctur nicht gefällt werden (wenig wahrscheinlich). Der Seidenleim bildet die äussere Hülle der Rohseide, und wird beim sogenannten Degummiren der Techniker durch mehrtägiges Kochen mit Wasser entfernt. Die Elementarzusammensetzung des Seidenleims ist von der des gewöhnlichen Leims nicht verschieden. Mulder fand ihn nämlich bestehend aus Kohlenstoff 49,49, Wasserstoff 6,36, Stickstoff 19,19, Sauerstoff 20,96.

Das Albumin der Seide ist, nach Mulder, von gewöhnlichem coagulirten Albumin nicht verschieden, Städeler dagegen vermuthet, dass der von Mulder als Eiweiss bezeichnete Körper Schleimstoff sei, und diesem die Seide ihre Elasticität und Zähigkeit verdanke. Ebenso bietet das Fett keine hervorragenden Besonderheiten dar. Der Farbstoff ist in concentrirter Lösung schön roth, er wird aus dem Alkoholauszug erhalten, worin er nach dem Absetzen des Wachses aufgelöst bleibt. Man verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit einer mässig starken Auflösung von kaustischem Kali, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Chlor und schweflige Säure wird er nahezu entfärbt. Dagegen soll, nach Roard der gelbe Farbstoff der Rohseide von Kali, Ammoniak und Seifenwasser aufgelöst werden.

Wenn man Seide mit starkem Kali längere Zeit kocht, so bilden sich, nach Waltenberger, Leucin und Tyrosin. Aus welchem Be-

standtheile der Seide diese Substanzen entstehen, wäre erst zu ermitteln.

Die von gesunden, mit den Blättern des weissen Maulbeerbaums genährten Seidenraupen erhaltenen Cocons haben die Grösse und die Gestalt eines Taubeneies, sie sind bald gelb, bald weiss. Ausserhalb sind sie mit einer rauhen Faser, der Floretseide, bedeckt, unter welcher die wahre Seide liegt. Unter dieser folgt wieder eine gröbere Faser und endlich ein zäher elastischer Balg, in welchem die Larve des künftigen Schmetterlings enthalten ist. Sobald die Cocons gebildet sind, werden die Larven darin entweder durch Behandeln mit siedendem Wasser, oder durch die Einwirkung bis auf 75° bis 80° C. erwärmter Luft getödtet. Nach Robinet wäre der Seidensaft der gewöhnlichen Seidenraupe ursprünglich farblos, indem bei den gelben Cocons der Farbstoff erst im Canal des Sericteriums hinzutrete. Dagegen erzeugen die Raupen von *Saturnia cynthia*, nach Husson, wenn sie weiss sind, rothe Seide, wenn sie dagegen grün sind, weisse Cocons. Nach Bonnafous liesse sich die Farbe der Cocons durch die Fütterung verändern; so sollen Krapp und Indigo rothe und blaue Cocons erzeugen lassen. Nach Joly dagegen ist die Färbung der Cocons keine physiologische, sondern eine rein mechanische Erscheinung, und erfolgt durch die Reibung der mit den Partikelchen des Farbstoffs beladenen Raupen gegen die Seiten des Gespinnstes.

Um Seide und andere thierische Webstoffe von Baumwolle und Leinen zu unterscheiden, benutzt Maumené das Verhalten des Zinnchlorids gegen Kohlehydrate. Bei der Behandlung der Gewebe oder Gespinnste mit Zinnchlorid bei 130° bis 150° C. werden nämlich leinene oder baumwollene Fasern schwarz, während wollene und seidene sich nicht verändern. Diese Probe ist natürlich nur für hellfarbige oder weisse Gewebe anwendbar. Pohl dagegen empfiehlt zu demselben Zwecke das zu untersuchende Fabrikat einige Minuten in eine etwas verdünnte Pikrinsäurelösung einzutauchen und dann sorgfältig auszuwaschen. Die thierischen Fasern nehmen nach dieser Behandlung eine echte gelbe Farbe an, während die vegetabilischen weiss bleiben. Das sicherste Unterscheidungsmittel der Seide von Pflanzenzellstoff ist Kalilauge, oder, nach Schlossberger, eine concentrirte Lösung von Nickeloxydul-Ammoniak. Werden Seidenfäden mit ein paar Tropfen dieser Lösung unter dem Mikroskop zusammengebracht, so nimmt man alsbald eigenthümliche wurmförmige Bewegungen an denselben wahr, gleichzeitig quellen sie ansehnlich auf und werden gelb. Bald darauf erfolgt Bläserwerden der Contouren, endlich vollständige Lösung. Die Seide wird bei der Behandlung mit Nickeloxydul-Ammoniak zuerst braun-gelb, von der Farbe des Eisenoxydhydrats, sie wird schlüpfrig, gallertartig, und zuletzt erhält man eine homogene Lösung von braungelber Farbe. Werden die Seidenfäden im ersten Stadium der Einwirkung mit Wasser ausgesüsst, so hört jede weitere Veränderung auf. Auflösungen von Alkalisalzen fällen die Seidelösung nicht, ebensowenig Zucker- oder Gummilösung. Salmiaklösung verwandelt das Braun-gelb der Lösung wieder in Blauviolett. Durch Säuren wird die Lösung in Flocken gefällt. Cellulose wird selbst bei mehrtägigem Verweilen von der Nickeloxydul-Ammoniaklösung durchaus nicht verändert. Auch basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak löst die Seide, aber mit blauer Farbe auf, die Lösung wird nicht durch Salze,

Zucker und Pflanzenschleim gefällt, oder doch nur sehr unvollständig, wodurch sich Seide von Cellulose ebenfalls wesentlich unterscheidet. Die Kupferseidelösung wird durch Säuren ebenfalls nur unvollständig gefällt. G.-B.

Seidelbastbitter }
Seidelbastharz } s. Daphnin.

Seidenfaser, Seidenfaserstoff, Seidenfibrin,
Seidenfibroin s. unter Seide S. 743.

Seidenleim s. unter Seide S. 744.

Seidensäure ¹⁾. Diese Säure wollte Chaussier in der Seide nachgewiesen haben, und nannte sie *Acide bombyque*. Nach den späteren Versuchen von Mulder ist sie wahrscheinlich nichts weiter, als eine flüchtige Fettsäure. Mulder destillierte 100 Grm. Rohseide mit 50 Grm. Schwefelsäure und 5 Liter Wasser, bis $\frac{2}{3}$ übergegangen waren. Das Destillat war sauer und besass einen scharfen Geruch. Es wurde mit Barythydrat gesättigt und verdunstet, wobei wenig Barytsalz zurückblieb, welches mit Schwefelsäure dieselbe Säure concentrirter lieferte. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche Salze, durch welche die Salze von Eisen, Kupfer Quecksilber und Silber nicht (?) getrübt werden sollen. G.-B.

Seidenwurm ²⁾. Die Familie der Spinner (*Bombycida*) umfasst eine grosse Anzahl von Nachschmetterlingen; die Seidenraupe, *Bombyx mori*, ist die einzige Art, die in Europa cultivirt wird. Nach Péligot liefern die Seidenraupen im reifen Zustande etwa 8 bis 10 Proc. ihres Gewichtes an Seidensaft, und 5 bis 6 Proc. Seide; weit mehr sollen jedoch die Tussaraupen liefern, indem deren Cocons das Zehnfache von der Seide der gewöhnlichen Seidenraupe geben.

Die leeren Eier der Seidenraupe bestehen der Hauptmasse nach aus organischer Substanz, denn nach den Versuchen von Hinterberger enthalten 100 Gewichtstheile davon 98,77 organische Substanz und 1,23 Asche. Beim Verbrennen der leeren Eier verbreitet sich ein Geruch nach verbrannten Federn, und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geben sie Tyrosin und wahrscheinlich auch Leucin. 26800 Eier wiegen, nach Hinterberger's Versuchen, ein Wiener Loth = 17,5 Gramm; 100 so eben aus den Eiern gekrochene Raupen wogen 0,0568 Grm. Aus einer Reihe von genauen Beobachtungen desselben Chemikers ergiebt sich ferner, dass die Raupen bis zum Einspinnen immer an Gewicht zunehmen, und zwar um das 8000fache. Während der Häutung ist die Gewichtszunahme verschwindend klein, am bedeutendsten aber nach der dritten und vierten

¹⁾ Literatur: Chaussier, Nouv. Mém. de l'acad. de Dijon Sec. Sem. 1788, T. 70. — Crell, Annal. 1788, Bd. II, S. 516. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl., Bd. IX, S. 772.

²⁾ Literatur: Hinterberger, Ber. d. Wiener Akad. Bd. XI, S. 450. — Pharm. Centralbl. 1853, S. 876. — Péligot, Compt. rend. T. XXXIII, p. 490; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 377. — Derselbe, Compt. rend. T. XXXIV, p. 278; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 441. — Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 88. — Schlossberger's vergl. Thierchem., S. 260.

Häutung. So wie die Raupen beginnen sich einzuspinnen, ändert sich das Verhältniss; sie geben dann einige feste Excremente und eine gelbliche Flüssigkeit von sich, werden dadurch, jede Raupe um etwa 0,4 Grm., leichter, und nehmen nun bis der Cocon fertig ist, und auch später bis zum Auskriechen des Schmetterlings fortwährend an Gewicht ab. Auch die Cocons werden bis zur Zeit, wo der Schmetterling auskriecht, ungefähr um die Hälfte leichter.

Nach Péligré sind die Excremente der Seidenraupe, wenn sie bereits die ersten Fäden gesponnen haben, grün oder weiss und reich an Harnsäure, etwas später sondern sie eine farblose alkalische Flüssigkeit ab, die nicht, wie man bis dahin glaubte, ammoniakalisch ist, sondern 1,5 Proc. kohlen-saures Kali enthält (Lassaigne, Péligré).

Nach Lassaigne enthält die Haut der Seidenwürmer Chitin, welches bei Behandlung mit Kalilauge zurückbleibt; nach Péligré enthält sie neben einer Proteïnsubstanz Cellulose.

Die Spinnflüssigkeit wird von den Spinnern nur selten (z. B. den Phryganeen) während der ganzen Larvenperiode nach aussen ab-geschieden, und dient in diesem Falle zum Auskleiden von Erdhöhlen, zum Aufbau von Gehäusen mit Hilfe von fremden Körpern u. s. w. Gewöhnlich wird nur zur Zeit vor der Puppenperiode gesponnen, und man trifft dann auch die Spinn-drüsen besonders entwickelt.

Für die entsprechenden Mengen verzehrter Maulbeerbaumblätter, damit aufgezogener Seidenraupen, unverzehrt zurückgelassener Blätter und der Entleerungen der Würmer fand Péligré folgende Zahlen:

	1849	1850	1851
Blätter (getrocknet)	292	271	266 Grm.
Seidenwürmer (desgl.)	26	23	21 „
Zurückgelassene Blätter (trockene)	134	134	124 „
Entleerungen (desgl.)	119	98	103 „

Die Seidenraupen enthalten, nach Péligré, durchschnittlich 14 Proc. getrocknete Substanz, die frischen Blätter 17 bis 32 Proc.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen hat Péligré die anorganischen Stoffe in Betracht gezogen, die bei der Entwicklung dieser Thiere in Wechselwirkung treten. Bei einem Versuche Seidenraupen aufzuziehen, verfütterte er 1052,2 Grm. Maulbeerblätter, entsprechend 265 Grm. trockener Substanz mit 30,7 Grm. Asche. Bei Beendigung des Versuchs waren vorhanden: 136 Grm. Blätter-rückstände mit 15,7 Grm. Asche, 98 Grm. Entleerungen der Würmer mit 13,5 Grm. Asche, 143,62 Grm. Würmer (entsprechend 20,6 Grm. trockener Substanz) mit 1,9 Grm. Asche. Die Zusammensetzung der Asche in 100 Thln. war folgende:

	Blätter und Rückstände	Entleerungen	Würmer
Kieselerde	17,6	20,0	3,9
Kohlensäure	18,6	18,0	10,5
Phosphorsäure	10,3	7,6	29,0
Schwefelsäure	1,6	Spur	1,9
Chlor	0,8	1,2	1,1
Eisenoxyd	0,6	0,7	Spur
Kalk	26,2	29,5	8,3
Magnesia	5,8	6,0	9,5
Kali	18,5	17,0	36,0

Die jungen Blätter des Maulbeerbaums lassen getrocknet 12,5, die ganz entwickelten 10,8 Proc. kohlenfreie Asche. Der Aschengehalt in den Entleerungen der Würmer (13,2 bis 15,1 Proc. der trockenen Substanz und selbst noch mehr) ist um so grösser, je älter diese letzteren sind. Die Asche der Larven nach der Häutung oder dem Fasten derselben beträgt 9 bis 11 Proc. der trockenen Substanz, und um so weniger, je mehr sich die Würmer ihrer Reife genähert haben. Die Würmer, welche zu spinnen angefangen haben, hinterlassen nur 4 Proc. Asche, die reich an phosphorsaurer Magnesia ist, aber weniger Kali enthält, als die Asche der noch nicht reifen Würmer. Die getrockneten Puppen hinterlassen 7 bis 8 Proc. Asche; die Schmetterlinge, welche bei dem Verlassen der Cocons salzhaltige Flüssigkeiten entleeren, enthalten weniger, die männlichen 3,3, die weiblichen 4,3 Proc. Asche. Die getrocknete Seide dagegen giebt nur 1,2 Proc. Asche. Die Eier der Seidenwürmer geben, nach Péligot, 35,6 Proc. getrocknete Substanz, und diese giebt 3,6 Proc. Asche. In dieser Asche fand Péligot 53,8 Proc. Phosphorsäure, 29,5 Proc. Kali, 10,3 Proc. Magnesia und 6,4 Proc. Kalk. Péligot glaubt, dass die Blätter des Maulbeerbaums wegen des ungemein grossen Gehalts an Phosphorsäure und Kali von den Seidenwürmern als einzige Nahrung gewählt werden.

G.-B.

Seidlitzer-Salz, syn. für schwefelsaure Magnesia.

Seidlitz-Pulver, *Seidlitz-Powder*, ein seit längerer Zeit schon in England und in Nord-Amerika gebräuchliches Brausepulver, welches neben Natronbicarbonat zuweilen schwefelsaures Natron oder schwefelsaure Magnesia, meistens Seignettesalz enthält; es ist zweckmässig, die Weinsäure, wie es auch bei gewöhnlichem Brausepulver gebräuchlich ist, nicht gleich dem Carbonat zuzumengen, sondern abgesehen zu dispensiren, um das Salzgemenge und die Säure jedes für sich zu lösen, und dann erst zu mengen. Als Beispiel der Zusammensetzung mag folgende Vorschrift dienen:

Seignettesalz 3 Drachmen,
Doppelt-kohlensaures Natron 2 Scrupel,
Weinsteinsäure 35 Gran.

Fe.

Seidschützer Bitterwasser s. Bitterwasser.

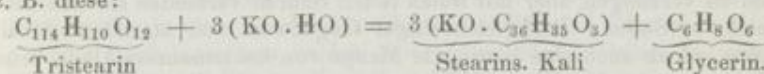
Seidschützer Salz s. schwefelsaure Magnesia.

Seife, *Savon*, *Soap*. Im gewöhnlichen Leben versteht man unter Seife die Verbindung von Kali oder Natron mit fetten Säuren; der wissenschaftliche Sprachgebrauch aber bezeichnet damit die Verbindungen aller basischen Oxyde mit den fetten Säuren. Nur die Alkalisalze derselben lösen sich in Wasser und Alkohol, alle übrigen Salze dieser Säuren sind in Wasser, und meistens auch in Alkohol unlöslich; einige sind in Terpentinöl und in fetten Oelen löslich. Viele sind schmelzbar.

Unsere gewöhnlichen Seifen enthalten fette Säuren gebunden an Kali oder Natron. Schon in dem alten Testamente wird die Seife von Jesaias erwähnt; Plinius lehrt, dass die beste Seife aus Ziegentalg und Holz-

asche bereitet werde, und dass bei den Deutschen eine weiche und eine feste Seife im Gebrauch sei; Galen spricht von der Seife der Gallier.

In früherer Zeit glaubte man, dass die fetten Körper, ohne Veränderung zu erleiden, sich mit den Alkalien verbänden und dadurch die Eigenschaft, im Wasser sich zu lösen, erlangten. Man hatte zwar beobachtet, dass das Fett, welches man aus einer Seife durch Säuren ausgeschieden hatte, sich leichter in Alkohol löste, als dasselbe Fett, bevor es der Verseifung unterworfen worden war; auch hatte Scheele bereits bei der Bereitung von Bleipflaster die Abscheidung von Oelsüss, Glycerin, nachgewiesen; aber erst Chevreul¹⁾ verdankt man die genaue Erkenntniss des Vorganges, den man als Seifenbildung zu bezeichnen pflegt. Er erkannte, dass bei der Einwirkung von kaustischem fixen Alkali oder Bleioxyd auf die neutralen Fette, diese sich in fette Säuren und Glycerin zerlegen, von denen die ersteren sich mit dem basischen Oxyd verbinden, aus welcher Verbindung stärkere Säuren sie wieder abscheiden; das Gewicht der aus der Seife abgeschiedenen freien fetten Säuren nebst dem des gewonnenen Glycerins fand er grösser als das Gewicht der ursprünglich angewandten Menge neutralen Fettes, und wies nach, dass dies daher rühre, dass sowohl das Glycerin wie die fetten Säuren sich bei ihrer Trennung mit den Elementen des Wassers vereinigen. Die Zersetzung bei reinem Stearin ist z. B. diese:



Diese Untersuchung der fetten Körper und ihrer Zersetzungsproducte, die zu den schönsten Leistungen in chemischen Untersuchungen gezählt werden müssen, und die noch heute fast in jeder Hinsicht vollkommen richtig dastehen, obwohl dieselben durch manche Untersuchung anderer Chemiker erweitert und vervollständigt worden sind, haben die rationelle Betreibung dieses Gewerbes bedingt. Man ist nicht mehr auf die Anwendung der immer seltener werdenden Potasche, der unreinen Soda aus Seepflanzen angewiesen, die Stelle des Talges ist von billigen in enormen Massen aus südlichen Gegenden zu uns gelangenden festen Pflanzenfetten, dem Palmöl, Cocosnussöl und ähnlichen zum grossen Theile ausgefüllt worden, die Hilfsmittel der grossen Fabriken machen den kleinen Betrieb fast unmöglich, und das Seifekochen der Hausfrauen in seiner Unvollkommenheit kann nur als der Rest einer alten Liebhaberei betrachtet werden.

Seifenbildungsprocess nennt man nun diese Zerlegung der neutralen Fette in Glycerin und fette Säuren. Diese Zerlegung findet statt bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung basischer Oxyde, wobei die letzteren sich mit den Fettsäuren zu Seifen verbinden. Die neutralen Fette betrachtet man als bestehend aus verschiedenen zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen zum Theil festen fetten Säuren und aus Glyceryloxyd oder Lipyloxyd. Durch die Einwirkung starker Basen, welche sich mit den Säuren verbinden, wird das Glyceryloxyd abgeschieden und vereinigt sich in diesem Momente mit Wasser zu Glyceryloxydhydrat, als Glycerin bezeichnet. Diese Zerlegung der neutralen Fette findet sofort statt, wenn eine Lösung von kaustischem Alkali

¹⁾ Recherches chimiques sur les corps gras. Paris 1823.

in Alkohol mit dem Fette erwärmt, erst allmählig bei längerem Erhitzen wenn wässrige Lösung angewandt wird. Dünne Kalkmilch bewirkt die Seifenbildung, obwohl die entstehende Kalkseife unlöslich ist, ziemlich leicht, wie es scheint weil dieselbe sich besser mit dem flüssigen Fette mengt als die alkalischen Laugen. Baryt- und Strontianlösungen stehen den genannten Basen in ihrer Einwirkung auf die Fette nicht viel nach. Auch Bleioxyd bewirkt bei Gegenwart von Wasser ziemlich rasch die Zerlegung der neutralen Fette wenn die Temperatur über 200°C . gesteigert, allmählig auch wenn die Operation auf dem Wasserbade vorgenommen wird. Wismuth- und Zinkoxyd verhalten sich dem Bleioxyd ähnlich, jedoch bildet sich ihre Verbindung mit den fetten Säuren auf diesem Wege weit langsamer als die des Bleioxydes. Alle anderen Salze der fetten Säuren diejenigen, welche Magnesia, Thonerde oder ein schweres Metalloxyd zur Basis haben, können nur dargestellt werden, indem man Lösungen von Alkalisalzen der fetten Säuren durch auflösbare Metalloxydsalze fällt. Einige organische Basen, wie z. B. das Teträthylammoniumoxydhydrat u. a. wirken wie Aetzkalklösung, was auffällig erscheint, da Ammoniak mit Oel oder Fett zwar emulsionartig sich mischt, aber keine eigentliche Seife bildet. Die kohlen-sauren Alkalien vermögen nicht aus neutralen Fetten das Glycerioxyd abzuscheiden und sich mit den fetten Säuren zu vereinigen, aber mit freien fetten Säuren verbinden sie sich sehr leicht zu Seifen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von ätzendem Alkali kann jedoch auch eine bestimmte Menge von kohlen-saurem Alkali beim Verseifen günstig wirken, auch wenn nur neutrales Fett zur Verseifung benutzt wird; bei der Verseifung im Grossen wird sogar darauf gehalten, dass die Laugen nicht nur ätzendes, sondern auch kohlen-saures Alkali enthalten (Näheres s. unten), weil dadurch gleich Anfangs eine bessere Mischung der wässrigen Flüssigkeit mit dem flüssigen Fett erreicht wird, indem die kohlen-sauren Alkalien emulsionartige Gemische bilden.

Berthelot hat gezeigt, dass Wasserdampf bei 220°C . die neutralen Fette, wenn auch nur sehr langsam, in Glycerin und fette Säuren zerlegt; der Process geht, wie Wilson¹⁾ bewiesen, bei 293°C . rasch und vollständig vor sich, so dass Price darauf ein technisch benutztes Verfahren zur Darstellung von fetten Säuren und Glycerin gründen konnte.

Pelouze²⁾ hat gefunden, dass eine solche Zerlegung durch Wasserdampf schon bei 160° bis 165°C . stattfindet, ausser wenn eine geringe Menge Kalkhydrat mitwirkt, dass sonach de Milly's Beobachtung und sein darauf begründetes im Grossen bewährtes Verfahren richtig ist, wonach schon etwa $\frac{1}{2}$ derjenigen Menge von Kalkhydrat zur Zerlegung einer Masse von neutralem Fett genügt, welche zur Sättigung der freiwerdenden Säuren erforderlich ist, wenn man das Fett mit dem Kalkhydrat in einem geschlossenen Kessel, während etwa drei Stunden einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären, höchstens einer Temperatur von 165°C . aussetzt. J. Bouis³⁾ hat nachgewiesen, dass bei dieser jetzt in vielen Fabriken eingeführten Methode der Verseifung mit nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{6}$ der früher angewandten

¹⁾ Phil. Mag. 1855, S. 235; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 527; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 62 — ²⁾ Compt. rend. T. XLI, p. 973; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 530; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 422. — ³⁾ Compt. rend. T. XLV, p. 35; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 357.

Menge von Kalk stets das neutrale Fett nur in neutrales Kalksalz, freie fette Säure und Glycerin zerfalle, aber z. B. nicht Mono- oder Distearin entstehe. Bei der hierbei angewandten geringen Menge Kalk und der zum Abscheiden dieser Base nöthigen entsprechend geringen Menge Schwefelsäure, ist es wohl möglich, dass künftig viele Seife nicht mehr durch directe Behandlung der neutralen Fette mit kaustischen Alkalien, sondern der zuerst in der angegebenen Weise daraus gewonnenen fetten Säuren mit kohlen saurem Natron zu billigen Preisen erzeugt werden. Pelouze hat dann gezeigt, dass neutrales Fett, wenn es mit neutraler Kalkseife zu etwa gleichem Gewicht vermischt und der bezeichneten Temperatur ausgesetzt wird, ebenfalls vollständig in Glycerin und fette Säuren zerlegt wird. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Kali- und Natronseife und die Hydrate der Alkalien selbst ebenso wirken, und versteht sich dann von selbst, wie die frei gewordenen fetten Säuren sich nur mit dem etwa vorhandenen kohlen sauren Alkali zu verbinden vermögen.

Dass man nicht längst geschlossene Kessel und Dampfkochung bei der Seifenbereitung anwendet, liegt wohl eben nur in der Schwierigkeit, den Fortgang des Processes alsdann zu beobachten und durch allmähliges Zusetzen der Lauge, trotz der nicht vorher zu bestimmenden Menge, das richtige Verhältniss nicht zu überschreiten, dann das Ansalzen zu bewirken u. s. f. Atkinson¹⁾ versucht in offenen Kesseln durch viele eintretende Dampfstrahlen, und Cambell Morphit²⁾ durch einen aus hohlen Röhren gebildeten Quirl, in welche Dampf geleitet wird, das Kochen auf freiem Feuer zu ersetzen, jedoch wohl ohne genügenden Erfolg bei reiner Talgseife. Mouveau³⁾, ebenso Dunn, wendet einen geschlossenen Kessel an, der mit einem Rührapparat versehen und mit einem Mantel umgeben ist, in den man gespannten Dampf leitet, und in dem man eine Temperatur von 150 bis 160° C. erzeugen kann. Das Sicherheitsrohr des Kessels wird erst geschlossen, wenn die Luft durch den Dampf verdrängt ist, und die allmählig zuzusetzende Lauge wird durch eine Pumpe hineingedrückt. Tilghman⁴⁾ giebt an, dass man mit kohlen sauren Alkalien die Verseifung leicht bewirke, wenn man ein Gemisch von neutralem Fett und kohlen saurem Alkali, letzteres in so viel Wasser gelöst, als in der Seife verbleiben soll, mit Hilfe einer Pumpe durch ein langes gewundenes schmiedeeisernes Rohr von 1 Zoll äusserem und $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser treibt, welches auf mindestens 195° C., besser auf 300° C. erhitzt ist. Die fertige Seife kann sofort in die geeigneten Formen abgelassen werden, wenn die Materialien genügend rein waren, oder man löst die Seife in Wasser und salzt sie aus, um Glycerin und andere Unreinigkeiten zu entfernen.

Nach den Versuchen von Pelouze sollte man meinen, das Aller- vortheilhafteste würde sein, ein bestimmtes kleines Quantum fertiger Seife oder auch Natron- oder Kalihydrat, mit dem zu verseifenden Fette gemengt, in einem verschlossenen Kessel bei 165° C. oder bei 5 bis 6 Atmosphären Druck zu behandeln. Da hierbei alles neutrale Fett zersetzt wird, könnte man dann mit kohlen saurem Natron leicht die Fettsäuren sättigen, und die Seifenbildung vollenden, indem

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 179. — ²⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 176. — ³⁾ Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. 1855, S. 89. — ⁴⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 123 u. ff.

man nur kurze Zeit und kaum zum Kochen erwärmte. Man könnte sehr geringhaltiges Sodalz anwenden und bedürfte dann nur sehr wenig Kochsalz zum Aussalzen der ausserordentlich schnell, vollständig und ohne Ueberschuss von Alkali gesottenen Seife. Da nur die Zerlegung des Fettes unter hohem Druck stattfände, diese Operation selbst nur einige Stunden in Anspruch nimmt, alle übrigen Arbeiten aber in offenen sehr billigen Gefässen mit wenig Feuer ausgeführt werden könnten, so würde ein verhältnissmässig kleiner Zersetzungsapparat für eine grosse Fabrikation genügen können, da er sehr oft aufs Neue beschickt werden kann. Ein Dampfkessel für hohen Druck, vielleicht nach Art der Henschel'schen Kessel construirt, vermöchte mehrere Gefässe, in denen das Fett mit wenig kaustischem Alkali zerlegt wird, der Reihe nach den nöthigen Dampf von der erforderlichen Spannung mitzuthelen. Kaustische Soda kommt im festen Zustande als ein billiger Handelsartikel vor, und was man dafür mehr bezahlt als für das Aequivalent von kohlenurem Natron, wird aufgewogen dadurch, dass man nur einen geringen Theil der gesammten Menge des Natrons welches zur Seifenbildung erforderlich ist als kaustisches, den Rest aber als niedriggrädiges Sodalz verwendet, welches wegen seines starken Kochsalzgehaltes die Anwendung von viel weniger Kochsalz erforderlich macht, als sonst zum Aussalzen der Seife nöthig ist.

Zur Leichtigkeit der Verseifung vieler Fette trägt es überdies häufig wesentlich bei, dass viele für neutral gehaltene Fette bereits theilweise in freie Säuren und Glycerin zerfallen sind. Pelouze hat bei der Untersuchung von Palmöl gefunden, dass, wenn dasselbe alt geworden, oft $\frac{4}{5}$ der ganzen Masse aus freien fetten Säuren bestehen. Er hat ferner gezeigt¹⁾, dass die Pflanzensamen zwar im unverletzten Zustande auch nach der Aufbewahrung in der Regel nur neutrales Fett enthalten, dass, wenn man dieselben aber stösst, aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen derselben sich Fermente bilden, die das Zerfallen der neutralen Fette in Glycerin und freie fette Säuren veranlassen, gleichgültig ob die Luft ferner darauf wirken kann, oder ob sie durch Einschluss des gequetschten Samens in Glasgefässe abgehalten werde. Er bemerkt hierbei, dass das Vorhandensein von freien fetten Säuren die Löslichkeit der neutralen Fette in Alkohol sehr vermehre, und ferner, dass, wenn man die gequetschten Samen mit Wasser anrühre und in Fäulniss übergehen lasse, weniger freie Säure aus dem neutralen Oel gebildet werde, weil, wie es scheine, die die Zersetzung einleitende stickstoffhaltige Substanz hierbei zerstört werde. Bernard²⁾ hat aufmerksam gemacht, dass der pankreatische Saft dieselbe Wirkung auf die neutralen Fette hervorbringe, was Berthelot³⁾ bestätigt mit dem Zusatz, dass Speichel wirkungslos sei.

Pelouze⁴⁾ hat endlich gezeigt, dass zur Seifenbildung die Gegenwart von Wasser nicht unbedingt erforderlich sei, dass man bei Erhitzung von 10 bis 15 Proc. wasserfreiem Aetzkalk mit Talg bis zu 250° C. sehr schnell ein vollständiges Zerfallen des neutralen Fettes bewirkt.

¹⁾ Compt. rend. T. XL, p. 605; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 319; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 528; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 62. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 474; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 525. — ³⁾ Journ. de pharm. [3.] T. XXVII, p. 29; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1855, S. 733. — ⁴⁾ Compt. rend. T. XLII, p. 1081; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 489; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 134.

Neben den fetten Säuren entsteht eine geringe Menge des Kalksalzes einer nicht näher untersuchten in Wasser löslichen Säure, dann Aceton, Geruch nach verbranntem Zucker und etwas unzersetztes Glycerin. Wasserfreier Baryt, Strontian und Bleioxyd, letzteres bei sehr allmählicher Steigerung der Temperatur, verhalten sich ebenso. Aber der Process verläuft weit leichter und rascher, wenn man auf 100 Theile Talg 10 bis 12 Theile zu Staub gelöschtes Kalkhydrat anwendet, wo dann nur bis zu 210° bis 225° C. erhitzt zu werden braucht. Es bildet sich eine amorphe halbdurchsichtige fast farblose Kalkseife mit Glycerin gemischt, das man mit Wasser leicht ausziehen kann. Bei Anwendung von 15 Proc. Kalkhydrat vollendet man bei 220° C. die Zerlegung in weniger als einer Stunde, bei 250° C. in einigen Minuten, und gewinnt eine weisse leicht pulverisirbare Kalkseife.

Bei Anwendung von weniger wasserfreiem Aetzkalk läuft man sehr Gefahr, wenn man die Temperatur des Gemisches bis zu 250° C. steigert, auch wenn man sofort das Feuer entfernt, eine sehr stürmische Wirkung eintreten zu sehen, wobei die Masse aufschwillt, dicke Dämpfe ausstösst, die Temperatur rasch sich von selbst erhöht und die Zersetzung den Charakter der gewöhnlichen Zerstörung durch Feuer annimmt. Es verbleibt dann nur eine schwarze verkohlte Masse.

Aehnlich, wie die neutralen Fette unter dem Einflusse der Alkalihydrate in fette Säuren, die sich mit dem Alkali verbinden und in Glycerin zerfallen, werden sie auch durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt (s. Bd. III, S. 96). Die Schwefelsäure verbindet sich zuerst mit dem unzersetzten Stearin und Olein, welche das neutrale Fett bilden, durch Einfluss von kaltem Wasser scheidet sich Glycerinschwefelsäure ab (Bd. III, S. 637 u. S. 951 ff. und Bd. V, S. 124 u. S. 671) und Doppelsäuren der fetten Säuren mit Schwefelsäure werden gebildet, die jedoch wenig Bestand haben, mit der Zeit in der Kälte, sofort in der Wärme sich in freie Schwefelsäure und Fettsäuren zerlegen, welche zu den Bestandtheilen der entsprechenden fetten Säuren noch die Elemente des Wassers in ihre Constitution aufgenommen haben (s. Hydroleinsäure Bd. III, S. 951). Näheres über diese sogenannte saure Verseifung oder Saponification durch Säuren ist bei der Stearinsäurefabrikation nachzusehen.

Die Verbindungen des Kalis mit den fetten Säuren sind weich, und haben sämmtlich die Eigenschaft, Wasser mit grosser Begierde festzuhalten; trocknet man sie künstlich aus, so ziehen sie rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und werden wieder weich und schmierig, die ölsauren Kalisalze mehr als die stearinsauren. Aber die Natronseifen trocknen an trockener Luft leicht, so dass sie gepulvert werden können, und ziehen an feuchter nur sehr wenig Wasser an.

100 Thle. trockenes ölsaures Kali ziehen aus der Luft 162 Thle. Wasser an
 100 „ „ palmitinalgs. Kali „ „ „ „ 55 „ „ „
 100 „ „ stearins. Natron nur „ „ „ „ 7 „ „ „

Man nennt daher der Consistenz nach die Kaliseifen Schmierseifen und verwendet dazu hauptsächlich Potasche, in neuerer Zeit der Wohlfeilheit halber mit einem Zusatz von etwas Soda¹⁾. Die gewöhnlichen festen Seifen sind „Natronseifen“, sie sind in Wasser weit weniger löslich als die Kaliseifen. Stearinsaures Kali zergeht mit

¹⁾ Gentele, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 369.

10 Thln. Wasser zu einem dicken Schleim, stearinsaures Natron quillt damit nur auf und löst sich erst beim Sieden in 20 Thln. Wasser. 1 Thl. ölsaures Kali löst sich in 4 Thln. Wasser und bildet schon mit 12 Thln. einen zähen Schleim; 1 Thl. ölsaures Natron löst sich erst in 10 Thln. Wasser. Je reicher ein Fett an schwerer schmelzbarer Säure, desto festere und schwerer lösliche Natronseife lässt sich damit herstellen; deshalb ist gute Talgseife auch von allen Seifen diejenige, welche am ökonomischsten zum Waschen benutzt wird. |

Die Kaliseifen, mit Lösungen von Natronsalzen, z. B. Kochsalz- oder Glaubersalzlösung erwärmt, zersetzen sich mit denselben, geben Natronseifen und Chlorkalium oder schwefelsaures Kali. Lange Zeit ist dieser Weg der einzige zur Herstellung fester Seifen gewesen; man verseifte das Fett mit kaustischer Kalilauge und setzte dann Kochsalz zu, um die Basen auszutauschen. Noch heute wird viel und gute Seife auf diese Weise gesotten, die Seife behält, weil der Austausch nicht ganz vollständig zu sein pflegt, also etwas Kaliseife eingemengt bleibt, etwas Weiche und Löslichkeit, selbst nach starkem Austrocknen, und fühlt sich geschmeidig an.

Das Kochsalz spielt noch eine zweite wichtige Rolle bei der Seifenbereitung. Die in Alkohol und heissem Wasser löslichen Seifen mit alkalischer Basis erstarren, wenn die Lösungen eine gewisse Concentration besitzen, beim Erkalten zu festen Gallerten, zu Seifenleim. Die verdünnten wässerigen Lösungen der neutralen Verbindungen der fetten Säuren mit Alkali zerfallen in saure Salze, welche sich unlöslich abscheiden, und in freies Alkali. Nach Chevreul's Untersuchung beim stearinsauren Kali findet dies ganz genau statt, wenn 1 Thl. des Salzes ($\text{KO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_2$) in 5000 Thln. kaltem Wasser zergeht. Es scheidet sich saures stearinsaures Kali ($\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_2$) in perlmutterglänzenden Krystallen ab, und Kalihydrat ($\text{KO} \cdot \text{HO}$) bleibt in dem Wasser gelöst; bei Anwesenheit von weniger Wasser scheidet sich ein Gemisch von neutralem und saurem stearinsauren Kali ab, und $\frac{1}{4}$ des Kalis bleibt gelöst. Ganz ähnlich verhalten sich alle Verbindungen der verschiedenen fetten Säuren mit Kali und Natron, welche gemischt die gewöhnlichen Seifen bilden. Wenn aber in dem Wasser andere Alkalisalze in einiger Menge gelöst sind, welche die Seifen nicht zu zersetzen vermögen, z. B. Kochsalz, so verliert das Wasser bei einiger Concentration der Salzlösung seine Auflösungs-fähigkeit für die Seifen. Ist Kochsalzlösung concentrirt, so kann man geschnittene Seife darauf liegen lassen, ohne dass sie davon nur benetzt wird. Erhitzt man beide zusammen, so erweicht zwar die Seife durch die Wärme, zieht sich aber, wenn man sie mit der Kochsalzlösung rührt, zu Flocken zusammen, die nach dem Erkalten zu fester Seife erstarren und kein Wasser aufgenommen haben. Wendet man verdünntere Salzlösung an, so theilen sich Seife und Salz in das Wasser, beide Lösungen bleiben aber von einander getrennt und unvermischt, indem die Seifenlösung obenaufschwimmt. Nur wenn der Kochsalzgehalt etwa $\frac{1}{1300}$ des Wassers oder weniger beträgt, verhindert er nicht mehr die Löslichkeit der Seife; verdampft man aber eine Lösung von Seife in ganz verdünnter Kochsalzlösung, so sieht man dieselbe alsbald zäher werden, der Seifenleim zieht sich nicht mehr lang, und man bemerkt ein Austreten der Salzlösung in kleinen Tröpfchen, wenn man eine Probe aus der siedenden Masse nimmt. Bei weiterer Verdampfung beginnt sich Salzlösung am Boden des Kessels zu sammeln, die Seifen-

lösung wird dicker und trüber und kocht mit kleinen Blasen; dies nennen die Seifensieder das *Zachsieden*. Je mehr Wasser verdampft, desto mehr Lauge sammelt sich am Boden, die Seife wird sehr dick, zeigt Neigung, selbst bei dieser hohen Temperatur fest zu werden, es bilden sich tiefe Furchen in der übrigens glatten und von kleinblasigem Schaum frei werdenden Oberfläche, es zeigen sich grosse glänzende Blasen, die Platten bilden sich. Die unten angesammelte unmittelbar vom Feuer getroffene Salzlange siedet, der Dampf entweicht nur schwer durch die zähe obenaufschwimmende Seifenmasse, daher zeitweises Durchbrechen und Aufbrodeln der Salzlange, was ein eigenthümliches Geräusch verursacht, das *Pfeifen*. Aber gerade dies gewaltsame Mischen der Lauge mit der zähen Seifenmasse befördert die Entwässerung der Seife; aller Schaum verschwindet, es bilden sich Körner von Seife, die durch Lauge von einander getrennt gehalten werden, die Kernbildung beginnt, die Lauge stösst zeitweise auf und giesst sich über den Kern, das *Aufschmeissen* oder *Aufpoltern* findet statt. Hat man das Sieden so lange fortgesetzt, bis alle Seife sich aus der starken Kochsalzlösung körnig ausscheidet, so kann man sie zwar nicht formen, aber man kann die „*Unterlauge*“, welche dunkel gefärbt ist und die fremden der Seife beigemengten Substanzen, Glycerin, fremde Salze u. s. w., enthält, sehr vollständig ablassen; setzt man dann nur gerade soviel Wasser oder verdünnte Lauge hinzu und rührt dieses in die Seife, dass sich die Körner wieder zu einer Masse in der Wärme vereinigen, so erhält man die *Kernseife*, bei Zusatz von mehr Wasser nennt man die Seife *geschliffen*. Wird solche Seife ausgeschöpft und in der Kühlbütte oder in der Form mit Wasser angereicht, so heisst sie *gefüllte Seife*.

Diese Art der Trennung der reinen Seife von den in Kochsalzlösung löslichen Beimengungen, Glycerin, Alkalisalzen u. s. w. heisst das „*Aussalzen*“. Manche fette Säuren bilden Seifen, die weit leichter in Kochsalzlauge löslich, daher aus ihren Lösungen durch Kochsalz nicht wohl abscheidbar sind, z. B. die *Cocosölseifen*; die *Harzseifen* dagegen lassen sich gut aussalzen.

In schwacher Aetzlauge sind alle Seifen löslich, in starker dagegen nicht, man benutzt daher bisweilen auch starke Aetzlaugen zum Abscheiden der Seifen und hat dabei den Vortheil, den Theil der überschüssig dem Fett zugesetzten Aetzlauge nicht zu verlieren, der beim Aussalzen mit Kochsalz in die Unterlauge geht. Chlorkalium, kohlen-saures und schwefelsaures Natron wirken nur in bedeutend grösserer Menge angewandt dem Kochsalz ähnlich, essigsäures Kali und Salmiak schon bei grösserer Verdünnung der Lösung.

Die Fette, deren der Seifensieder sich bedient, sind zu den festen oder Sodaseifen namentlich Rindstalg, Cocosnussöl, Palmöl, Baumöl, Sesamöl und verschiedene andere; in neuester Zeit hat man verschiedene Fette, namentlich aus Ostindien, aus Afrika u. s. w. zur Seifenfabrikation bezogen; Rapsöl, welches für sich eine krümelige schlecht aussehende Sodaseife liefert, soll, wenn man es durch salpetrige Säure vor der Verseifung in Elaidin verwandelt, nach Müller's Angabe, gute und schöne Seifen geben. Zu den Schmierseifen pflegen die an Olein reichen Fette, Thran, Hanf-, Rüb- und Leinöl, auch Oel-säure aus den Stearinfabriken verwandt zu werden.

Seifensiederlauge. Zur Darstellung der ätzenden Laugen benutzt der Seifensieder Holz-asche, Potasche oder Soda, im Wesentlichen

kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron, deren Lösung er durch Behandeln mit gebranntem Kalk von der Kohlensäure zu befreien, und dadurch in ätzende Laugen überzuführen hat.

Bei Benutzung von Holzäsche ist vorzüglich darauf zu achten, dass sie nicht mit Torfasche gemengt angekauft werde, nicht etwa nur, weil letztere kein kohlensaures Alkali enthält, sondern weil sie oft zu $\frac{3}{4}$ aus Gyps besteht, der sich sofort bei der Behandlung mit Wasser mit dem kohlensauren Kali der Holzäsche umsetzt, und neben kohlensaurem Kalk schwefelsaures Kali bildet, welches für die Seifenbereitung werthlos ist. Holzäsche kann daher durch $\frac{1}{4}$ und weniger Torfasche ganz verdorben werden. — Um die ätzende Lauge zu bereiten, bringt man die durch Sieben von unverbrannten Kohlen befreite Asche auf einen mit Steinplatten belegten Fussboden und feuchtet dieselbe mit Wasser oder mit bei früherer Operation gewonnenen dünnen Laugen gleichförmig an, jedoch so wenig, dass sie sich kaum zusammenballt. Man schaufelt hierauf in den pyramidalen Aschenhaufen eine Vertiefung, legt auf je 100 Pfd. Asche etwa 10 bis 12 Pfd. gebrannten Kalk in Stücken rasch hinein, nachdem man denselben, in einem Korb liegend, eben in Wasser getaucht hat, und bedeckt sofort mit der abgeschaukelten Asche. Wenn der Kalk gelöscht ist, schaufelt man das Gemenge gut durcheinander und bringt

Fig. 63.



es in die sogenannten Aescher. Es sind dies, wie Fig. 63 zeigt, oben offene Fässer aus Holz oder besser Gusseisen, in welchen ein doppelter Boden liegt, unter dem sich die Lauge sammeln und durch die Oeffnung *a* abgezogen werden kann. Den oberen, durchlochten Boden bedeckt man mit Stroh, bringt darauf die mit dem Kalk gemischte angefeuchtete Masse möglichst gleichmässig, drückt sie mit dem spatelförmigen Satzeisen gleichmässig ein, bedeckt wieder mit Stroh, giesst so viel Wasser auf, dass die Masse überall stark angefeuchtet wird, und lässt dies durchziehen. Dies nennen die Seifensieder das Einstellen. Würde man gleich den Aescher mit Wasser füllen, so würde leicht Luft in die Asche eingeschlossen werden und trockenbleibende Stellen würden entstehen. Dann füllt man mit Wasser den Ständer voll, tränkt ein. Man muss entweder die Oeffnung *a* geöffnet lassen, bis Lauge anzufliessen droht, oder, was weit besser ist, man steckt, bevor man den Aescher beschickt, einen durchbohrten Holzstab *b* durch den Seiheboden, der der Luft zwischen den beiden Böden stets das freie Entweichen gestattet. Während die Lauge stehen bleibt, um ätzend zu werden, welches 18 bis 24 Stunden zu dauern pflegt, sagt man, der Aescher steht. Hierauf lässt man die Lauge ab, man „zieht sie“; sie soll 20 bis 24° B. (1,16 bis 1,21 specif. Gewicht) stark sein und wird Feuerlauge genannt. Ein zweiter Aufguss liefert die Abrihtelauge von 8 bis 10° B. (1,06 bis 1,07 specif. Gewicht) und ein dritter die schwache Lauge von 3 bis 4° B. (1,02 bis 1,03 specif. Gewicht), welche meist zum Anstellen des nächsten Aeschers Verwendung findet.

Otto Stein¹⁾ hat den Rückstand der Auslaugung, die Seifensiederäsche, untersucht und in 100 gefunden:

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 51; Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. Bd. I, S. 83.

in Wasser lösliche Bestandtheile =	1,938.
Kali	0,056
Natron	0,648 (?)
Chlornatrium	0,151
kohlensaure Erden	0,724
Kieselerde u. organische Substanz	0,359
in Salzsäure lösliche Bestandtheile =	69,731.
Kali	0,188
Natron	0,279
Schwefelsäure	0,456
Phosphorsäure	1,144
Eisenoxyd	2,186
Thonerde	3,075
Kalk	29,571
Magnesia	5,656
Kohlensäure	22,666
Kohle	4,570
in Salzsäure unlösliche Bestandtheile =	29,003.

Diese Seifensiederäsche ist sonach ein werthvolles Düngemittel und wird auch überall als solches benutzt.

Um mit Potasche kaustische Lauge zu gewinnen, mengt man dieselbe gern trocken mit dem gelöschten Kalk, da dies leichter ist, und bringt sie so zum Auslaugen in den Aescher. Aber die Lauge fließt dann leicht trübe ab, indem der Kalk mit durchgeht. Viele haben deshalb die Gewohnheit, den gelöschten Kalk mit etwas Asche zu mengen, die Potasche darauf zu geben und zuletzt das Wasser oder die schwache Eintränkelauge. Selbst wenn aus Sodalatz ätzende Lauge bereitet wird, pflegen Viele etwas Holzäsche aus demselben Grunde anzuwenden; überdies liefert im letzten Fall der Zusatz von Potasche, wie weiter unten gezeigt werden soll, eine weichere geschmeidigere Seife. Krystallisirte Soda findet höchstens bei der Darstellung ganz feiner Seifen Anwendung, rohe Soda heutzutage wohl gar nicht mehr, da der Gehalt ihrer Lösung an Schwefelnatrium störend ist. Sehr unbequem bei diesem kalten Aetzendmachen der Soda ist es, dass man bald zu viel Kalk anwendet, zu hoch im Kalke steht, namentlich bei schwachen Laugen, wo etwa $\frac{1}{700}$ Kalk in derselben gelöst bleiben kann, der dann unlösliche Kalkseife bildet und die Seife verdirbt; oder zu tief im Kalke steht, d. h. nicht hinreichend Kalk zugesetzt hat, wo nichts übrig bleibt, als nochmals mit Kalk anzustellen, um das kohlensaure Natron kaustisch zu machen.

Die Untersuchung der Laugen auf ihren Gehalt an ätzendem Alkali, mittelst der Senkwaage, wie es gewöhnlich geschieht, hat natürlich nur einen sehr beschränkten Werth, da alle anderen löslichen Salze ebenfalls die specifische Schwere der Lauge vermehren, und es liegt hierin ein Grund, weshalb die Seifensieder sehr ungern mit Sodalatz von verschiedenen Fabriken arbeiten, viele auch die Behauptung aufstellen, dass sie mit an kohlensaurem Natron ärmerer calcinirter Soda besser sieden könnten als mit reicherer, und daher schwächer grädige englische Soda der höher grädigen deutschen vorziehen. Unterrichtete Fabrikanten theilen zwar diese irrige Ansicht nicht, deren Grund in der Anwendung des Aräometers liegt. Wenn man nämlich Sodalatz, welches 90 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, mit soviel Was-

ser zusammenbringt, dass eine Lauge entsteht, welche 20° B. (1,16 specif. Gewicht) zeigt, so ist offenbar darin mehr kohlen-saures Natron enthalten, als wenn soviel 75grädiges Sodasalz aufgelöst wurde, dass die Flüssigkeit ein gleiches specifisches Gewicht zeigt. Hat man nur soviel Kalk genommen, als erforderlich, um die Menge des kohlen-sauren Natrons ätzend zu machen, welche in der Lösung schwacher Soda zugegen war, so reicht er nicht aus für die reichere Lauge, und es bleibt ein Theil des Natrons an Kohlensäure gebunden. Aber dasselbe kann auch eintreten, wenn genug Kalk, aber zu wenig Wasser angewendet worden ist (s. über die zur Bereitung von Aetzlauge erforderliche Menge von Wasser die Art. Kali, Bd. IV, S. 249 und Art. Natron, Bd. V, S. 520), weil, wenn die Lösung von kohlen-saurem Alkali zu concentrirt ist, kaustischer Kalk je nach der Concentration die Kohlensäure gar nicht oder nur einen Theil derselben an sich zu nehmen vermag. Man kann also nicht eine beliebig stark concentrirte Lösung von kaustischem Alkali bereiten, sondern muss eine bestimmte Menge Wasser zur Lösung der kohlen-sauren Salze, ungefähr das 10- bis 12fache des Gewichtes des wasserfreien Alkalis, anwenden, damit die Zersetzung des kohlen-sauren Alkalis durch den Kalk vollständig ist. Die erhaltene kaustische Lauge muss man, falls sie concentrirter sein soll, was jedoch für das gewöhnliche Seifensieden weder nöthig noch zweckmässig ist, eindampfen. Um des lästigen Eindampfens überhoben zu sein, pflegen die Seifensieder entweder kaustische Soda (s. Art. Soda), wie diese heutzutage von den Fabriken bezogen wird, in Wasser zu lösen oder, was noch häufiger geschieht, durch solche kaustische Soda die nach obiger Anleitung bereitete kaustische Lauge zu verstärken. Direct kann man nur Laugen von 18° B. = 1,138 specif. Gewicht mit circa 15,3 Proc. Kali- oder 12,8 Proc. Natrongehalt darstellen, wenn man ziemlich reine Potasche oder Sodasalz anwendet. Viele Seifensieder stellen jetzt die Lauge so dar, dass sie Wasser bis zu 40° oder 50° C. in einem Kessel erhitzen, darin etwa 12 Proc. Sodasalz auflösen und damit den Kalk übergiessen. Besser ist es, den Kalk stückweise in Wasser zu tauchen und dann erst in die Sodasalzlösung zu bringen. Wenn man erstrebt, möglichst wenig Kalk zu verwenden, was weniger der Kosten dieses Körpers selbst halber, als weil er stets viel Lauge zurückhält, zu beachten ist, so gelingt dies am besten, wenn man den Kalk zu einem recht dicken Brei löset und so lange löffelweise der bis zum lebhaften Sieden erhitzten Lauge zufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit hellem Kalkwasser keine Trübung mehr zeigt. Eine andere Vorschrift, um sogleich recht starke Lauge zu erhalten, wird befolgt, indem man Kalk in Stücken und Sodasalz gemengt in den Aescher bringt, und 40° bis 50° C. heisses Wasser daraufgiesst, bei Anwendung von kaltem Wasser erhitzt sich die Lauge nicht bis zum Sieden, die erste Lauge pflegt dann zwar stark, aber nicht frei von Kohlensäure zu werden; für das Sieden von Palmölseife ist, wie wir sehen werden, dies gerade die Absicht; der zweite Aufguss von heissem Wasser auf den Aescher liefert eine schwächere aber ganz kaustische Lauge, und der dritte Aufguss dient nur als erstes Wasser bei einem nächsten Anstellen. Waren viel fremde Salze dem Sodasalze beige-mengt, so kann die kaustische Lauge stärker am Aräometer erscheinen, enthält aber nicht mehr als oben angegeben an kaustischem Alkali; und wenn man mehr 90grädiges Sodasalz aufgelöst hat als zur Dar-

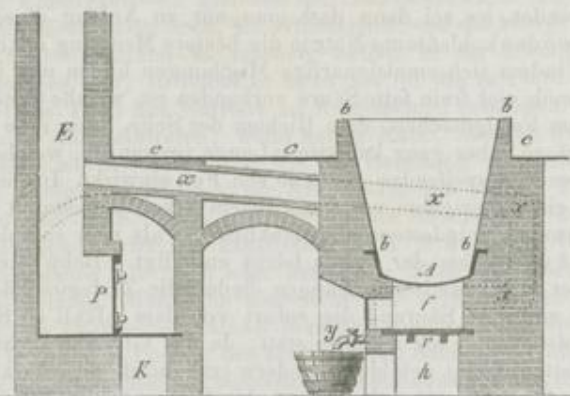
stellung einer 16 bis 18° B. zeigenden Lauge genügt, etwa 1 Theil auf reichlich 8 Theile Wasser, so enthält die Lösung zu viel kohlen-saures Natron, als dass damit genügend rasch eine vollständige Verseifung von Fett erzielt würde, wenn man keinen unmässigen Ueberschuss von Lauge anwendet, es sei denn dass man nur zu Anfang diese Lauge gebraucht, wo das kohlen-saure Natron die bessere Mengung mit dem Fett begünstigt, indem sich emulsionartige Mischungen bilden und insofern, wie bei Palmöl, viel freie fette Säure vorhanden ist, welche dieses leicht sättigt. Zum Fertigmachen, dem Richten der Seife, kann man alsdann eine schwächere, aber ganz kaustische Lauge verwenden, welche kräftig auf die letzten zu verseifenden Antheile von Fett einwirkt. In der Praxis pflegt meist ein Ueberschuss von kaustischem Alkali angewandt zu werden, was insofern mindestens unbedenklich ist, als man sich desselben durch das Aussalzen der Seifen leicht entledigt. Beim Sieden der fetten Körper mit kaustischen Laugen findet die Zerlegung derselben in Glycerin und fette Säuren, die sofort von dem Alkali zu Seife gebunden werden, nur ganz allmählig statt, da das Glycerin nicht in den neutralen Fetten fertig gebildet, sondern erst durch die Wirkung des Alkalis auf das Fett unter Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht, wie oben angegeben (s. S. 749).

Talgseife. Die alte deutsche Methode des Talgkernseifensiedens gestattete, mit sehr unreinen Materialien doch eine gute Seife zu erzielen und bei Anwendung von verschiedenen Portionen der schwachen Aschenlauge nach einander doch in einem Kessel eine grössere Masse Talg zu verseifen, indem man die erste wässerige Lauge ablässt, nachdem ihr durch das Fett das Kali entzogen, um damit die von der Zersetzung von Membrantheilen, Blut u. s. w. aus dem rohen unausgeschmolzenen Talg herrührenden färbenden Substanzen aus der Seife zu entfernen.

Man trägt die auf obenbeschriebene Weise erhaltene Aschenlauge in den Kessel und giebt sogleich den in Stücke zerschnittenen rohen Talg hinzu. Heutzutage wird wohl überall nur vorher ausgelassener Talg angewandt, obwohl alte Seifensieder behaupten, dass roher Talg leichter Seife bilde, was der Fall sein mag wegen besseren Zutrittes der Lauge zu dem nicht sogleich eine ununterbrochene Schicht bildenden Fett, aber die Verunreinigung und der Verlust an Lauge durch alle Arten fremder Substanzen und der abscheuliche Geruch, welcher sich entwickelt, werden doch stets für den reinen Talg entscheiden. In jetziger Zeit werden die Seifenkessel in allen neueren und grösseren Anstalten aus Eisenblechtafeln zusammengenietet, von der erforderlichen Grösse, ohne Sturz; früher bestanden dieselben aus gusseisernen oder schmiedeeisernen, auch kupfernen Kesseln, *A Fig. 64 (s. f. S.)*, auf welche ein Sturz, *b, b, b, b*, aus Holzdauben, Eisenblech oder auch nur durch wasserdichte Mauerung aufgesetzt war. Häufig hat der untere Kessel eine viel spitzere konische Form, man findet ihn nur selten mit dem Ablassrohre versehen, bisweilen mit einem zwischen Sturz und Kessel austretenden jedoch schwierig dicht zu haltenden Heber. Meist hilft man sich durch Auspumpen der Lauge und Ausschöpfen der Seife, oder man füllt erst die Seife in die Kühlständer, schöpft dann die Unterlauge aus und giebt die Seife, wenn sie noch weiter gesotten werden muss, wieder in den Kessel. Das Feuer bespült natürlich nur den unteren Theil des Kessels und entweicht dann durch den Kanal *xx* nach dem Schornstein.

Der geschmolzene Talg mischt sich leicht mit der Lauge zu einer milchartigen Flüssigkeit. Bei dauernder Erwärmung wird sie klarer,

Fig. 64.



aber auch dicklich; es ist nun vorsichtig zu feuern, um das Anbrennen zu verhüten. Bleibt der Sud zu lange trübe, so fehlt es an ätzender Lauge, es muss davon zugestochen werden. Jedoch muss man sich nicht täuschen, denn die Trübung kann auch daher rühren, dass zu starke Lauge vorhanden, indem zu viel Wasser verdampft ist. Man nennt die Seife dann übertrieben. Um die eigentliche Ursache der Trübung zu finden, bringt man einen Tropfen auf eine Glasplatte. Breitet sich derselbe aus und zeigt beim Erkalten einen grauen Fettrand, so fehlt es an Lauge, es ist zu viel Fett vorhanden. Wird dagegen der ganze Tropfen beim Erkalten trübe, ohne dass man einen Fettrand bemerkt, so ist die Seife „übertrieben“, es fehlt an Wasser in der Lauge. Ist aber der Tropfen anfangs ganz klar und wird erst bei völligem Erkalten trübe und zwar, indem sich Strahlen darauf zeigen, Seifenblumen genannt, so ist das Verhältniss von Lauge und Fett das richtige. Bei Anwendung schwacher Lauge, wie man solche stets mit Asche erhält, fassen die Kessel in der Regel keine genügende Menge der schwachen Lauge. Der Seifensieder nimmt deshalb, ehe alles Fett an Alkali gebunden ist, das Aussalzen vor. Der erste Zusatz von Kochsalz bewirkt nur die Verwandlung der gebildeten Kaliseife in Natronseife, hierbei wird der Seifenleim etwas dünner, bei Zusatz von mehr Kochsalz scheidet sich die Seife in Flocken aus. Auf 100 Pfd. Talg rechnet man 12 bis 16 Pfd. Salz. Man entfernt das Feuer und lässt sich die Lauge unter der obenaufschwimmenden, durch das Kochsalz unlöslich gewordenen Seife sammeln. Hat der Kessel ein Ablassrohr, so fließt die Lauge bei Oeffnung des Hahnes ab, wo nicht, so pumpt man sie aus oder schöpft die Seife in die Kühlbottiche, welche stets so neben dem Kessel stehen, dass, im Fall während des Kochens die Seife übersteigen sollte, man sie in diese abfließen lassen und das Verbreiten auf dem Fussboden verhindern kann. Nachdem die kochsalzhaltige Lauge aus dem Kessel entfernt, bringt man „Abrichtelauge“ von 8 bis 10° B. nebst der Seife hinein und erhitzt aufs Neue. Die Seife löst sich leicht und das noch vorhandene Fett kann das fehlende Alkali aufnehmen. Man nennt diese Operation das Sieden auf dem zweiten, und wenn es öfter nach jema-

ligem Aussalzen wiederholt wird, das Sieden auf dem dritten, vierten u. s. w. Wasser. Bei der Wiederholung der Operation ist weniger Kochsalz als das erste Mal nöthig, weil davon weniger Kaliseife zu zersetzen und nur die Ausscheidung der Seife aus der Lauge zu bewirken ist. Mit der Lauge wird bei dem Aussalzen eine grosse Menge färbender Substanzen entfernt. Endlich schreitet man zum Klarsieden. Dabei verdampft Wasser, die Lauge wird concentrirter, sie wird reicher an Kochsalz. Zuerst stellt sich ein Sieden mit kleinen Blasen ein, wobei die Masse sehr steigt, das Zachsieden, dann wird die Masse dickflüssiger, sie ist schwieriger von dem Wasserdampf zu durchbrechen, es tritt das Sieden in Platten ein. Wenn die Lauge so dick geworden, dass der entweichende Wasserdampf ein eigenthümliches Geräusch verursacht, so heisst dies das Pfeifen oder die Seife spricht. Wenn endlich der Schaum verschwindet, die Lauge plötzlich von unten aufstösst und sich über die Seife ergiesst, eine herausgenommene Probe der Seife sich zu einer zusammenhängenden Masse in der flachen Hand mit dem Daumen drücken lässt, deren Ränder sich nach oben biegen, wenn die Masse weder bröckelig noch schmierig ist, so ist die Kernprobe befriedigend.

Entweder muss man das Sieden unterbrechen, sobald der Kern sich zu bilden, sobald sich einige feste Körner auszuschcheiden und das Plattensieden aufzuhören beginnt, denn sonst wird die Masse zu wasserarm, um sich noch beim Ausschöpfen in die Form zu einer festen homogenen Masse zu vereinigen, oder man siedet bis zu vollständiger Kernbildung, und nimmt nun das Schleifen von oben oder von unten vor.

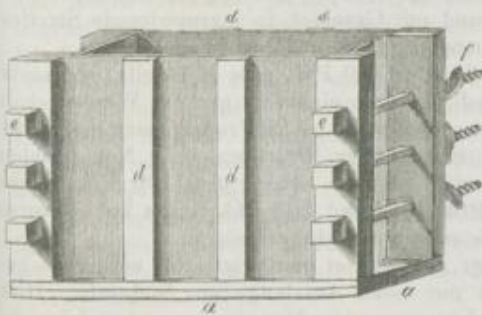
Ersteres besteht darin, dass man die Lauge verdünnt, und es dadurch der Seife möglich macht, aus derselben Wasser aufzunehmen. Sollte die Seife noch Alkali bedürfen, hat sie während des letzten Siedens den Stich, den scharfen alkalischen Geschmack, ganz verloren, so verwendet man dazu stärkere alkalische Lauge; war die Abriechung ganz recht getroffen, so braucht man nur sehr verdünnte Lauge, war die Seife übertrieben, reines Wasser. Man vollführt das Schleifen bei sehr starkem Feuer, so dass die Lauge fortwährend aufgeschmissen wird.

Das Schleifen von unten ist eigentlich nur ein Sieden auf dem letzten Wasser, bis die Seife in Platten geht. Man schöpft die Seife in die Kühlbottiche, füllt den Kessel, nachdem die Lauge entfernt, mit dünner Lauge und setzt soviel Kochsalz zu, dass der Kern zwar zer-

geht, sich aber kein Leim bildet, und siedet, bis eine Probe die richtige Consistenz zeigt, worauf man die Lauge absetzen lässt, und die Seife in die Form schöpft.

Die Form besteht aus einem hölzernen Kasten, Fig. 65, dessen Boden durchlocht, und der, da die Wände nur durch Riegel zusammengehalten, leicht auseinandergelegt

Fig. 65.



werden kann. Man legt ein Stück benetztes Leinen hinein, welches die Lauge abzutropfen gestattet und die Seife zurückhält. Auch Formen ähnlicher Construction aus Eisenblech sind jetzt vielfach im Gebrauch. Um die Bildung einer homogenen Masse und das Aussickern der Lauge zu befördern, rührt man vor dem Erkalten die Lauge in der Form mit einem eisernen Stabe, was Kerben oder Schlagen genannt wird.

Manche Seifensieder lassen die Seife auf jedem neuen Wasser sich vollständig als Leim lösen, sieden stets auf Leim, und haben dabei den Vortheil, dass das Alkali gleichmässiger einwirken kann, aber sie laufen auch sehr Gefahr, die Seife anbrennen und missfarbig werden zu lassen. Ausserdem scheiden sich die Unreinigkeiten nicht so gut ab, als wenn stets soviel Kochsalz zugesetzt wird, dass sich die Seife zwar noch nicht scheidet, aber auch keinen zähen Leim zu bilden vermag.

Will man glattweisse Seife erhalten, so befördert man das Abkühlen so viel als möglich; es bleiben dann die geringen Mengen von Kalk und Magnesiaseife, sowie die Eisenseife und das Schwefeleisen, Verunreinigungen, die bei ordinären Seifen nie fehlen, gleichmässig in der Masse vertheilt und bewirken ein graugelbes Aussehen der Seife. Lässt man etwas langsamer erkalten, so ziehen sich diese gefärbten und unlöslichen Stoffe zusammen in einzelnen Punkten und ertheilen ein granitartiges geflecktes Ansehen; hat man aber noch langsamer erkalten lassen und die Führung des Eisenstabes beim Kerben mit einer gewissen Regelmässigkeit bewirkt, so erhält man bei der Talgkernseife, welche grosse Neigung zur Abscheidung krystallisirten Kernes hat, der wesentlich aus talgsaurem Natron besteht und zuerst zu einer festen Masse erstarrt, durch den erst später erstarrenden Fluss, der hauptsächlich von dem ölsauren Natron und der noch vorhandenen Kaliseife gebildet wird, eine schön marmorirte Seife. Je nach der Zeichnung, welche die Marmoradern bilden, spricht man von Mandeln, Blumen u. s. w. Auch wird bisweilen die Marmorirung selbst der „Fluss“ genannt.

Man hat früher viel Werth darauf gelegt, als auf ein Zeichen, dass man es mit wirklicher Kernseife zu thun habe, wenn die Seife schön marmorirt erschien. Alle sogenannte Kernseife ist nun zwar in geringem oder höherem Grade geschliffen, aber wenn sie viel Wasser enthält, ist sie allerdings flüssig genug, um den obengenannten färbenden Verunreinigungen zu gestatten, vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes niederzusinken. Es entsteht dann nicht von selbst eine schöne Marmorirung, aber die Seifensieder haben gelernt, dieselbe auch bei einer wasserreichen Seife künstlich nachzuahmen, indem sie der bereits in der Form bis zu einem gewissen Grade abgekühlten Seife pulverige Farbstoffe zusetzen und mit Geschick in marmorirende Streifen darin vertheilen. Ein geübtes Auge erkennt dies zwar leicht.

100 Pfd. Talg liefern 150 bis 160 Pfd. gute Kernseife, wo mehr erhalten wird, rührt dies lediglich von einem zu grossen Wassergehalt her. Reine Kernseife enthält ungefähr 20 bis 25 Proc. Wasser im Durchschnitt. Dies nennen die Seifensieder Hydratwasser. Nach vielen praktischen Versuchen soll sich ergeben haben, dass 100 Pfd. reines kohlen-saures Natron, 470 Pfd. Talg und 100 Pfd. reines kohlen-saures Kali 360 Pfd. Talg in Seife zu verwandeln vermögen.

Wie schon oben gesagt, verwendet man jetzt stets vorher ausgeschmolzenen Talg und fast nur noch Aetzlauge aus Sodasalz. Hier ist es leicht, weit stärkere Laugen zu bereiten, so dass man viel mehr

Fett auf einem Wasser in demselben Kessel verseifen kann. Da 2 Thle. Natronhydrat ungefähr soviel Fett verseifen, als 3 Thle. Kalihydrat, ausserdem weit weniger Kochsalz erforderlich ist, weil es nur zum Unlöslichmachen der Seife, aber nicht zur Umsetzung der Kaliseife in Natronseife dient, und überdies die Preisverhältnisse zu Gunsten des Sodasalzes sprechen, so findet dieses jetzt fast allein Anwendung. Seifen, die damit gekocht, nennt man speciell Sodaseifen. Sie pflegen härter zu sein als die durch Aussalzen von Kaliseifen erhaltenen, und lösen sich auch langsamer in Wasser.

Palmölseife. Statt des Talges findet Palmöl (s. Art. Fett, Bd. III, S. 106), heutzutage eine sehr ausgedehnte Verwendung in der Fabrikation ordinärer Seife. Es ist leicht zu verseifen, da, wenn das Oel alt ist, es eine grosse Menge freie Palmitinsäure enthält, und wenn es gebleicht wird, wie fast stets geschieht, durch die angewandte Hitze der grösste Theil des Glycerins zerstört und freie Fettsäuren gebildet werden. Häufig wird das gebleichte Oel gepresst, um den festen Theil zu Lichtern, den flüssigen zu Seife zu verarbeiten. Newton ¹⁾ schlägt vor, 1000 Thln. Palmöl mit 400 bis 500 Thle. kaustischer Sodalaug von 1,2 specif. Gewicht gut zu mischen und einige Stunden warm stehen zu lassen. Es scheidet sich dann obenauf fast nur Palmitin ab, welches man abschöpfen und zur Lichterfabrikation verwenden kann. Dasselbe soll man erreichen, wenn man 60 Thle. gebrannten Kalk mit 1000 Thln. Wasser löscht und mit der erhaltenen Milch 1000 Thle. Palmöl bei 93° bis 94°C. einige Stunden stehen lässt. In Deutschland pflegt man das Palmöl ähnlich wie den Talg mit starker Natronlauge auf freiem Feuer in gewöhnlichen Kesseln zu verseifen. Es wird angegeben, dass man es in England häufig nur mit starker Natronlauge von 20 bis 25° B. (1,16 bis 1,21 specif. Gewicht) in Kesseln verseife, welche einen Mantel haben und welche man durch Einleiten von Wasserdampf in den Zwischenraum erhitzt. Eine so starke Sodalaug gewinne man, indem man Sodasalz mit ungelöschtem Kalk in eisernen Aeschern schichte und Wasser oder dünne Lauge von einer früheren Operation darauf pumpe. Wenn die Lauge noch nicht stark genug ist, so giesse man sie nochmals durch einen frischgeglühten Aescher.

Harzseife. Die Seife aus ungebleichtem Palmöl wird häufig mit Harzseife gemengt als gelbe Harzseife verbraucht. Man kocht entweder beide Seifen, jede für sich, schöpft die noch heissen Massen zusammen und siedet noch einige Zeit auf schwacher Lauge, bevor man aussalzt, oder man bringt das Colophonium, welches sich sehr leicht mit dem Alkali verbindet, zu der fertigen Palmseife, die auf der noch genügend freies Alkali enthaltenden Lauge siedet. Das Harz darf nur $\frac{1}{3}$ des Palmöls betragen, weil die Seife sonst schmierig bleibt. Man „schleift“ die Seife ziemlich stark, damit die besonders durch das Colophon hineingebrachten vielen Unreinigkeiten sich absetzen können. Diese Seife ist gahr, wenn sich beim Waschen der Hände kein harzartiger Ueberzug bemerkbar macht. Sie schäumt gut, verliert aber den harzigen Geruch nicht.

In England pflegt man das rohe Palmöl im Kessel zu schmelzen, in grosse gusseiserne Reservoirs zu pumpen, wo es lange flüssig gehalten wird, damit sich die Unreinigkeiten absetzen können.

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 434; Repert. of patent invent. 1858.

Die Reservoirs sind in der Höhe aufgestellt und mit Schwimmern versehen, die gestatten, in der Nähe des Seifenkessels genau zu erkennen, wie viel Oel man aus dem Reservoir ablässt.

Man erhitzt die starke kohlen-saures Natron haltende Aetzlauge, sticht die erforderliche Menge Palmöl zu, siedet auf mehreren Wassern in gusseisernen Kesseln — der Sud von $10\frac{1}{2}$ Tonnen (210 Ctn.) Palmöl pflegt 4 Tage zu erfordern, — zuletzt setzt man noch 3 Tonnen (60 Ctn.) Harz und die erforderliche Lauge zu und lässt endlich 5 Tage im Kessel erkalten.

In Amerika soll Harz und Talg gewöhnlich erst zusammengeschmolzen, dann auf mehreren Wassern gesotten, endlich geschliffen werden.

Eine sehr gute Harzseife soll durch Vermischen einer aus 2 Thln. Talg und 3 Thln. Palmöl gesottenen Seife mit 1 Thl. Colophonium, in Alkali gelöst, erhalten werden.

Cocosnussölseife. Man versteht es jetzt, aus 100 Thln. Fett bis über 300 Thle. einer anscheinend guten und harten Seife zu erzielen, freilich nur indem man gelernt hat, mit Hülfe des Cocosöles und starker Natronlauge eine Seife darzustellen, welche sehr viel Wasser zurückhalten kann, ohne weich zu erscheinen. Diese Seifen werden gefüllte Seifen, auch Eschweger Seifen genannt. Zu einer guten Eschweger Seife bedarf man die Hälfte ihres Gewichtes an Fett. Es werden aber unter diesem Namen, sowie unter den Namen Offenbacher- und Kölner-Seife namentlich durch den Hausirhandel noch weit wasserhaltigere und doch ziemlich fest aussehende, bisweilen sogar mit grauen Adern marmorirte Seifen verkauft. Vorwerk¹⁾ (auch Ure) fand in einer Probe nur 25 Proc. feste Bestandtheile und 75 Proc. Wasser²⁾. Dieselbe liess sich allerdings fast wie Butter schneiden, zeigte auf der Schnittfläche Wassertröpfchen, zerging in heissem Wasser fast so leicht „wie ein Schneeball“. Beim Liegen der Seifenringel trockneten dieselben nicht allein ganz ausserordentlich ein und liessen viel Soda effloresciren, sondern es bildeten sich auch im Innern so grosse Sodakrystalle, dass die Seifenstücke davon ganz auseinandergetrieben wurden.

Das Cocosnussöl mischt sich mit heissen schwachen Aetzlaugen nicht zu emulsionartigen Flüssigkeiten, sondern schwimmt getrennt als klares Oel darauf. Wird es aber mit mindestens 20° B. (1,16 specif. Gewicht) starker Aetzlauge nur erwärmt, nicht gekocht, so bildet es sehr rasch und leicht eine sehr weisse alabasterartig durchscheinende sehr schnell erhärtende Seife, die beim Waschen gut schäumt aber sehr unangenehm riecht. Diese Seife lässt sich nicht leicht aussalzen, weil sie in nicht sehr concentrirten Kochsalzlösungen auflöslich bleibt. Man wendet deshalb starke alkalische Laugen aus reinem Sodasalz oder eine Auflösung von Aetznatron von 25° B. (1,21 specif. Gewicht) an, und hütet sich, einen so geringen Ueberschuss als thunlich davon zuzusetzen. Es findet keine Abscheidung von Unterlauge, somit auch keine Entfernung des Glycerins, der überschüssigen Lauge und der darin enthaltenen Salze statt, sondern dieselben bleiben mit der Seife gemengt, die bei einem doppelt so hohen Gehalt von Wasser als er z. B. in guter Talgseife ist, doch nicht weich erscheint. Diese Seifen werden gegenüber den krystallinischen Kernseifen auch wohl amorphe Seifen

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 78.

²⁾ Solche Seifen finden sich jetzt wohl nicht selten im Kleinverkauf, namentlich auf Messen oder Märkten; Stöckhardt nennt sie wassersüchtige Seifen. Fe.

genannt (Stöckhardt ¹⁾). Das Glycerin trägt wesentlich zur Aufnahme von so viel Wasser bei. Beim Liegen an der Luft trocknet diese Seife allerdings beträchtlich ein und ein Theil der Salze wittert aus. Deshalb ist es von Wichtigkeit, möglichst reines Sodasalz zu diesen Seifen zu benutzen, auch keinen grossen Ueberschuss von Alkali zu verwenden, weil dieses durch Anziehen von Kohlensäure ebenfalls sehr zum Auswittern neigt. Häufig benutzt man ein Gemenge von Cocosöl, Palmöl und Talg; der unangenehme Geruch der Cocosseife wird durch das Beimengen anderen Fettes bedeutend vermindert und die mit dem Cocosöl beginnende Verseifung erleichtert die des Palmöls und selbst die des Talges so sehr, dass in wenig Stunden alles gemengte Fett verseift ist, um so schneller, je mehr Cocosöl vorhanden. Die Eschweger Seife pflegt mit 80 Pfd. Palmöl oder Talg und 50 Pfund Cocosöl dargestellt zu werden. Manche sieden erst das Palmöl zu einer Kernseife und vermischen diese alsdann mit der auf sogenanntem kalten Wege bei etwa 50° bis 70° C. durch Zusammenrühren des geschmolzenen Cocosöls mit 20^o B. starker Sodalauge bereiteten Cocosseife. Es geht ihnen auf diese Weise das im Palmöle oder dem Talg enthaltene Glycerin und seine Salzlangen bindende Kraft verloren, ausserdem aber verwenden sie mehr Arbeit auf die Kernseifenbereitung als nöthig, weil ein Gemisch von fetten Körpern mit ebensoviel Cocosnussöl sich ausserordentlich leicht und schnell verseift, daher ebenfalls der Siedhitze nicht bedarf. Bei Anwendung von Palmöl kommt noch die Eigenschaft in Betracht, dass es bei seinem grossen Gehalt an freier fetter Säure eine kohlenensaures Natron enthaltende kaustische Lauge zu verwenden gestattet. Wenn die Seife fertig und vollständig abgerichtet ist, geht sie sehr häufig auseinander, zum Verdruss vieler Seifensieder die sich nicht zu helfen wissen. Fast immer rührt dies aber lediglich nur daher, dass die Masse zu heiss geworden ist. Deshalb darf man nicht durch Zusatz von mehr Lauge zu helfen versuchen, sondern muss nur das Feuer entfernen und unter beständigem Rühren die Temperatur erniedrigen. Es pflegt nicht lange zu dauern, bis die Seife ihren Verband wieder gewinnt. Man muss sie aber dann sofort in die Formen überschöpfen.

In neuerer Zeit verseift man stets alle Fette gleichzeitig, weil dann der ganze Glyceringehalt zu gute kommt. Erscheint die gerührte Masse zu dünnflüssig, so wendet man Lauge von 26° bis 27° B. (1,22 bis 1,23 specif. Gewicht) an. In wenigen Stunden ist der grösste Sud gahr gesotten. Hauptsächlich hat man darauf zu achten, dass die Lauge so kaustisch als möglich sei. Unvollständig kaustisch gemachte Lauge hat stets ein Ausscheiden der Seife zur Folge. Hat die Seife Neigung anzubrennen, so liegt dies daran dass man zu tief im Kalke steht. Steht die Lauge zu hoch im Kalke, so ist leicht durch Zusatz von etwas Natronlauge zu helfen.

Unerklärt ist die Meinung, weshalb stark ranziges Cocosöl sich schwerer als frisches verseifen soll, was eine verbreitete Ansicht ist, die jedoch von intelligenten Fabrikanten nicht getheilt wird. Dieselben kennen im Gegentheile recht wohl die leichte Verseifbarkeit des ranzigen Oeles.

Oelseife. Marseiller oder spanische Seife. Die in Frankreich seit lange übliche Bereitung der Oelseife, der sogenannten Marseiller Seife, weicht vorzüglich von der älteren Talgseifenbereitung darin ab, dass

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 299.

man das Olivenöl, welches möglichst stearinreich gewählt wird, um dadurch eine festere Seife zu erzielen, und in der Regel eine Zumischung von 5 bis 10 Proc. an trocknendem Mohn-, Lein- oder Sesamöl erhält, um ihr mehr Geschmeidigkeit zu ertheilen, mit einer bis zum Sieden erhitzten Sodalaug von 8 bis 10^oB., welche möglichst frei von fremden Salzen ist, aber neben Aetznatron noch kohlen-saures Salz enthält, auf einmal zusammenbringt und 18 bis 20 Stunden siedet, was man das Vorsieden (*l'empatage*) nennt. Zu einem Sud pflegen 120 bis 160 Ctr. Oel verwandt zu werden. Es bildet sich sofort eine emulsionartige Masse; ist diese dünnflüssig, so rührt dies von zu viel Lauge her, und man sticht Oel zu; sammelt sich auf der Oberfläche Oel, so sticht man Lauge zu. Es wird darauf gehalten, dass die Lauge so stark sei, dass die sich bildende Seife sich auszuschneiden beginnt und keinen zähen Leim bildet, weil sie sonst zu leicht anbrennt. Wenn die Seifenbildung gut fortschreitet (*le savon mange bien*) und allmählig der grösste Theil des Oels in Seife verwandelt ist, und die Masse kleinblasig, stark steigend aber ruhig siedet (*le savon prend nature*), der angewandten Lauge daher das meiste Alkali entzogen ist, löscht man das Feuer, setzt eimerweise eine stark kochsalzhaltige Sodalaug zu, unter fortwährendem Rühren, bis die Seife sich in Flocken scheidet (*la pate se rompt*). Nach 3 Stunden Ruhe kann man gewöhnlich die abgesetzte Natronlauge abzapfen. Man giebt wieder eine starke Aetzlauge nebst Kochsalzlauge, zusammengemischt 18^o bis 20^o B. zeigend, in den Kessel und heizt von neuem. Enthält die Lauge zu viel Kochsalz, so scheidet sich die Seife zu trocken ab und entzieht das noch vorhandene Oel der Einwirkung des Alkalis, ist zu wenig Salz zugesetzt, so läuft man die Gefahr des Anbrennens. Ist allmählig der Stich verschwunden, so wird das Ablassen der Lauge und das Kochen auf frischer wiederholt, bis alles Oel verseift ist. Man ist zu dem öfteren Abziehen der Lauge nur genöthigt durch den beträchtlichen Kochsalzgehalt der Sodalaug, wendet man aber sehr reines 100^o Sodasalz an, so kann man von der daraus bereiteten Lauge, in dem Maass als das Alkali in der Seife gebunden wird, wieder zusetzen, ohne den Kochsalzgehalt der Unterlauge soweit zu erhöhen, dass die Seife völlig geschieden wird, und vollendet dann das Klarsieden (*coction*) auf dem zweiten Wasser, bis sich der Kern in festen Körnchen scheidet. Man lässt eine halbe Stunde ruhen, zieht die Unterlauge ab, ein Arbeiter sprengt ganz dünne Lauge auf, ein zweiter, auf einem Brett stehend, rührt in der Art, dass er die Seife, welche sich unten angesammelt hat, auch reich an färbenden Materien namentlich Schwefeleisen ist, dessen Menge man gewöhnlich künstlich vermehrt, indem man vor dem Klarsieden etwas Eisenvitriol zusetzt, nach oben zieht und dadurch eine streifige Vertheilung des Schwefeleisens veranlasst. Die Körner des Kerns zergehen hierbei, es findet ein Schleifen der Seife statt. Sobald man die Seife von gehöriger Consistenz findet, schöpft man sie in die Formen, wo sie im Verlauf von 8 Tagen, gänzlich erstarrt und schöne Marmorirung auf dem Schnitt zeigt, die anfangs grau ist, an der Luft durch Oxydation des Eisens gelb wird.

Will man weisse Seife erhalten, so schleift man stärker und lässt ganz ruhig stehen; dadurch ziehen sich die färbenden Substanzen aus dem oberen Theil der Masse in die untere. Den oberen kann man als weisse Seife abfüllen und das untere Viertel wie eben beschrieben in marmorirte verwandeln. 100 Pfd. Oel sollen, nach Poutet, 155 bis 158 Pfund Seife geben, oder eine Millerole = 64 Liter oder 58 bis

60 Kilogr. Oel, giebt 90 bis 95 Kilogr. Seife. Die Marseiller Seife pflegt frei von einem Ueberschuss an Alkali zu sein, sogar oft etwas überschüssiges Fett zu enthalten, was sie für manche Zwecke z. B. zum Waschen von Wolle und Wollfabrikaten und manchen gefärbten Zeugen besonders geeignet macht. Daher ist es Gebrauch in Deutschland geworden, die hier nach Marseiller Art gesottene Seife nach dem Klarsieden und der Entfernung der Unterlauge nochmals im Kessel zu schmelzen und eine kleine Menge Oel zuzuführen, welche den Rest des freien Alkalis vollständig bindet.

Schmierseifen. Zur Bereitung der sogenannten Schmierseifen pflegt man vorzüglich Hanf-, Lein- und Mohnöl zu verwenden, welche mit Potasche weiche Seife geben; Thran und Rapsöl liefern etwas festere. Man bereitet sich aus Potasche eine ganz kaustische, nur 9 bis 11° B. starke ätzende Lauge und siedet mit dieser bei mässigem Feuer bis das anfangs trübe Gemenge in eine durchsichtige glänzende, wenn auch nicht ganz klare zähe Flüssigkeit übergegangen, welche in Fäden von dem Rührscheit abläuft. Dann beginnt unter Zusatz starker Lauge, welche etwa ein Viertel des Kalis als kohlen-saures enthält, das Klarsieden, welches vollendet ist, sobald die Masse einen klaren Leim bildet, von dem ein Tropfen, auf eine Glasplatte gebracht, klar bleibt, keinen Fettrand mehr zeigt, aber auch keinen zu starken Stich mehr besitzt, und nicht im Ganzen sich trübt, was von überschüssiger Lauge herrührt und zeigen würde, dass die Seife „übertrieben“ worden ist. Der Tropfen schiebt sich dann nass vom Glase, die Seife erscheint ausgesalzen. Die Seifensieder nennen diese Erscheinung *glasig*. Ist dies der Fall, so setzt man am besten allmählig Oelsäure hinzu, die sich sofort mit Alkali verbindet. Um der Seife die geeignete Consistenz zu geben, siedet man nun so, dass sie steigt und schäumt; den Schaum schiebt man fleissig mit dem Rührscheit zur Seite, man wehrt, um die Oberfläche zu erneuern und dadurch die Verdampfung zu befördern. Allmählig nimmt der feine Schaum und das Steigen ab, auf der Oberfläche bilden sich Platten, die sich übereinander schieben, das Blättern tritt ein und zugleich das eigenthümliche Geräusch beim Kochen: die Seife spricht. Wenn man sich durch eine herausgenommene Probe überzeugt hat, dass die Seife beim Erkalten klar bleibt, lässt man einige Zeit im Kessel abkühlen und schöpft dann in die Verpackungstonnen.

In Russland wird, nach Kurrer, die ganze Menge des Oels mit etwa der Hälfte einer Kalilauge von 10° B., welche zur vollständigen Verseifung nöthig ist, und $\frac{3}{4}$ des Kalis als ätzendes $\frac{1}{4}$ als kohlen-saures enthält, im Kessel zum Sieden gebracht und der Rest der Lauge ganz allmählig in dünnem Strahle zufließen gelassen, so dass das Sieden der Masse dadurch nicht leidet. Aus 100 Pfund gutem Oel pflegt man mit 36 Pfund guter Potasche 230, aus Südseethran bis 250 Pfund Schmierseife von genügender Consistenz mit circa 50 Proc. Wassergehalt zu gewinnen.

Hanföl giebt eine schön grün gefärbte Seife (daher „grüne Seife“), die anderen Oele gelbe. Da nun die grüne Färbung beliebt, pflegt man durch Zusatz von Indig, welcher aus seiner Lösung in Schwefelsäure durch Kalk gefällt worden ist, die grüne Farbe nachzunehmen. Auch mit Eisenvitriol- und Galläpfelabsud erzeugt man eine grünschwarze Färbung („schwarze Seife“).

Gentele¹⁾ hat gezeigt, dass man eine wasserhaltigere Schmierseife von richtiger Consistenz darstellen kann, wenn man eine gemischte Kali-Natronseife bereitet, und zwar so, dass man 2 Thle. des Oeles durch Natron und 3 Thle. durch Kali verseift. Das beste Resultat erhielt er bei Anwendung von 1420 Pfund 73procentiger Potasche, 970 Pfund reiner krystallisirter Soda, wonach sich deren Sättigungscapacität wie 2,2 zu 1 verhielt; er verseifte damit 3753 Pfund dem Volumen nach (= 1876 Liter) Hanföl nebst 40 Pfund Talg und 102 Pfund (= 51 Liter) Oelsäure, und erhielt 9720 Pfund guter Schmierseife.

Die Soda darf nur geringe Mengen von Kochsalz enthalten, weil sonst keine klare Seife erhalten wird. Die Potasche, wie sie in Deutschland aus Rübenmelasse gewonnen zu werden pflegt, enthält oft zu viel Soda und Kochsalz, als dass sie zum Sieden von Schmierseife benutzbar wäre. Der Zusatz von Soda ist für den Seifensieder vorthellhaft wegen des niedrigen Preises dieses Alkalis, und weil die Seife dadurch mehr Wasser bindet, ohne zu weich zu werden.

Ein Zusatz von Talg veranlasst bei längerem Stehen und einer Temperatur, welche 9° bis 15° C. nicht übersteigt, krystallinische Ausscheidungen von stearinsaurem Alkali. Solche Körner, welche zum Theil auch aus schwefelsaurem Kali zu bestehen scheinen, werden als ein Beweis der Güte der Schmierseife betrachtet. Die Seifensieder haben mancherlei zum Theil sehr verwerfliche Mittel angewendet, um sie künstlich zu erzeugen. So setzen manche Stärkmehl, andere die Grieben von feinzerschnittenem Talg zu, andere wenden zu Pulver zerfallenen Kalk an, was offenbar Verlust an Alkalseife bedingt durch Bildung von unwirksamer Kalkseife.

Toilettenseifen. Die Toilettenseifen sind mit reinen Materialien gearbeitete Seifen, denen hauptsächlich durch ätherische Oele ein angenehmer Geruch ertheilt worden ist. Heutzutage findet das Cocosöl, welches durch Behandlung mit starker Natronlauge so leicht sehr schön aussehende Seifen liefert, eine starke Verwendung. Da man kein Mittel kennt, seinen widerlichen Geruch zu zerstören, derselbe aber sehr viel weniger merklich ist, wenn man ebensoviel Talg zur Seife verwendet, solche Seifen auch sehr gut schäumen und sich leicht lösen, so entsprechen sie in diesen Beziehungen den Anforderungen. Der nicht leicht zu vermeidende Ueberschuss an Alkali in den häufig verwendeten kaltbereiteten Seifen hat den Nachtheil, dass er wesentlich die Veränderung und das Verschwinden des Aromas der zugesetzten ätherischen Oele veranlasst. Ist nicht alles Fett verseift, so schäumen die Seifen schlecht, ist viel fremde Salze enthaltende Soda oder auch nur ein grosser Ueberschuss derselben verwandt, so finden starke Ausblühungen der Salze beim Liegen der Seife statt, sie selbst und die Einwickelungspapiere verlieren alles Ansehen. Nur viel Erfahrung und Verarbeitung stets gleicher reiner Materialien macht es möglich, durch diese directe Bereitungsweise wirklich lobenswerthe Producte zu erzielen.

Früher führte man entweder die Parfümierung und Färbung der fertigen geruchlosen Kernseife aus, indem man die Seife mit einem eignen Instrumente in feine Blätter hobelte, und diese unter fleissigem Rühren in einem Kessel auf dem Feuer erweichte und schmolz, wobei meistens durch Zusatz von etwas Wasser ein gelindes Schleifen der Seife vorgenommen wurde, dann aber Farbe und ätherisches Oel vor dem Ein-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVII. S. 369.

füllen in die Form zugesetzt wurde, oder man benutzte die Methode der kalten Parfümierung, welche darin besteht, dass die gehobelte Seife mit den Farb- und Riechstoffen durch Walzen geknetet und vollständig gemengt und sofort geformt wird. Struve ¹⁾ in Leipzig hat eine hierzu geeignete Maschine, um diese gestossen oder pilirt genannten Seifen zu verfertigen, angegeben.

Zum Färben wird für Blau Ultramarin, für Roth Zinnober, für Braun in Alkali gelöster gebrannter Zucker angewandt. Durch Zusatz von etwas Weinstein zu Seife, welche mit Bittermandelöl parfümirt worden ist, soll diese pfirsichfarben (*Peach-blossom-soap* ²⁾) werden.

Zum Parfümiren dienen hauptsächlich ätherische Oele, Rosenöl, Zimmtöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Bittermandelöl, und statt dessen in neuester Zeit Nitrobenzol (s. d. Art.).

Das Marmoriren der Toiletteseifen geschieht stets indem man abwechselnd Schichten farbloser und homogen gefärbter Seife in die Form bringt und dann durch geeignetes Rühren mit einem Stabe die Marmorstreifen erzielt. Zusatz von Glycerin ³⁾ soll sehr geschmeidige, gut lösliche Seifen liefern. Durch Einverleibung von Stärkmehl ⁴⁾, 10 bis 30 Proc., benimmt man den zu Kugeln geformten Seifen die Sprödigkeit und die Neigung zu reissen. Unter dem Namen Mandelseife sind solche stärkehaltigen Seifen in neuerer Zeit beliebt geworden. Auch den Zusatz des Schleims von isländischer Flechte ⁵⁾ und von Eibischwurzel (*Savon de guimauve*) hat man empfohlen.

Eine vorzügliche sogenannte italienische Rasirseife wird, nach Faisst ⁶⁾, erhalten, wenn man Hammeltalg mit 12 Proc. Kalkhydrat verseift, die Fettsäure mit Schwefelsäure abscheidet und jene durch 30 Proc. 90grädiger Potasche verseift.

Die leichte Schaumseife bildet sich, wenn Oelseife, nicht Talgseife, mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{8}$ Wasser geschmolzen und mit einem Rührapparat solange gequirlt wird, bis sie mehr als das doppelte Volumen angenommen, dann sofort in die Formen geschöpft wird.

Die Transparentseifen erhält man durch Lösen von getrockneter Talgseife in der Wärme in ihrem gleichen Gewicht Alkohol. Die helle Flüssigkeit gießt man in Formen, worin sie erstarrt. Erst nach einigen Wochen pflegt die Seife genügend fest und hart zu sein. Man färbt dieselbe durch Curcumafinctor gelb, durch Zusatz alkoholischer Alkanna- und Cochenillelösung roth.

Unter dem Namen Rosenseife pflegt eine aus 2 Thln. Talg und 1 Thl. Oelseife mit Rosen- und Nelkenöl parfümirte, durch Zinnober rothgefärbte Seife verkauft zu werden. 12 Loth Zinnober, 2 Loth 3 Quent Rosenöl, 1 Loth Nelken- und Zimmtöl und 2 Loth Bergamottöl auf 25 Pfund Seife.

Windsorseife war ursprünglich eine gute mit wenig Kümmel- und Lavendelöl schwach parfümirte Seife. Jetzt ist diese früher sehr geschätzte *genuine Windsor-soap* wenig mehr gesucht, und man findet sehr verschiedene Fabrikate unter diesem Namen. Zur Bereitung der Windsorseife hat Weise ⁷⁾ folgende Vorschrift gegeben. 40 Pfund

¹⁾ Hirzel's Toilettenchem. 1857, S. 298. — ²⁾ Wagners, Lehrb. d. Technolog. 1859, Bd. II, S. 447. — ³⁾ Perrin, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 230. — ⁴⁾ Pohl, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 327. — ⁵⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. III, S. 398. — ⁶⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 158. — ⁷⁾ Böttger's Notizbl. 1854, Nr. 24; Dingl. prakt. Journ. Bd. CXXXV, S. 237.

reiner Talg, 17 bis 20 Pfund Olivenöl werden unter Anwendung von reiner Natronlauge, anfänglich 10grädiger, späterem Zusatz von 15grädiger, zuletzt 20grädiger so gekocht und abgerichtet, dass man eine möglichst neutrale Kernseife erzielt, die man nach dem Aus-salzen 6 bis 8 Stunden auf der Lauge im Kessel stehen lässt; man schöpft sie in flache Formen aus, drückt sie so lange, bis sich kein Fluss mehr zeigt, und rührt dann in die erhaltene Menge 20 Loth Kümmelöl, 12 Loth Bergamottöl, 6 Loth Lavendelöl, 6 Loth Thymianöl und 2 Loth spanisches Hopfenöl. Soll sie eine braune Farbe erhalten, so wird Zucker in einer kupfernen Pfanne bis zum starken Braunwerden erhitzt und der Seife zugemengt. Nach Waidele¹⁾ wendet man 70 Thle. Talg und 30 Thle. Olivenöl an und parfümirt 1000 Thle. der Seife mit 6 Thln. Kümmelöl, 12 Thln. Lavendelöl und eben so viel Rosmarinöl.

Die weisse Mandelschmierseife, *Crème d'amandes nacrée*, erhält man, wenn Schweineschmalz in einer Porcellanschale auf dem Sandbade unter beständigem Rühren erwärmt wird, bis eine breiartige Masse entstanden. Dann giesst man auf je 10 Pfund Schweineschmalz $2\frac{1}{2}$ Pfund einer reinen kaustischen Sodalaug von 36° B. (1,34 specif. Gewicht) hinzu und rührt eine Stunde lang, dann giesst man noch eben so viel derselben Lauge hinzu, rührt gut um und überlässt das Gemisch bei 60° bis 70° C. vier Stunden der Ruhe. Die fest gewordene Seife stösst man in einem marmornen Mörser, bis sie das seidenglänzende Ansehen angenommen, und parfümirt dieselbe durch Zusatz von Bittermandelöl.

Die Rasirpulver bestehen aus getrockneter gepulverter, und dann parfümirter Seife.

Seifenessenzen sind Lösungen von Oelseifen in starkem Wein-geist, die meist stark parfümirt sind.

Beimengungen. Man hat sich vielfach bemüht, aus einer gegebenen Menge Fett möglichst viel Seife darzustellen. Das einfachste ist eine sehr wasserreiche Seife zu verfertigen, und man hat es in dieser Kunst, die nachgerade das hauptsächlichste Streben der Seifensiederei geworden zu sein scheint, ausserordentlich weit zum Nachtheil der Consumenten gebracht; sie erlaubt nicht mehr den Werth einer Seife, ihren Gehalt an Wasser, dem Ansehen nach zu schätzen. Man hat aber auch nach anderen Zusätzen gesucht. Eine Menge von Vorschriften ist gegeben, um Leim und andere billige Abfälle der Seife einzuverleiben und dadurch ihre Masse zu vermehren, ohne dass sie auflört fest zu sein. So hat Chaptal empfohlen, Wollabfälle in Kalilauge zu lösen und in dieser Flüssigkeit Fett zu verseifen; Andere ziehen mit Salzsäure die Knochenerde aus Knochen aus, lösen die rückständige Gallerte in Aetzlauge; noch Andere erwärmen die ganzen Knochen mit Aetzlauge und kochen die allmählig zu Pulver zergangenen Knochen sammt der Flüssigkeit mit Fett zusammen, um die sogenannte Liverpool-Armenseife, ein braunes Gemisch von Seife, Gallerte und Knochenmehl von dem abscheulichsten Geruch, aber reich an Wasser, zu fabriciren. Wieder Andere glaubten Gewinn aus der Anwendung von Stärke zu ziehen. Heutzutage, wo man in der Fabrikation der gefüllten Seifen es so weit gebracht hat, dass man mit Leichtigkeit 50 und bis zu 70 Procen-te Wasser für Seife verkauft, sind alle diese Kunststücke obsolet geworden.

¹⁾ Prechtel's Encyclop. Bd. XIV, S. 471.

In neuester Zeit hat man Aetznatronlauge aus Kryolith mit Kalk zu bereiten und mit der Thonerde haltigen Lauge Seife zu kochen empfohlen ¹⁾. Es möchte meistens billiger zu stehen kommen, wenn man gutes Sodasalz zu demselben Zwecke benutzt.

Andere, wie Sheridan und Dunn, haben empfohlen, gemahlene Feuersteine mit ätzender Lauge zu kochen, und entweder nur die so erhaltene Flüssigkeit oder zugleich mit dieser das ungelöst gebliebene Pulver einer fertig gekochten Seife beizumengen. Man erhält auf diese Art nichts weiter als eine sehr alkalische gefüllte Seife. Wollte man mehr Kieselerde als Gallerte darin haben, so müsste man eine Wasserglaslösung zusetzen, was Gossaye ²⁾ vorgeschlagen hat, er mengt der Seife Wasserglaslösung von 1,45 specif. Gewicht zu. Nach Müller ³⁾ kann man jedoch nur der reinen Cocosölseife 24 Proc. kieselsaures Natron (Wasserglas) und 50 Proc. Wasser beimischen, ohne ihre Härte zu vermindern. Talg- und Oelseifen werden leicht dadurch ausgesalzen. Nach demselben liefert Ricinusöl ein der Cocosölseife in jeder Beziehung sehr ähnliches Fabrikat.

Zu erwähnen sind noch eine Reihe von Gemischen mit Seifen, zum Theil wie die sogenannte Sand- und Bimssteinseifen (*Sandsoap* und *Sapon-ponce*), aus mit Seife vor dem Erhärten zusammengerührtem feinem weissem Sand, 75 Proc. nach Karmarsch's Untersuchung, oder 20 bis 25 Proc. scharfem Bimsstein- oder Feuersteinpulver bestehend. Andere haben Pfeifenthon, gepulverten Speckstein, Walkerde empfohlen. Erstere Seifen befördern durch das scharfe eingemengte Pulver die Reibung beim Waschen sehr schmutziger Hände, die letztgenannten Seifen aber sollen mit Meerwasser gebraucht werden können.

Unter dem Namen Gallenseifen beschreibt Gaultier de Claubry ⁴⁾ ein Gemisch von Galle und Seife, welches wie erstere zum Fleckenausmachen zu benutzen, aber weit bequemer zu handhaben ist, weil es in fester Form sich leicht in erforderlichem Maasse auf das Zeug aufreiben lässt, während man von der flüssigen Galle leicht zu viel nimmt.

120 Gallenblasen von Ochsen werden geöffnet und ausgedrückt. Sie liefern etwa 35 Liter Galle. Aber die Galle pflegt so schnell in Fäulniss überzugehen und es finden sich darin schnell soviel Maden ein, dass sie gereinigt werden muss. Man vermischt deshalb 1000 Thle. Galle mit 7 Thln. Essigäther, dadurch verliert sie alsbald den schlechten Geruch, die Maden sterben und schwimmen oben auf, so dass man sie leicht entfernen kann. Die Galle verliert dadurch keine ihrer gesuchten Eigenschaften und widersteht sehr lange der Fäulniss.

Wenn man nun 2 Thle. Harz- oder Talgseife mit 1 Thl. gereinigter Galle versetzt im Wasserbade zergehen lässt und gut mischt, so erhält man die eigentliche Gallenseife. Auf gefärbten Zeugen, welche die Einwirkung von Seife nicht vertragen, darf sie natürlich nicht angewandt werden.

Versetzt man die gereinigte Galle nur mit etwas kaustischer Kalilauge und dampft im Wasserbade zur Pillenconsistenz ein, so erhält man ein bisweilen ebenfalls Gallenseife genanntes Product. Es greift aber die Stoffe, welche man mit Galle zu waschen für nöthig findet, in

¹⁾ Pogg. Annal. d. Phys. Bd. XCVI, S. 152; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 365; Bd. XCXXXI, S. 449. — ²⁾ Wagner's polyt. Jahresber. 1855. S. 81. — ³⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. XXXVIII, S. 306. — ⁴⁾ Bullet. de la Soc. d'Encour. Mai 1859, p. 268; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 159.

der Regel zu sehr an. Gagnage's Vorschrift, die entleerten Gallenblasen in Salz zu conserviren, nachher durch Kochen mit kaustischer Lauge dieselben zu lösen und dies als Gallenseife zu benutzen, ist nur als eine Verfälschung zu bezeichnen. Eine andere Vorschrift für Gallenseife (für Seidenzeuge) lautet: In 2 Pfund Ochsen-galle wird 1 Pfund gute Kernseife, die man fein geschabt hat, unter Erwärmen gelöst und so lange eingedickt, bis ein Tropfen der Masse beim Abkühlen sofort fest wird. In die noch warme Masse rührt man ein Gemenge aus 2 Loth Honig, 3 Loth Zucker, $1\frac{1}{2}$ Loth venetianischem Terpentin und 4 Loth Salmiakgeist. Die daraus geformten Kugeln trocknet man in gelinder Wärme. Dies Präparat wird auch häufig unter dem Namen Fleckseife oder Fleckkugeln verkauft. Eine einfachere Vorschrift lässt (für Cattune und Seidenstoffe) 1 Pfund Seife mit $\frac{1}{2}$ Pfund Ochsen-galle und 3 Loth venetianischem Terpentin mischen. Fleckkugeln für Pech- und Oelflecken werden bereitet, indem man zu 16 Thln. weisser Seife 3 Thle. Potasche und 2 Thle. Wachholderöl mischt; schwarze Fleckkugeln für Essig- und Weinflecken, indem man 16 Thle. Seife mit 2 Thln. Terpentinöl und 1 Thle. Salmiakgeist vermischt und mit Kienruss die Masse schwarz färbt. Eine andere Fleckseife wird bereitet, indem man 16 Thle. Marseiller Seife schabt, mit Weingeist übergiesst und darin bei gelinder Wärme zerrührt, dann 8 Eidotter mischt, in denen man 2 Thle. Terpentinöl vertheilt hat. Tromsdorff empfiehlt diesem Gemisch soviel Magnesia zuzusetzen, dass eine steife Masse entsteht, aus der man Kugeln formen kann. Weitere Vorschriften zu Fleckkugeln sind: 16 Thle. venetianischer Seife, in Wasser zu Teig zerlassen, werden mit 1 Thle. gepulvertem weissem Vitriol und ebensoviel zerriebnem rothem Bolus, $\frac{1}{3}$ Thl. Kienruss und $\frac{1}{2}$ Thl. Salmiakgeist versetzt, um die braunen Fleckkugeln zu erhalten; die grünen bereitet man durch Vertheilen von 1 Thl. gestossenem Grünspan und ebensoviel Potasche in 16 Thln. weisser Seife. Die daraus geformten Kugeln trocknet man langsam.

Es sei hier noch die sogenannte Chlorseife (*Savon chloruré*) erwähnt, die, abgesehen von einigen ganz unvernünftigen Vorschriften, in der Art bereitet wird, dass fertiger Seife Javelle'sche Lauge eingerührt wird. Dieselbe wird nur sehr geringe bleichende Wirkungen haben können.

Bestandtheile der Seife. Nach Erwähnung so vieler Zusätze zur Seife, und nach dem stets wechselnden Wassergehalte derselben, leuchtet es ein, dass man vielfach versuchen musste, Seife auf eine leichte Weise auf ihren Gehalt an fetten Säuren, aber auch auf ihren Gehalt an freiem und gebundenem Alkali zu prüfen, und die etwaigen fremden Beimengungen dabei zu bestimmen, sofern dies erforderlich.

Gewöhnliche Kernseife des Handels enthält nun im Durchschnitt aus einer sehr grossen Zahl Analysen 23,1 bis 30,1 Wasser, 7,2 bis 8,2 Natron (NaO) und 62 bis 70 Fettsäuren, oder im wasserfreien Zustande durchschnittlich auf 10,4 Natron (NaO) 89,6 Fettsäuren.

In den meisten Fällen genügt die Kenntniss der Grösse des Wassergehaltes, und es reicht dazu aus, die Seife zu schaben und auf dem Wasserbade oder an einem warmen Ort zu trocknen; oder man trägt die Seife in eine kochende gesättigte Kochsalzlösung, welche ihr alles überflüssige Wasser entzieht und sie zu einer wasserarmen Masse zusammenzuballen veranlasst. Genaue Resultate erlangt man auf letztere Weise nicht, aber leicht durch Trocknen.

Heeren¹⁾ empfiehlt zur Bestimmung der Fettsäuren 5 Grm. der zu untersuchenden Seife zu schaben und abzuwiegen und in sechs Esslöffel voll Regenwasser in einer kleinen Porcellanschale in der Wärme aufzulösen, sodann etwa 30 Tropfen Salzsäure zuzufügen und zu erwärmen, bis die Fettsäure als klares Oel obenaufschwimmt. Man fügt nun auch 5 Grm. weisses Wachs hinzu und lässt, nachdem dieses mit den fetten Säuren zusammengeschmolzen ist, erkalten. Es ertheilt dieses dem Fette eine genügende Härte, um es nachher leicht aus der Porcellanschale herausheben, mit etwas Löschpapier abtrocknen und endlich auf einem tarirten Uhrglase schmelzen zu können, um die letzte Feuchtigkeit zu verjagen. Aus frischen guten Kernseifen erhält man nach dieser Methode 60 bis 70 Proc., aus gefüllten Seifen etwa 45 Proc., bisweilen noch viel weniger, bei schlechten Sorten kaum 20 Proc. fette Säuren. Kernseifen enthalten in der Regel etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. fremde Salze und kaum Spuren von Glycerin, amorphe und gefüllte Seifen häufig 4 bis 5 Proc. fremder Salze und etwa $2\frac{1}{2}$ Proc. Glycerin.

Wenn man eine Seife genauer untersuchen will, um z. B. ihre Brauchbarkeit für Türkischrothfärberei zu erfahren, wo ein Ueberschuss von freiem Alkali sehr nachtheilig ist, so wiegt man 10 Grm. frischer Seife ab, lässt sie feingeschabt an der Luft liegen, bis alles etwa vorhandene kaustische Alkali Kohlensäure aufgenommen hat, dann trocknet man sie auf dem Wasserbade, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und findet so sehr annähernd den Wassergehalt. Die trockene Seife löst man in starkem Alkohol. Man giesst die alkoholische Seifenlösung von den abgesetzten unlöslichen Salzen, dem freien kohlensauren und schwefelsauren Natron und Kali und Chlornatrium ab, spült diese nochmals mit etwas Alkohol ab, verdampft die alkoholische Seifenlösung, zersetzt dieselbe unter Zufügung von Wasser und Salzsäure, fügt Wachs hinzu, lässt erstarren und wiegt die fetten Säuren. Die darunter stehende wässrige Lösung giebt beim Abdampfen zur Trockne die mit dem Fett verbunden gewesene Menge von Alkali als Chlorverbindung. Sollte man es mit gemischter Natron- und Kaliseife zu thun haben, so müssen diese auf gewöhnlichem analytischen Wege getrennt werden.

Den Rückstand bei der Lösung der Seife in Alkohol trocknet man, er entspricht der Menge des kohlensauren Alkalis, der fremden Salze und etwa eingemengten Körpern, Schwefeleisen, Eisenoxyd, Stärke u. s. f. Man löst denselben in Wasser welches die unlöslichen Substanzen zurücklässt, die man auf einem tarirten Filter sammeln, trocknen und wiegen kann; endlich mag es mitunter passend erscheinen, auch diesen Rückstand noch zu glühen. Die wässrige Lösung enthält das kohlensaure Alkali, dessen Betrag man durch Zutropfen von titrirter Schwefelsäure ermittelt. Den Betrag der mit in Lösung übergegangenen schwefelsauren Alkalien und des Kochsalzes erfährt man, wenn man von dem Gewicht des Rückstandes der alkoholischen Lösung das Gewicht der auch in Wasser unlöslichen Substanzen und zugleich das der gefundenen kohlensauren Alkalien abzieht. Wünscht man eine Ansicht darüber zu erhalten, welche Art von Fett zu der Seifenbereitung verwandt worden sein könnte, so zerlegt man 10 Grm. frischer Seife mit sehr verdünnter Schwefelsäure und untersucht den Schmelz-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 313.

punkt der ausgeschiedenen fetten Säuren. Nach Stöckhardt ¹⁾ erstarren die auf diese Weise erhaltenen Fettsäuren:

aus reiner Talgseife	bei 44° bis 45° C.
„ reiner Palmölseife	„ 38 „ 39 „
„ 1 Thl. Talg- und $\frac{1}{3}$ Thl. Cocosöl	„ 32 „ 33 „
„ 1 „ „ „ $\frac{1}{2}$ „ „ „	„ 29 „ 30 „
„ 1 „ „ „ 1 „ „ „	„ 27 „ 28 „
„ 1 „ Palm- „ $\frac{1}{2}$ „ „ „	„ 27 „ 28 „
„ reiner Cocosölseife	„ 23 „ 24 „

Ferner sättigen nach ihm:

100 Thle. fette Säuren aus reiner Talgseife	12 Thle. Natron
100 Thle. „ „ aus Palmölseife	13 Thle. „
100 Thle. „ „ aus Cocosölseife	14 Thle. „

Er fand dass man in Kernseifen durchschnittlich 2,3 Thle. freies kohlen-saures Natron, entsprechend 1,3 Thln. reinen Natron (NaO), in gefüllten oder amorphen Seifen 4,7 Thle. kohlen-saures, entsprechend 2,7 Thln. Natron auf je 100 Thle. fette Säuren anzutreffen pflegt.

Will man sich auch noch überzeugen, ob und wieviel Fett im ungebundenen Zustand in der Seife vorhanden ist, wieviel sich der Verseifung entzogen hat, so empfiehlt Dumas, die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen, die abgeschiedene fette Substanz mit Barytwasser zu behandeln und die gebildete Barytseife mit Weingeist zu extrahiren, der nur das unverseifte Fett löst.

Da nun aber weder das freie Alkali noch das unverseifte Fett in grosser Menge vorhanden zu sein pflegen, beide aus betrügerlicher Absicht kaum zugesetzt werden können, freies Fett sich schon dadurch zeigt, dass keine klare Seifenlösung mit solcher Seife erhalten werden kann, die Menge des freien Alkalis sich beurtheilen lässt nach der Menge von Weinstein, welche man einer kochenden Lösung von Seife zusetzen kann, ehe durch Zersetzung von Seife eine Trübung der Flüssigkeit entsteht, so empfiehlt Bolley ²⁾, 1 Grm. Seife in ein kleines, höchstens eine Unze fassendes Becherglas zu bringen, dieselbe mit etwas Aether zu übergiessen, dann Essigsäure zuzufügen. Es bilden sich rasch zwei Schichten: die obere ätherische enthält die ausgeschiedenen fetten Säuren (und das Harz), die untere wässrige die Alkalien an Essigsäure gebunden, die fremden Salze und die absichtlichen Zusätze. Die meisten der letzteren finden sich als Bodensatz oder schwimmen, wie Stärkmehl. Man beginnt nun mit der Vorsicht, dass die schweren Körper in dem Becherglas liegen bleiben, beide Flüssigkeiten durch den Trichter *a* in die Pipette Fig. 66 zu giessen, wo sie sich wieder über einander lagern. Man spült das Becherglas mit Aether und Wasser nach und lässt durch Einblasen in *a* oder Neigung der Pipette die wässrige Lösung in eine kleine Platinschale ablaufen, in der man sie auf dem Wasserbade zur Trockne abdampfen kann, wenn man aufgelöste organische Stoffe darin vermuthet. Den Rückstand glüht man und prüft ihn auf vorhandenes Kochsalz oder Glaubersalz, oder man neutralisirt ihn sofort mit Salzsäure und zieht den Rückstand als Chlorkalium und Natrium in Rechnung, wobei 58,5 Thle. Rückstand = 31 Thln. Natron (NaO), und 74,5 Thle. Chlor-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVIII. S. 395. — ²⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 387.

kalium als 47 Thle. Kali (KO) zu berechnen sind. Damit man die wässerige Lösung vollständig aus der Pipette in die Schale bringe, ist

Fig. 66.



es nöthig, mindestens zweimal etwas reines Wasser durch *a* einzugiessen und durch *b* in die Abdampfschale zuzufügen und mit einzudampfen. Die ätherische Lösung giesst man in das gereinigte und tarirte kleine Becherglas zurück, spült die Pipette mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether nach und verdampft auf dem Wasserbade äusserst leicht die sehr flüchtigen Lösungsmittel der fetten Säuren und des Harzes.

Müller ¹⁾ empfiehlt folgendes Verfahren: 2 bis 3 Grm. Seife werden in einem etwa 150 CCM. enthaltenden Becherglase mit Wasser übergossen, in der Wärme gelöst, mit einer 3- bis 4fach grösseren Menge titrirter verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zur Ausscheidung der fetten Säuren als klares Oel erwärmt, dann erkalten gelassen. Unterdessen hat man ein kleines Filter getrocknet und gewogen, dann befeuchtet

man es, giesst die wässerige Flüssigkeit durch und wäscht das Filter mit kaltem Wasser nach. Hierin bestimmt man mittelst titrirter alkalischer Lösung, reinem kaustischen Natron oder, wenn man die Salzlösung nicht weiter untersuchen will, mit titrirter Zuckerkalklösung die freigebliebene Schwefelsäure, wodurch sich der von den Alkalien der Seife gebundene Theil ergibt.

Das Filter mit seinem Gehalt an fetten Säuren setzt man auf die Mündung eines kleinen tarirten Becherglases; beim Erwärmen filtrirt das meiste Fett und verdampft das wenige Wasser leicht. Das Mehrgewicht des Glases nach Abzug des Filters ergibt das Gewicht der fetten Säuren; wenn sich im Filter aber nennenswerthe Mengen fester Substanz finden, so glüht man es und ermittelt das Gewicht des Rückstandes.

Offenbar wäre es zweckmässig, nach Heeren's Methode, durch Wachszusatz das Fett ohne Filter zu scheiden und wo nöthig die festen unlöslichen Bestandtheile allein auf dem Filter zu sammeln. Wendet man ferner statt titrirter Schwefelsäure, titrirte Oxalsäurelösung an, so kann man, wie Bolley, auch auf Chlor und Schwefelsäuregehalt die wässerige Lösung untersuchen, am besten, indem man sie in zwei gleiche Hälften theilt, in der einen den freien Säuregehalt, in der anderen nach Eindampfen und Glühen den Kohlensäure- und Chlorgehalt bestimmt.

Enthält die Seife freies kaustisches Alkali, so bleibt dies beim Fällen der gelösten Seife mit Chlorbarium in Lösung, und lässt sich hier erkennen. Beigemengtes kohlen saures Natron bleibt beim Lösen der getrockneten Seife in ganz starkem Alkohol zurück. Zur Bestimmung des Natrons in der Seife erhitzt man etwa 5 Grm. mit überschüssiger titrirter Schwefelsäure, lässt die Fettsäuren sich abscheiden und bestimmt dann durch Zurücktitriren mit kaustischem Natron die Menge der überschüssig zugesetzten Säure; die Differenz giebt dann die zur Neutralisation des Natrons der Seife verwendete Säure und daraus die Menge des Natrons selbst.

Die Seifenindustrie, wie sie sich jetzt entwickelt hat, zuerst namentlich in fast unglaublicher Ausdehnung in England, ist seit der Anwen-

¹⁾ Polyt. Centralbl. 1852, S. 913; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 357.

dung der künstlichen Soda, deren Verbrauch zu einem wesentlichen Theile von diesem Gewerbe abhängt, eins der wichtigsten Glieder der gesammten chemischen Industrie geworden. Erst in der Mitte des 17. Jahrhunderts wurden Marseille, Toulon und Lyon bedeutend in der Seifenfabrikation. In Marseille erzeugte man zwar schon vor 2000 Jahren Seife, aber erst seit 1808, nach Entdeckung der künstlichen Sodaerzeugung durch Leblanc, ist die dortige Seifenfabrikation allmählig zu enormer Ausdehnung gestiegen und werden jetzt neben 250000 Ctr. Olivenöl 200000 Ctr. Oel aus Lein-, Ravisen-, Sesam- und Baumwollensamen dort alljährlich verbraucht ¹⁾. 1829 erzeugte man 800000 Ctr. Seife in 32 Fabriken; 1850 in 48 Fabriken 1000000 Ctr., in neuester Zeit 1200000 Ctr. im Werth von 13½ Million Thaler ²⁾. In England soll jährlich an 1½ Million Centr. Talg, 100000 Cocosnussöl und 500000 Centr. Palmöl zu Seife versotten werden.

Anwendung. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht zum Theil auf ihrer Zersetzung durch viel Wasser (s. Seite 754). Das freierdende verdünnte Aetzkali oder Natron wirkt lösend auf vorhandenes Fett und Schmutz, ohne die Gewebe oder die Haut so stark anzugreifen, als eine Lösung von reinem Alkali. Es scheint, dass die ausgeschiedenen sauren Salze der fetten Säuren einen gewissen Schutz bieten. Zugleich sind diese selbst von Nutzen für die Reinigung, indem sich viele Substanzen, namentlich aber die Fette, emulsionsartig darin suspendiren, durch Wasser genetzt und abgespült werden können. Ein fernerer Vortheil bei ihrer Anwendung besteht in der Form, welche gestattet, jede beliebige kleine Menge zu verwenden und durch Aufseifen zuerst nur die Reibung und die emulsionsartige Lösung des Schmutzes in Anwendung zu bringen. Sobald mehr Wasser Zutritt, wird Alkali frei und äussert seine Wirkung, wird aber auch sofort durch das viele Wasser so verdünnt, dass es nicht zerstörend wirken kann.

Die mechanische Wirkung der Reibung sucht man nicht selten durch Anwendung von Bürsten, welche man einseift, oder durch Schlagen mit Holzämmern, oder indem man die Gewebe in Fässern mit Holzkugeln umlaufen lässt, oder durch Unterlegen von mit Zink bekleideten gefürchten Brettern zu ersetzen, aber natürlich mit mehr oder minder nachtheiliger Beschädigung der Gewebe, durch die stärkere mechanische Einwirkung.

Die rein chemische Leistung der Seife kann durch freies Aetzkali billiger erzielt werden, aber aus den oben berührten Gründen nicht mit der gleichen Sicherheit für die Schonung der Gewebe und nicht ebenso wirksam bei gleicher Verdünnung, weil man dieselben sogleich mit einer vorher ganz verdünnten Lösung behandeln muss, und nicht die im Augenblick der Zersetzung der Seife durch Wasser sich abscheidende concentrirtere Alkalilösung anwenden kann. Man sucht deshalb die Seife durch concentrirtere Lösung von kohlen-saurem Alkali, welche nicht ätzend und nicht so zerstörend wirkt, dabei am allerwohlfeilsten ist, zu ersetzen. Aber dieselbe löst das Fett, die eiweiss-haltigen Stoffe, überhaupt den Schmutz nicht so leicht, wie kaustische Lauge. Dennoch findet sie heut zu Tage viel Anwendung, nicht nur zum Reinigen gröberer Stoffe, Holz, z. B. Fussböden, Treppen u. s. w., sondern auch in der Dampf-

¹⁾ Mohl, Dingler's polyt. Journ. Bd. LIX, S. 78. — ²⁾ Berlin, amtlicher Ber. über d. Pariser Ausstell. 1855; Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. Bd. II, S. 141.

wäsche für feinere Gewebe, wobei nur darauf zu achten, dass kein Theil der Gewebe trockenem Dampf ausgesetzt werde, indem dann die Sodalösung bis zu einer nachtheiligen Concentration verdampft. Eine nachtheilige Wirkung des kohlensauren Alkalis wird auch eintreten, wenn die Gewebe vorher mit Berlinerblau gebläut waren, weil dieses dann zersetzt wird unter Zurücklassung von Eisenoxyd, welches von der Faser aufgenommen wird, und sie gelb färbt.

Man hat in den letzten Jahren auch versucht Wasserglas statt Seife zum Waschen anzuwenden; die Berichte über derartige Versuche sind meistens ungünstig.

Der grösste Uebelstand bei Anwendung der Seife liegt in dem Gehalt des meistens an bequemsten zu Gebote stehenden Wassers an Gyps und anderen Kalksalzen. Hier findet dann eine Zersetzung der Seife in der Art statt, dass sich unlösliche Kalkseife und ein unwirksames Alkalisalz, schwefelsaures Natron z. B., bildet; es kann hier dann keine lösende Einwirkung der Seife stattfinden; die Kalkseife schlägt sich überdies in den Geweben nieder, welcher Niederschlag bald sehr gelb wird und geradezu als ein sehr übler Schmutz betrachtet werden muss, der nur sehr schwer wieder zu entfernen ist, da er fast nur der mechanischen Behandlung weicht. Sobald man daher nicht im Stande ist, sich möglichst kalkfreies sogenanntes weiches Wasser zu verschaffen, thut man sehr wohl, die zum Waschen und ersten Spülen erforderliche Menge unter Zusatz einer passenden Menge Soda zum Kochen zu erhitzen, absetzen zu lassen und hell von dem Niederschlage abzuziehen. Diese Reinigung des harten Wassers durch Soda vor dem Zusammenbringen mit Seife bedingt eine wesentliche Ersparniss, wie ein Beispiel leicht zeigt; enthält das Wasser in 100000 Thln. 30 Thle. Kalk (CaO), und es enthält zuweilen doppelt und dreimal so viel (vergl. Wasser, Härte desselben), so sind auf 100000 Liter Wasser etwa 57 Kilogr. reine oder 63 Kilogr. 90grädige Soda erforderlich, um es weich zu machen. Wendet man keine Soda an, so wird das Wasser zuerst ungefähr 145 Kilogr. Seife (mit 8 Proc. Natron) zersetzen und unwirksam machen; der Preis der angegebenen Mengen von Soda und Seife wird sich etwa wie 1:16 verhalten.

Die Anwendung von Walkelerde oder Bolus, oder von einem Gemisch aus Pfeifenerde, feinem Sand und Soda statt Seife kann man als einen Versuch mit Surrogaten betrachten, von denen die ersteren nur die mechanische Wirkung, letztere die ganze Leistung der Seife ersetzen sollen, jedoch keineswegs genügen. F.

Seife, alicantische, s. Seife, spanische.

Seife, amorphe, nennt Stöckhardt¹⁾ (im Gegensatz zur Kernseife) die durch Verseifen von Fetten, namentlich Cocusnussöl, mit concentrirten Laugen ohne Aussalzen erhaltenen unreinen Seifen, die sowohl Glycerin als die Unreinigkeiten der Soda eingemengt enthalten, und meistens viel wasserreicher sind als die Kernseifen. Fe.

Seife, Bécœur's, oder sogenannte Arsenikseife, ein Gemenge von Seife mit arsenigsaurem Kali, Camphor u. dergl., welche namentlich zum Ausstreichen von Thierbälgen benutzt wird, um sie gegen Zerstörung durch Insecten zu schützen. Eine gewöhnliche Vor-

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 299 u. 386.

schrift ist: 100 Seife, 100 arsenige Säure, 36 Potasche, 12 Kalk, 15 Camphor; die geschabte Seife wird mit wenig Wasser in der Wärme gelöst, dem Seifenleim die Potasche und der Kalk, und dann der Arsenik zugesetzt, worauf nach dem Erkalten der Camphor einge-
führt wird. Fe.

Seife, conservirende; oder Arsenikseife, s. Seife, Bécœur's.

Seife, durchscheinende oder transparente, s. unter Seife.

Seife, französische, heisst die Oelseife, weil die Fabrication seit alten Zeiten in Marseille zu Hause ist.

Seife, grüne, s. Schmierseife unter Seife s. 167.

Seife, harte, oder Natronseife s. S. 753.

Seife, Marine-. *Marine soap*. Unter diesem Namen ist in England eine sehr wasserreiche Cocosnussölseife empfohlen, weil sie sich auch zum Waschen im Meerwasser eignet, wozu gute Talgseife nicht brauchbar ist, weil sie sich nicht darin löst. Fe.

Seife, marmorirte, s. Seife s. 762.

Seife, medicinische, *Sapo medicatus*, *S. medicinalis*, ist ein pharmaceutisches Product, zu dessen Bereitung von den Pharmakopöen verschiedener Länder verschiedene Vorschriften gegeben werden.

Nach der Württemberger Pharmakopöe werden 2 Thle. Provencer-Oel mit einem Theile frisch bereiteter Aetznatronlauge (von 1,33 specif. Gewicht, 43° Beck) in einer Porcellanschale unter anhaltendem Umrühren so lange der Wärme des Wasserbades ausgesetzt, bis die Masse ganz gleichförmig erscheint und dick zu werden anfängt. Man bringt sie dann in Papierkapseln, lässt sie an einem mässig warmen Orte fest werden, zerschneidet sie in würfelförmige Stückchen und trocknet sie in gelinder Wärme vollständig aus.

Eine hiermit fast ganz übereinstimmende Vorschrift findet sich in Geiger's Handbuch der Pharmacie, Bd. II, S. 1017.

Die Hannoversche Pharmakopöe verfährt wie folgt: 1 Pfund kohlen-saures Natron wird in 8 Pfund destillirtem Wasser gelöst, die Lösung in ein verschliessbares Glasgefäss gethan und in demselben mit 4 Unzen zuvor gelöschtem Aetzkalk gemischt. Wenn die Lauge nach öfterem Umschütteln sich ätzend erweist, so schüttet man 5 Pfund derselben in ein weitmündiges Glasgefäss, fügt 1 Pfund Provenceröl hinzu und digerirt das Gemisch, welches öfters geschüttelt werden muss, einige Tage, bis ein gleichmässiger Brei entstanden ist. Diesen bringt man in einer Porcellanschale auf das Sandbad, lässt drei Stunden lang kochen und trocknet endlich das Ganze völlig ein.

Die Preussische Pharmakopöe giebt folgende Vorschrift: Man schmilzt frisches Schweineschmalz und Provenceröl, von jedem 1 Pfund, in einer Porcellanschale zusammen und fügt allmählig 14 Unzen frisch bereitete Aetznatronlauge von 1,33 specif. Gewicht hinzu. Das Gemenge wird 3 bis 4 Stunden im Dampf-bade bei 40° bis 50° C. erhitzt, mittlerweile öfters umgerührt und allmählig mit 4 bis 6 Unzen destillirtem Wasser gemischt. Wenn die Masse anfängt zu erhärten,

stellt man sie mit dem Gefässe einige Tage an einen mässig warmen Ort, bis die Seife völlig hart erscheint, schneidet dieselbe in kleine Stücke und löst diese im Dampfbade in der doppelten Menge destillirtem Wasser auf, fügt 3 Unzen Aetznatronlauge hinzu und digerirt weiter im Dampfbade 3 bis 4 Stunden lang unter öfterem Umrühren. Alsdann fügt man eine filtrirte Lösung von 6 Unzen Kochsalz in 18 Unzen destillirtem Wasser hinzu und steigert die Hitze unter fortgesetztem Rühren bis auf 90° bis 100° C., damit die Seife sich vollkommen scheidet. Nach dem Erkalten wird sie von der darunter befindlichen Lauge abgenommen, mit destillirtem Wasser gewaschen, zwischen Leinwand mit Vorsicht tüchtig gepresst und an einem warmen Orte vollends getrocknet.

Statt des Olivenöls ist früher öfters Mandelöl genommen, was jedoch das Präparat nur vertheuert, ohne seine arzneiliche Wirksamkeit zu erhöhen oder zu verbessern. Durch den Zusatz von Schmalz zum Oel bezweckt die Preussische Pharmakopöe eine härtere Seife zu erzielen.

Es ist zweckmässig, das Verseifen zu beschleunigen, damit die Aetzlauge nicht mittlererweile wieder Kohlensäure absorbirt und dadurch theilweise zur Saponification unbrauchbar wird. Mohr hält mit Recht für unnöthig eine Lauge von 1,33 specif. Gewicht anzuwenden, und nachher mit Wasser zu verdünnen; er schlägt daher vor eine schwächere Lauge von 1,18 zu nehmen, von welcher man etwa ebensoviel zu nehmen habe als vom Fett. Man kocht das Gemenge auf freiem Feuer, bis eine durchsichtige zähe leimartige Masse, der sogenannte Seifenleim, entstanden ist, welchen man nun sofort aussalzen, d. h. durch Zusatz von Kochsalz die Seife aus der wässerigen Lösung abcheiden kann, und so in viel kürzerer Zeit, einigen Stunden, die Operation beenden. Es bleiben in der wässerigen Flüssigkeit das überschüssige Natron, das Glycerin und das Kochsalz mit etwa vorhandenen fremden Salzen gelöst (Mohr). Durch das nochmalige Auflösen der Seife nach der Preussischen Pharmakopöe und Erwärmen mit Aetzlauge bezweckt man eine völlige Verseifung des Fetts, wenn ja einzelne Theile desselben sich ihr noch entzogen hätten.

Was den Vorgang bei Bereitung der medicinischen Seife betrifft, so muss dieserhalb auf den Artikel Seife (S. 749) verwiesen werden, nur sei hier bemerkt, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen der Vorschrift der Württembergischen und Hannoverschen Pharmakopöe einerseits und der Preussischen andererseits stattfindet, sofern nämlich jene das Glycerin in der Seife lassen, diese aber dasselbe durch das Vermischen der Seifenlauge mit Kochsalz und nachheriges Waschen und Pressen entfernt (S. 754). Es steht natürlich bei den Aerzten, zu entscheiden, welchen Einfluss dies auf die arzneiliche Wirksamkeit der Seife hat.

Die medicinische Seife stellt im frischen feuchten Zustande eine gelbliche, feste, knetbare Masse dar, die aber in warmer Luft nach und nach weiss und hornartig durchscheinend wird, so dass sie sich pulvern lässt. Bleibt sie weich, so ist dies ein Zeichen, dass das Fett nicht gehörig verseift war. In diesem Falle wird sie leicht ranzig, nimmt statt des eigenthümlichen milden Seifengeruchs einen unangenehmen Geruch an und färbt sich bräunlich. Eine richtig beschaffene Seife löst sich ohne Rückstand in Wasser und Weingeist. Sie soll möglichst wenig freies Alkali enthalten und nur schwach alkalisch schmecken. Abgesehen davon, dass jede Alkaliseife eine alkalische Reaction zeigt,

wird man nach den gegebenen Vorschriften der Württemberger und besonders der Hannoverschen Pharmakopöe nicht erwarten dürfen, dass alles freie Alkali entfernt worden sei. Ist die Menge desselben bedeutend, so efflorescirt es häufig als kohlen-saures Salz auf der Oberfläche der Seife.

Es sind noch verschiedene Seife enthaltende Gemenge officinell, die hier als Anhang erwähnt werden sollen.

Die nach der preussischen Pharmakopöe bereitete Guajacseife ist eine grünlichbraune Masse, die man erhält, wenn man 8 Thle. Aetzkalilauge von 1,34 specif. Gewicht mit 16 Thln. Wasser verdünnt und darin 6 Thle. Guajacharz oder überhaupt soviel als die Lauge beim Erwärmen zu lösen vermag auflöst, dann filtrirt und vorsichtig bis zu Pillenmassenconsistenz abdampft. Die Jalappenseife ist nur eine Mischung von Jalappenharz mit medicinischer Seife, welches man erhält, wenn man 2 Thle. Harz und ebensoviel Seife mit 4 Thln. Weingeist digerirt und die erhaltene Lösung soweit abdampft, dass nur noch $4\frac{1}{2}$ Thle. Gewicht zurückbleiben. Terpentinselbst nennt die Pharmakopöe ein Gemisch von gleichen Theilen weissen Seifenpulvers und Terpentinöls, dem man $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes feingepulvertes kohlen-saures Kali zumischt. Die früher gebräuchliche *Sapo Starkeyanus*¹⁾ bestand nur aus Terpentin, Terpentinöl und kohlen-saurem Kali. Ueber Seife zu Opodeldoc s. d. Art. Bd. V, S. 723. Spiessglanzseife (*Sapo stibiatus vel antimoniatus*) ist ein Gemenge von in Alkali gelöstem Goldschwefel mit medicinischer Seife, welches man erhält, indem man 1 Thl. Schwefelantimonnatrium in 6 Thln. Wasser löst, $1\frac{1}{2}$ Thl. medicinische Seife zumischt und die Masse zu Pillenconsistenz verdampft, oder indem man 1 Thl. Goldschwefel in soviel verdünnter Kalilauge als eben erforderlich ist, auflöst, 6 Thle. medicinische Seife zusetzt und zu Pillenconsistenz verdampft. Frisch ist dies Gemenge in Wasser löslich, grau von Farbe, sollte es beim Abdampfen röthlich werden, so setzt man etwas Aetzlauge zu. Es muss vor der Luft geschützt, in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Flüssige Spiessglanzseife *Liq. saponis stib.* oder *Sulphur aurat. liq.* oder *Tinct. Antim. Jacobi* ist jene in schwacher Kalilauge gelöste Seife. (V.) Wp.

Seife, schwarze, s. Schmierseife unter Seife S. 767.

Seife, spanische weisse, Alicantische Seife, Venetianische oder Marseiller Seife, *Sapo hispanicus albus*, *S. alicantinus*, *S. venetus*, *S. massiliensis*, sind Bezeichnungen für die Oel-Natronseife, welche hauptsächlich aus Marseille kommt, früher auch aus Venedig oder aus Spanien bezogen wurde, jetzt aber auch in England wie in Deutschland vielfach fabricirt wird. Diese Seife wird vielfach in der Technik, in der Färberei, Tuchmacherei u. s. w. angewendet, sie wird namentlich auch in den Apotheken gebraucht, doch nur zu äusserlichem Gebrauch, zu Seifenspiritus, Opodeldoc u. dergl. Oft werden die oben angegebenen Namen als ganz gleichbedeutend angenommen; zuweilen bezeichnet man als Venetianische Seife eine etwas weniger reine Seife, zuweilen ist diese Seife auch marmorirt. F.

Seife, venetianische, s. Seife, spanische.

Seife, weiche, heissen die Kaliseifen, S. 753.

¹⁾ Mohr's Comment. z. preuss. Pharm. Bd. II, S. 286.

Seifengebirge werden alle Sand-, Geschiebe- oder Lehmablagerungen genannt, welche Metallkörner, Körner und Krystalle verschiedener Erze oder Edelsteine enthalten und aus denen man diese durch den Process des Auswaschens (des Ausseifens) gewinnt. Solche Ablagerungen gehören der Diluvialperiode, zum Theil auch der Alluvialperiode an.

K.

Seifengeist, Seifenspiritus, *Spiritus saponatus*. Eine Lösung von Olivenölseife in schwachem Weingeist; man nimmt 1 Pfd. feste Oelseife (weisse spanische Seife) und löst sie in 4 Pfd. Alkohol von 0,933 specif. Gewicht (50 bis 52° Tralles oder nahe 44 Gewichtsprocent); nach den Pharmakopöen wird häufig stärkerer Spiritus mit einem aromatischen Wasser gemischt; so nimmt die preussische Pharmakopöe 3 Pfd. Alkohol von 0,900 specif. Gewicht (66° Tr. oder 59,2 Gewichtsprocent) und 1 Pfd. Rosenwasser. Die reine Seife löst sich leicht und vollständig in dem Branntwein, Kalksalze und andere Unreinigkeiten bleiben zurück; bei starker Abkühlung scheidet sich vielleicht eine geringe Menge stearinsaures Natron in Krystallen ab.

Fe.

Seifenleim heisst die concentrirte wässerige zähe Lösung von Seife (s. S. 754).

Seifen, saure, nannte man früher wohl das bei Zerlegung von neutralen Fetten mittelst concentrirter Schwefelsäure erhaltene Gemenge von fetten Säuren mit Oelschwefelsäure u. a. und Glycerin.

Seifensiederäsche. Der bei Darstellung der Lauge an Holzäsche bleibende Rückstand (s. S. 756).

Seifensiederfluss heisst die bei dem Aussalzen der Seife bleibende Unterlange, welche ausser Glycerin Chlornatrium so wie die Unreinigkeiten derselben aus der Lauge enthält, bei Anwendung von Holzaschenlauge aber namentlich auch Chlorkalium und schwefelsaures Kali, und dann nach dem Eindampfen wohl in Glashütten oder zur Alaunfabrikation Anwendung findet.

Seifensiederlauge. Die zum Verseifen von Fett passende kaustische Lauge (s. Seife S. 755).

Seifenspiritus s. Seifengeist.

Seifenstein s. Saponit.

Seifenstoff s. Saponin. (S. d. Bd., S. 240.)

Seifenwerke sind Einrichtungen, um feinvertheilte Erze oder Metalle (Zinnerze, Gold u. s. w.) durch Schlämmen oder „Waschen“ zu gewinnen.

Seifenwurzel. Die gewöhnliche oder rothe Seifenwurzel stammt von *Saponaria officinalis*, einer krautartigen Pflanze; die spanische, egyptische oder levantische Seifenwurzel von *Gypsophila Struthium*; beide Pflanzen gehören zu den Caryophyllaceen. Sowohl die gewöhnliche wie die spanische Seifenwurzel enthalten Saponin (s. d. Bd., S. 240), die wässerige Abkochung schäumt daher stark und zeigt den kratzenden Geschmack. Wegen der schleimigen Beschaffenheit und des Schäumens des wässerigen Aufgusses der Wurzeln wendet man sie noch zum Waschen, namentlich von Wolle oder Wollenwaaren an, daher auch der Name der Wurzeln.

Fe.

Seifenzinn s. Zinn, Gewinnung.

Seignettesalz, weinsaures Kali-Natron, Rochellersalz, *Sal polychrestum Seignette*, *Tartarus natronatus*, *Natro-Kali tartaricum*, *Tartras kalico-natricus cum aqua*, wurde 1672 vom Apotheker Seignette im Rochelle entdeckt. Formel: $\text{KaO} \cdot \text{NaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{H}_2\text{O}$ (Schaffgotsch). Nach Dumas und Piria¹⁾ enthält das Salz nur 7 Aeq. Wasser.

Das Seignettesalz ist ein pharmaceutisches Präparat, welches häufig Anwendung findet. Die Darstellung desselben blieb lange Zeit Geheimniß; der Versuch mit kohlen saurem Natron *Tartarus solubilis* darzustellen, mag zur Darstellung dieses Salzes geführt haben. 1731 gab Boulduc, und ungefähr gleichzeitig Ch. J. Geoffroy an, dass man dieses Salz aus Weinstein mit kohlen saurem Natron erhalte.

Alle Vorschriften zur Darstellung des Salzes gehen darauf hinaus, Weinstein mit kohlen saurem Natron zu sättigen; sie weichen zum Theil nur darin ab, dass sie auf verschiedenem Wege suchen das Präparat mehr oder weniger kalkfrei zu erhalten.

Nach der Preussischen Pharmakopöe werden 4 Pfd. gereinigtes kohlen saures Natron in 24 Pfd. siedend heissem Wassers gelöst, dann fügt man zu der kochenden Flüssigkeit allmählig unter Umrühren gepulverten kalkfreien Weinstein hinzu, so jedoch, dass die Lauge immer noch etwas alkalisch bleibt. Es sind etwa 5 Pfd. erforderlich. Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht und letztere so oft wiederholt, als sich noch klare Krystalle ausscheiden.

Die Württembergische Pharmakopöe giebt eine etwas abweichende Vorschrift: $1\frac{1}{2}$ Pfd. gereinigtes kohlen saures Natron werden in 6 Thln. kochendem Wasser gelöst und so lange mit gereinigtem, aber nicht nothwendig kalkfreiem Weinstein, etwa 2 Pfund, versetzt, bis die Flüssigkeit völlig neutral ist, dann fügt man $\frac{1}{2}$ Unze kohlen saures Natron hinzu, stellt einen Tag lang zur Abscheidung von weinsaurem Kalk bei Seite, filtrirt und befördert durch Abdampfen zur Krystallisation.

Der gewöhnliche gereinigte Weinstein (*Cremor tartari*) enthält immer mehr oder weniger weinsauren Kalk. Dieser scheidet sich zwar bei der Neutralisation mit dem kohlen sauren Natron grossentheils als ein körniges Pulver ab, aber es bleibt doch in der Lauge immer noch genug gelöst, um die letzten Krystallisationen des Seignettesalzes opak und unbrauchbar zu machen. Der Ueberschuss an kohlen saurem Natron bezweckt, dies zu verhüten, indem dadurch der weinsaure Kalk in kohlen saures Salz verwandelt und als solches abgeschieden werden soll. Zweckmässig ist es gleichfalls, die filtrirte Salzlauge, mit einem Drittel oder der Hälfte Wasser verdünnt, an einem möglichst kühlen Orte längere Zeit stehen zu lassen; hier scheidet sich allmählig der weinsaure Kalk an den Gefässwänden in harten glänzenden Krystallen ab. Es lässt sich so die Anwendung von kalkfreiem Weinstein, welchen die preussische Pharmakopöe vorschreibt, umgehen, was ein ökonomischer Vortheil ist.

Möhr giebt noch einige praktische Winke für die Bereitung des Seignettesalzes. Porcellanschalen sind bei grösseren Quantitäten nicht anwendbar, zumal da ein starkes Aufbrausen bei der Neutralisation stattfindet. Man kann recht wohl gusseiserne Kessel anwenden, wenn nur die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Statt gleich anfangs die

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3] T. V, p. 353.

ganze Menge kohlen-saures Natron aufzulösen und zu sättigen, kann man abwechselnd kohlen-saures Natron und Weinstein in das kochende Wasser eintragen. Schüttet man die Auflösung des kohlen-sauren Natrons in einen hochwandigen Topf, lässt einen perforatartig durchlöcher-ten Porcellantrichter einige Zoll tief in die Flüssigkeit eintauchen, in dem ein flanelle-tes Seihetuch, mit Weinsteinkrystallen bedeckt, in Form eines Filters sich befindet, so geht die Neutralisation an einem warmen Orte ganz von selbst vor sich, indem die Lösung des gebil- deten Seignettesalzes sich zu Boden senkt und durch die Seitenlöcher des Trichters immer neues Natron zu dem Weinstein hinzutritt. Auf dem Tuche bleibt der ausgeschiedene wein-saure Kalk zurück. Die schön- sten Krystalle erhält man aus Salzlaugen, die nicht zu concentrirt sind. In letzterem Falle werden sie leicht opak, auch wenn sie frei von wein- saurem Kalk sind. Der zweite Anschuss ist gewöhnlich klarer als der erste.

Seignettesalz bildet sich auch, wenn neutrales wein-saures Kali mit seinem gleichen Atomgewicht schwefel-saurem Natron oder Koch- salz versetzt wird. Durch Krystallisation trennt man dasselbe von dem entstandenen schwefel-sauren Kali oder Chlorkalium.

Rebling ¹⁾ hat noch ein anderes Verfahren angegeben, bei dem man kalkhaltigen Weinstein anwenden kann und auch den Antheil von Weinsäure zu gut macht, welche mit dem Kalk verbunden ist. Es be- steht darin, dass man den Weinstein mit kohlen-saurem Natron und ei- nem seinem Gehalt an wein-saurem Kalk entsprechenden Zusatz von kohlen-saurem Kali kocht. Auf 32 Thle. Weinstein des Handels, der oft 8 bis 10 Procent wein-sauren Kalk enthält, kommen 28 Thle. kohlen- saures Natron und 1 Thl. kohlen-saures Kali. Man erhält bis auf ein Minimum schöne klare Krystalle.

Auf gleiche Weise lässt sich selbst aus wein-saurem Kalk Na- tronweinstein darstellen. Man kocht 10 Thle. desselben mit 6 Thln. krystallisirtem kohlen-sauren Natron und $2\frac{3}{4}$ Thln. reinem kohlen-sau- ren Kali, in 20 bis 24 Thln. Wasser gelöst, eine halbe Stunde oder so lange, bis eine abfiltrirte Probe durch kohlen-saures Natron selbst beim Erhitzen nicht mehr getrübt wird, filtrirt und lässt krystallisiren.

Das Seignettesalz krystallisirt in grossen farblosen hellen geraden rhombischen 4-, 6-, 8-, 10-, 16seitigen Säulen, dem zwei- und zweiglied- rigen Systeme angehörend. Die Krystalle sind häufig nur zur Hälfte ausgebildet. Es zeigt sich bei ihnen Hemiedrie zur Rechten, indem den beiden oberen Abstumpfungen der Endkanten zwei untere unsymme- trisch entsprechen. Zwischen 70° bis 80° C. schmilzt es zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit, die bei 120° C. ins Sieden kommt, zwischen 170° bis 180° C. zähe wird und grosse Blasen bildet, dann ruhig fliesst. Zwischen 190° und 195° C. tritt nochmals Sieden ein, welches erst gegen 215° C. aufhört, wo dann alles Krystallisations- wasser, = 25,09 Proc., ausgetrieben ist. Die geschmolzene Masse ist zähe, auch noch nach dem Erkalten klar, und zieht Wasser aus der Luft an. In Wasser gegossen, bleibt sie lange weich und Faden ziehend. Bei 220° C. bräunt sie sich und verbreitet den Geruch nach zersetzter Weinsäure, zuletzt, bei stärkerem Erhitzen, bleibt eine kohlige Masse, aus welcher Wasser kohlen-saures Kali und Natron auszieht. Das trockene Salz löst sich bei 6° C. in 2,62 Thln. Wasser. Die Krystalle lösen sich nach Osann bei 3° C. in 3,3, bei 11° C. in 2,4, bei 26° C.

¹⁾ Archiv d. Pharm. Bd. CXXXV, S. 149.

in 1,5 Thln. Wasser; nach Brandes bei 5,6° C. in 2, bei 12,5° C. in 1,2, bei 25° C. in 0,42 und bei 37,5° C. in 0,3 Theilen Wasser. Die Lösung wird von Platinchlorid gefällt und giebt mit Säuren einen Niederschlag von Weinstein.

Das reine Seignettesalz soll farblose klare Krystalle bilden, deren Lösung neutral reagirt. Sind sie trübe, so muss man auf einen Gehalt an weinsaurem Kalk schliessen; sie lösen sich dann nicht klar in Wasser auf. Sind sie gelb gefärbt, so enthalten sie meistens Eisen, aus unreinem Weinstein oder von den Gefässen herrührend; in diesem Falle giebt Schwefelammonium in der Lösung einen schwarzgrünen Niederschlag. Andere Metalle werden aus der angesäuerten Lösung des Salzes durch Schwefelwasserstoff gefällt und an dem eigenthümlich gefärbten Niederschlage erkannt. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium dürfen in der mit überschüssiger Salpetersäure versetzten und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirten Lösung höchstens geringe Trübungen geben durch Bildung von Chlorsilber oder schwefelsaurem Baryt.

Wp.

Seihen s. Coliren.

Sektwein s. Sectwein.

Seladonit, Grünerde, *green earth*, wird ein grünes erdiges Mineral genannt, welches auch mehr oder weniger fest vorkommt, derb, eingesprengt, als Ausfüllungsmasse, Ueberzug und als Pseudomorphose nach Augit. Der Bruch ist uneben bis erdig, die festen Massen sind leicht zerreiblich. Seladongrün, bis oliven- und schwärzlichgrün, matt, undurchsichtig, im Striche gleichfarbig, etwas glänzend; Härte gering bis = 2,0, etwas milde, spec. Gew. = 2,8 — 2,9, wenig fettig anzufühlen und wenig an der Zunge hängend. Dieses Mineral, mit welchem auch unter dem Namen Grünerde andere grüne erdige Substanzen, wie erdiger Chlorit, verwechselt werden, enthält wesentlich Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia und Wasser mit Alkalien, sowie auch zum Theil etwas Kalk, doch sind die Mengen der Bestandtheile sehr verschieden gefunden worden, da der Seladonit als Zersetzungsproduct an sich nicht immer gleich vorkommt, selbst nicht an demselben Fundorte, und Beimengungen nicht selten sind. In kochender Salzsäure wird der Seladonit entfärbt und vollkommen zersetzt, Kieselsäure als Pulver abscheidend; vor dem Löthrohre ist er zu einem schwarzen magnetischen Glase schmelzbar. Besonders bekannte Fundorte sind der Monte Baldo bei Verona in Italien, woher die sogenannte veronesische Grünerde kommt, Fassa in Tirol, Kosakow und Kaden in Böhmen, Cypem, Island, die Faröer u. a. Viele Analysen solcher Substanzen sind bekannt geworden, doch ist dabei zu bemerken, dass die bisweilen dazu gerechneten grünen Körner des Glaukonit aus dem Grünsandstein nicht dazu gehören. So analysirte beispielsweise Klaproth¹⁾ den Seladonit von Cypem und vom Monte Baldo, Vanquelin²⁾, Berthier³⁾ den vom Monte Baldo, Rammelsberg die Pseudomorphosen des Seladonit nach Augit von Fassa⁴⁾, Delesse⁵⁾ den von Verona⁶⁾, den von Frammont in den Vogesen,

¹⁾ Dessen Beiträge. Bd. IV, S. 239. — ²⁾ Annal. de mus. T. IX, p. 81. —

³⁾ Essais par la voie sèche. T. II, p. 245. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 387. —

⁵⁾ Annal. des min. T. XIV, p. 74. — ⁶⁾ Annal. des min. T. IV, p. 351.

C. v. Hauer¹⁾ den von Kaden in Böhmen. Der von dem letzteren Fundorte, der sehr reichlich vorkommt, wird von Säuren wenig angegriffen. *K.*

Selbit, kohlen-saures Silber, Grausilber, luftsaures Silber, Silbercarbonat, blaues Silber, *Argent carbonaté, Carbonate d'Argent, Carbonate of Silver, Plata azul*, Formel $\text{AgO} \cdot \text{CO}_2$, eine graue bis schwarze, matte bis wenig glänzende, undurchsichtige Mineral-substanz, welche derb und eingesprengt, mit unebenem bis erdigem Bruche vorkommt, weich, im Striche glänzend und ziemlich milde ist. In Salpetersäure leicht mit Brausen auflöslich, vor dem Löthrohre zu Silber reducirbar. Dieses, wesentlich kohlen-saures Silberoxyd darstellende Mineral, ein Zersetzungsproduct Silber enthaltender Minerale, findet sich reichlich in Mexico bei Real de Catorze und wurde von Selb bei Altwolfach im Schwarzwalde entdeckt, nach dessen Analyse²⁾ es auch Antimonoxyd und Kupferoxyd beigemischt enthält. *K.*

Selbstentmischung wird wohl als gleichbedeutend mit Gährung genommen.

Selbstentzündung³⁾. Manche Substanzen haben die Eigenschaft, überhaupt oder im Zustande sehr feiner Vertheilung an die Luft gebracht, sich von selbst zu entzünden. Es sind dies die sogenannten Pyrophore, worunter man im allgemeinsten Sinne einen jeden an der Luft sich von selbst entzündenden Körper zu verstehen hat, während man im engeren Sinne darunter allerdings nur feste Körper begreift, welchen diese Eigenschaft einerseits wegen ihrer energischen Verwandtschaft zum Sauerstoff der atmosphärischen Luft, andererseits aber auch wegen ihrer äusserst porösen Beschaffenheit zukommt, wodurch in Folge der Absorption von Luft und Feuchtigkeit sich eine beträchtliche Menge von Wärme entwickelt.

Zu den selbstentzündlichen Substanzen gehören ausser den im Art. Pyrophor aufgezählten noch Siliciumwasserstoffgas, Zinkmethyl und Zinkäthyl, Aethylkakodyl (Arsenbiäthyl), Triäthylstibin, Trimethylstibin (Stibmethyl und Stibäthyl) und Trimethylphosphin.

Bei einigen organischen Materien kann, wenn sie unter Umständen welche keine bedeutende Abkühlung gestatten in grosser Menge und mit grosser Oberfläche der Luft dargeboten werden, die in Folge einer langsamen Oxydation sich entwickelnde Wärme sich immer mehr anhäufen, wodurch der Process der Oxydation, Verwesung oder Gährung immer mehr beschleunigt wird, wodurch wiederum die Temperatur fort und fort sich steigert, so dass zuletzt die organische Substanz sich entzündet und mit Flamme brennen kann. Auf solche Weise hat es sich mehrfach ereignet, dass Hanf, Flachs, Taue, Leinwand, Papier, Baumwolle, Wolle, Asche, Ocker und andere poröse Substanzen, welche mit trocknenden oder anderen fetten Oelen getränkt waren, sich entzündeten; das Gleiche hat man eintreten sehen, wenn geröstete Kleie, Caffee, Linsen, Bohnen im gerösteten oder gemahlten Zustande in einen Sack gebunden, Hafermehl, Heu, Torf, Mist, z. B. Pferdedünger im feuchten Zustande, besonders bei warmer Luft auf einander gehäuft wurden.

¹⁾ Kennigott's Uebers. 1856 — 1857, S. 70. — ²⁾ Widenmann's Min. S. 690.

³⁾ Literatur: Thomson, Annal. Phil. Bd. XVI, S. 390 u. Froriep's Notizen 1820, Nr. 140. — Mease, Sillim. americ. Journ. T. XXXVIII, p. 147 u. 199. — Mohr, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 429. 239.

Hierher gehören endlich auch die Fälle von der Selbstentzündung mancher Holzkohlen, auf der Wärmeentwicklung beruhend, die in Folge der Absorption von Luft und Wasserdampf stattfindet, ebenso die der in Masse aufgehäuften und feuchten Steinkohlen, wo die Selbstentzündung durch die Wärmeentwicklung bedingt ist, die in Folge der Verwitterung der beigemengten Strahlkiese auftritt.

G.-B.

Selbstverbrennung ¹⁾. Nach den in den Hand- und Lehrbüchern der gerichtlichen Medicin gegebenen Begriffsbestimmungen würde die sogenannte Selbstverbrennung, *combustio spontanea*, darin bestehen, dass der menschliche Körper durch äussere oder innere Ursachen (von innen heraus) entzündet, vermöge einer gesteigerten Verbrennlichkeit bald ganz, bald theilweise mit einer solchen Schnelligkeit zu Kohle oder Asche verbrannt wird, wie solches bei einer gewöhnlichen Einwirkung des Feuers nicht geschehen könnte. Bis jetzt sind in der Literatur vierzig und etliche Fälle bekannt, welche man unter die obige Begriffsbestimmung subsumiren zu dürfen geglaubt hat. Allein kein einziger derselben hält vor einer ernsten Kritik Stand. Weder ist das Factum in irgend einem dieser Fälle mit genügender Sicherheit historisch erwiesen, noch sind die Gründe, welche von den Anhängern der Theorie der Selbstverbrennung für die Möglichkeit einer solchen angeführt werden, vor dem Forum der Naturwissenschaft stichhaltig. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die angeblichen Fälle der Selbstverbrennung immer seltener werden, je allgemeiner die Kunst exacter Beobachtung wird, dass die erzählten Fälle sich meist im Winter, an Branntweinsäufern im trunkenen Zustande, meist in Ländern, wo die Zimmer durch offene Kamine und Kohlenpfannen geheizt werden (England, Frankreich, Italien) ereigneten, dass sie nicht von wissenschaftlichen Aerzten beobachtet wurden, ja dass sie meistens nur auf den Mittheilungen ungebildeter Personen beruhen, die auch nicht einmal während des Brennens zugegen waren. In der Regel wird angegeben, dass der Körper bis auf einen Fettfleck im Zimmer und einige Kochenstücke („ein Häuflein Asche“) ganz verschwinde u. s. w. In äusserst wenigen Fällen (Franck führt in seiner Preisschrift nur drei Fälle an) blieb es unbekannt, ob Feuer von aussen die Entzündung bewirkte, ja selbst in dem Falle, der von den Anhängern der Selbstverbrennung besonders hervorgehoben wird, in dem von einem Chirurgen in Ponte Bosio erzählten Fall des Priesters Bertholi (1787), führen genaue Berichterstatter, wie Devergie und Muncke, an, dass sich im Zimmer des Priesters vor der Verbrennung eine mit Oel gefüllte Lampe befunden habe, welche nach dem Ereignisse leer und deren Docht völlig zu Asche verbrannt war. In jenen Fällen, wo die Ver-

¹⁾ Literatur: Franck, De combust. spontanea corp. hum. Göttingen, 1841. — J. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 331. — Derselbe, zur Beurtheil. d. Selbstverbr. 2te Aufl. Heidelberg, Winter. — Graff, Henke's Zeitschr. f. Staatsarzneikunde, 1850. — Bischoff, ebendaa. 1850, Heft 3. — Friedreich, Blätter f. gerichtl. Anthropol. Erlangen, 5tes Heft. — Strubel, Die Selbstverbr. Dissertation, Giessen, 1848. — Winckler, Kann die sogenannte Selbstverbrennung nach den dabei auftretenden Producten etc., Darmstadt 1850. — Tardieu et Rosta, Annal. d'Hygiène publ. 1850, Juillet et Octbr. — Ebers, Günsburg's Zeitschr. 1850, Bd. I, S. 4. — v. Gorup-Besanez, Schmidt's Jahrb. f. d. ger. Med. 1851. (Enthält eine Uebersicht der durch den Fall Görlitz veranlassten Verhandlungen, eine historische Skizze der Frage, und eine Kritik der Theorie der Selbstverbrennung als Referat über die dort angeführten Schriften.)

brennung des Körpers durch notorisch vorhandenes Feuer veranlasst war, würde nach der Theorie der Selbstverbrennung derselbe fortfahren zu brennen, ohne weitere Einwirkung des Feuers von aussen, indem der Körper in Folge von krankhaften Zuständen, bedingt durch Branntweingenuss oder andere Ursachen, verbrennlicher wird.

Ernstliche Versuche, eine solche höhere Verbrennlichkeit des Körpers wissenschaftlich zu erklären, sind gar nicht gemacht, und Alles, was die Anhänger der Selbstverbrennung als Grund einer solchen höheren Verbrennlichkeit anführen, lässt sich auf die rein willkürliche Annahme des Vorhandenseins von Agentien zurückführen, die selbst als wirklich angenommen, den Vorgang selbst doch nicht zu erklären vermöchten. So nehmen die Einen an, dass sich in dem Körper des Menschen durch Krankheit ein Zustand erzeuge, in welchem er ein brennbares Gas vielleicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickle, welches im Zellgewebe sich ansammle und, durch eine äussere Ursache oder durch einen elektrischen Funken (!) entzündet, die Verbrennung des Menschen bewirke. Andere schreiben die Leichtverbrennlichkeit einem ungewöhnlichen Fettgehalt oder dem Umstande zu, dass derselbe in Folge von Branntweingenuss wie mit Spiritus getränkt sei. Wieder Andere deduciren sogar, dass die Selbstverbrennung die Folge einer gesteigerten Elektrizitätsentwicklung sei, die sich entladend, das Wasser des Körpers zersetze und Knallgas (!) erzeuge, welches durch die den Körper nach allen Richtungen durcheilenden elektrischen Funken entzündet werde und den Körper verbrenne. Der Fall der Gräfin G ö r l i t z in Darmstadt hat in neuerer Zeit zu einer sehr eingehenden Discussion über die Selbstverbrennung Veranlassung gegeben, und es dürfte nach diesen Verhandlungen und eingehenden Beleuchtungen aller sogenannten Gründe der Anhänger der Selbstverbrennung wohl kaum einen wirklich wissenschaftlich gebildeten Arzt geben, der darüber unschlüssig sein könnte, auf welche Seite er sich zu stellen habe. Ein Naturforscher konnte niemals darüber im Zweifel sein, und indem wir diejenigen, die sich über den Stand der Sache näher belehren wollen, auf die angeführte Literatur verweisen, halten wir es für vollkommen überflüssig, die groben Irrthümer und durch Ignoranz hervorgerufenen Hypothesen der Anhänger der Selbstverbrennung in diesem für Naturforscher bestimmten Werke näher zu beleuchten. Es wird genügen, die gegen Möglichkeit einer Selbstverbrennung sprechenden Gründe kurz anzuführen:

Gasentwicklung, und namentlich Entwicklung eines brennbaren Gases wurde immer nur im Zellgewebe von Leichen beobachtet. Phosphorwasserstoffgas wurde noch niemals im Thierkörper aufgefunden, ganz abgesehen davon aber verliert dieses Gas seine Selbstentzündlichkeit durch minutenlange Berührung mit den verschiedensten Stoffen. Ein höherer Fettgehalt kann einen thierischen Körper nicht leichter verbrennlich machen, denn man kann eine schwer verbrennliche Substanz nicht leichter verbrennlich machen durch eine leicht verbrennliche. Wenn man ein Stück Fleisch in siedendes Fett wirft, und das Fett anzündet, so brennt das Fett, das Fleisch aber brennt nicht, und entzündet sich nicht. Giesst man auf einen Pudding Branntwein und zündet ihn an, so brennt der Branntwein, und wenn derselbe abgebrannt ist, so brennt der Pudding nicht. — Der Thierkörper ist sehr wasserreich, der Wassergehalt des Fleisches und der Gewebe beträgt an 75 Proc.,

der des Blutes 80 Proc., durch diesen Wassergehalt des Körpers ist es bedingt, dass beim Erhitzen gar keine Verbrennung desselben stattfinden kann so lange Wasser zugegen ist. So lange der Körper Wasser enthält, entzündet sich nicht einmal das Fett, dessen Entzündungstemperatur bei 440° C. liegt. Im lebenden Thierkörper setzt sich der Verbrennung desselben endlich die Blutcirculation entgegen. So lange diese fort dauert, kann wohl der Körper durch äussere Hitze verletzt werden, aber er kann nicht verbrennen, da die von aussen erhitzten flüssigen Theile unaufhörlich hinwegbewegt, und durch weniger erhitzte verdrängt werden. Erst wenn die Blutbewegung aufhört, d. h. wenn der Körper todt ist, kann Verbrennung oder besser Verkohlung eintreten. Bei der Selbstverbrennung soll der ganze Körper bis auf „ein Häuflein Asche“ ganz verschwinden. Dies ist geradezu unmöglich. Die Knochen werden bekanntlich im Feuer weiss, nehmen aber an Umfang nur wenig ab, und behalten ihre ursprüngliche Gestalt vollkommen bei. Die Annahme, dass sich im Körper unter gewissen Umständen Knallgas erzeugen, und dieses durch elektrische Funken im Körper entzünden könne, befindet sich mit den physikalischen und chemischen Gesetzen in derartigem Widerspruch, dass eine ernstliche Widerlegung ganz unnöthig erscheint.

Die Annahme der Möglichkeit der Selbstverbrennung wird auch hauptsächlich bei Solchen Anklang finden, die mit der Natur chemischer und physikalischer Erscheinungen unbekannt sind, und denen es sehr plausibel vorkommt, dass ein mit „Brantwein getränkter Körper“ sich leicht entzünden lasse.

G.-B.

Sel de boussage, Kuhkothsalz. Man hat in der Rothfärberei als Ersatz des Kuhkoths in neuerer Zeit verschiedene Salzmenge angewendet, theils phosphorsaure Salze für sich, namentlich phosphorsaures Natron mit phosphorsaurem Kalk, theils arsensaure Salze für sich oder mit arsenigsauren Salzen, oder auch kieselsaures Salz, Wasserglas; es scheint aber, dass solche Salze den Kuhkoth nicht in allen Fällen vollständig ersetzen können.

Fe.

Selen¹⁾, Selenium von *σελήνη*, der Mond (wegen der Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs von *Tellus* die Erde).

¹⁾ Literatur: Berzelius, Schweigg. Journ. Bd. XX, S. 309 u. 430; Bd. XXXIV, S. 79; Annal. d. Phys. Bd. VII, S. 242; Bd. VIII, S. 423. — Brunner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 307; Annal. d. Phys. Bd. XXXI, S. 19; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 206. — Del Rio, Philos. Mag. T. VIII, p. 261; Annal. d. Phys. Bd. XXXIX, S. 526. — Stromeyer, Annal. d. Phys. Bd. II, S. 403 u. 410. — Zinken u. H. Rose, Annal. d. Phys. Bd. III, S. 271. — Tiemann u. Marx, Schweigg. Journ. Bd. LIV, S. 224. — H. Rose, Annal. d. Phys. Bd. XLVI, S. 315. — Kersten, Kastner's Arch. Bd. XIV, S. 127; Annal. d. Phys. Bd. XLVII, S. 265; Schweigg. Journ. Bd. XXXVII, S. 294; Annal. d. Phys. Bd. XXVI, S. 492. — Buch u. Wöhler, Gilb. Annal. Bd. LXIX, S. 264. — L. Gmelin, Gilb. Annal. Bd. LXV, S. 206. — Lewenau, Abhandlung über das Selen, Wien 1823; Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 306. — Schratzenbach u. Scholz, Schweigg. Journ. Bd. XXXVIII, S. 231. — Buch, Trommsdorff's Neues Journ. d. Pharm. 3. Bd. I, S. 435. — Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 345. — Magaus, Annal. d. Phys. Bd. XX, S. 165. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 122. — Wehrle, Zeitschr. f. Phys. Bd. III, S. 317. — Fröbel, Annal. d. Phys. Bd. XLIX, S. 590. — Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 13. — Pleischl, Kastn. Arch. Bd. IV, S. 343. — Mitscherlich, Annal. d. Phys. Bd. XXIX, S. 229. — Sacc, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 221. — Schaffgotsch, Annal. d. Chem. u.

Dieser einfache Stoff gehört seinem chemischen Verhalten nach in die Gruppe der Amphigene, also zu den Metalloiden, wiewohl er von Berzelius und vielen anderen Chemikern wegen der grossen Uebereinstimmung seiner physikalischen Eigenschaften mit denen der Metalle zu diesen letzteren gezählt ward. Aequivalentgewicht = 39,5 (oder 493,75) (vergl. Atomgewichte 2. Aufl. Bd. II, I, S. 500); nach neueren Versuchen von Dumas soll es 40,0 (oder 500) sein¹⁾. Zeichen: Se.

Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius entdeckt, in dem Bodensatze (Schlamme), welcher sich bei der Bereitung der englischen Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte, wo man zur Darstellung dieser Säure Schwefelkies von Fahlun verwendete. Berzelius wurde zunächst zu der Untersuchung veranlasst durch den Geruch nach faulem Rettig, welchen dieser Schlamm vor dem Löthrohre verbreitete, und welchen man bis dahin dem Tellur zuschrieb. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius auch zugleich das genaueste Studium seiner Verbindungen, deren Anzahl Mitscherlich im Jahre 1827 durch die Entdeckung der Selensäure vermehrte.

Das Selen gehört bis jetzt zu den seltensten Körpern und ist nur sehr sparsam in der Natur aufgefunden worden. In Schweden kam es früher in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein vor, in der jetzt nicht mehr betriebenen Kupfergrube bei Strickerum in Småland; bei Ätvidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Mengen in grobwürfeligem Bleiglanz. Etwas häufiger findet es sich, nach Zinken, am Harze bei Tilkerode, in Verbindung mit Blei, Silber, Kupfer und Quecksilber, aber meistens nur in kleinen Partikelchen in der Gangart eingesprengt; hier wird es für den Verkauf dargestellt. Die Fundorte in Norwegen sowie bei Zorge am Harze und einige andere sind längst ausgebeutet. Nach Böttger²⁾ findet sich das Selen im freiem Zustande in dem Flugstaube der Röstöfen auf dem Mansfeld'schen Entsilberungswerke und zwar in hinreichender Menge, um mit Vortheil gewonnen zu werden. Das Selen findet sich ferner in geringer Menge in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen, so in denen des Rammelsberges bei Goslar, bei Krasnitz und Luckawitz in Böhmen und daher auch in dem aus den dortigen Schwefelkiesen bereiteten rauchenden Vitriolöl; ferner bei Felsobanya, Rota und Kapnik in Ungarn; Stromeyer fand dasselbe in Verbindung mit Schwefel in vulcanischen Producten von den Liparischen Inseln, H. Rose in einem Zinnober von S. Orofre in Mexico.

Zur Gewinnung des Selens verarbeitet man entweder den röthlichen Bodensatz mancher Schwefelsäurefabriken, den sogenannten Selenschlamm, oder die in der Natur vorkommenden Selenmetalle, insbesondere das Selenblei; oder endlich den Russ der Mansfeld'schen Röstöfen. Im ersteren Falle eignet sich vorzüglich die von Wöhler angegebene Methode, wonach man den ausgewaschenen und getrockneten Selenschlamm, mit Salpeter und kohlen-saurem Natron gemengt, in kleinen Antheilen nach einander in einen erhitzten Tiegel einträgt, wodurch Schwefel und Selen in Schwefelsäure und Selensäure verwandelt werden und sich mit alkalischen Basen verbin-

Pharm. Bd. LXVIII, S. 247; Annal. d. Phys. Bd. XC, S. 66. — Erdmann u. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 202. — Hittorf, Annal. d. Phys. Bd. LXXXIV, S. 214. — Fischer, das. Bd. LXVII, S. 415.

¹⁾ Compt. rend. T. XLV, p. 709; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 101.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 146.

den. Hierauf wird die Masse mit Wasser ausgezogen, nach dem Filtriren mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und bis auf ein geringes Volumen damit eingedampft, um die Selensäure in selenige Säure zu verwandeln, welche letztere alsdann mit gasförmiger schwefeliger Säure gesättigt und bis zum Sieden erhitzt wird, in Folge dessen die schwefelige Säure auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure in Schwefelsäure verwandelt und das Selen in Gestalt einer rothen flockigen Masse niedergeschlagen wird, welche sich beim Kochen zusammenzieht und in eine grauschwarze Masse verwandelt. Das Filtrat von diesem Niederschlag wird so oft und so lange mit Schwefligsäuregas behandelt, als noch ein Niederschlag von Selen erfolgt (Wöhler). Die ursprüngliche Methode von Berzelius, wonach derselbe zuerst das Selen aus dem Selenschlamme der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik darstellte, besteht in Folgendem: Der röthliche, aus Selen, Schwefel, Arsen, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber bestehende Schlamm wird 24 bis 48 Stunden lang mit Königswasser bei gelinder Wärme digerirt, nachdem man das Ganze zu einem dünnen Brei angerührt hat. Sobald das Gemenge hierbei den Geruch nach Rettig entwickelt, setzt man eine weitere Menge Königswasser hinzu, und endlich nach etwa 48 Stunden, wenn die rothe Farbe des Selens verschwunden und in die grünlichgelbe des unreinen Schwefels übergegangen, also alles Selen gelöst ist, giebt man Wasser hinzu, fällt das Bleioxyd durch Schwefelsäure aus und leitet nach dem Filtriren und langem Auswaschen durch das Filtrat einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch ein Gemenge von Selenschwefel, Schwefelkupfer, Schwefelquecksilber, Schwefelzinn und Schwefelarsen niedergeschlagen wird, während Eisen und Zink in Lösung bleiben. Der gut ausgewaschene schmutzig gelbe Niederschlag wird so lange mit concentrirtem Königswasser behandelt, bis der Rückstand die rein gelbe Farbe des Schwefels angenommen hat, worauf man die Flüssigkeit decantirt, nach dem Verjagen des grössten Theils der überschüssigen Säure den aus schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, Quecksilberchlorid, wenig Arsensäure und sehr viel seleniger Säure bestehenden Rückstand mit kleinen allmählig zugesetzten Mengen von Kalilauge vermischt, um Zinnoxid, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd auszufällen, das alkalische Filtrat zur Trockne abdampft und den Rückstand im Platintiegel glüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber zu verflüchtigen. Die geglühte Masse wird in einem warmen Mörser rasch zu einem Pulver zerrieben, mit einer mindestens gleichen Menge Salmiak vermischt, und das innige Gemenge in einer Retorte allmählig bis zur Verflüchtigung des Salmiaks erhitzt. Hierbei wird von den anwesenden Kalisalzen nur das selenigsaure Kali in selenigsaures Ammoniumoxyd zersetzt, welches sich in höherer Temperatur dann in der Weise zerlegt, dass sich der Wasserstoff des Ammoniums auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure oxydirt und somit letztere zu Selen reducirt wird, unter Entwicklung von Stickgas. Mit diesem und den entweichenden Wasserdämpfen wird etwas Selen in die Vorlage mit übergerissen, das meiste jedoch sublimirt in den oberen Theil der Retorte, oder bleibt, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wurde, der rückständigen Salzmasse beigemischt, aus welcher man dasselbe durch Ausziehen der Salze mittelst Wasser erhält. Man sammelt das Selen auf einem Filter, wäscht gut aus, trocknet und destillirt es zuletzt aus einer Retorte. Um die

kleinen Mengen von Selen noch zu gewinnen, welche in der überdestillirten ammoniakalischen Flüssigkeit enthalten sein können, sowie auch in der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze, verjagt man aus der ersteren das überschüssige Ammoniak durch Verdampfen, mischt dann beide Flüssigkeiten mit einander und kocht sie unter mehrmaligem Zusatz von schwefliger Säure, welche das Selen niederschlägt (Berzelius).

Eine andere Methode, das Selen aus dem Selenschlamm sowie auch aus selenhaltigem Schwefel abzuscheiden, besteht, nach Berzelius, darin, dass man die Masse mit kaustischem Kali kocht, wodurch man eine Lösung von Schwefelkalium und Selenkalium erhält; die in dem Selenschlamm etwa enthaltenen Selenmetalle bleiben ungelöst zurück. Lässt man das klare Filtrat längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das Schwefelkalium durch Oxydation in unterschwefligsaures Kali, und in dem Maasse, als dieser Process fortschreitet, schlägt sich das Selen als schwarzes oder dunkelbraunes Pulver nieder. Man hat hierbei eine Verunreinigung des Selen durch gleichzeitig sich etwa ausscheidenden Schwefel nicht zu befürchten, denn selbst in dem Falle, dass die Flüssigkeit mehr Schwefel enthält, als zur Bildung von unterschwefligsaurem Kali nöthig ist, wird derselbe zur Bildung höherer Schweflungsstufen des Kaliums verwendet, und so lange noch Selen in der Flüssigkeit enthalten ist, enthält diese kein Fünffach-Schwefelkalium. Dieses entsteht vielmehr erst nach der vollständigen Fällung des Selen, und erst dann, wenn alles Kalium in Fünffach-Schwefelkalium verwandelt ist, findet eine Ausscheidung von Schwefel statt. Enthält die Flüssigkeit überschüssiges Kali, so erfolgt die Ausscheidung des Selen erst nach der vollständigen Oxydation des Schwefels (Berzelius). — Nach Brunner destillirt man den Selenschlamm zuvor in einer Retorte, wobei zuerst ein säuerliches Wasser, dann schmutzig gelber kohlenhaltiger Selenschwefel übergeht, etwa 12 Proc. der angewandten Menge betragend, während ein schwarzer pulverförmiger, aus Quarzsand, Blei, Eisen, Kalk, Thonerde, Kohle, Schwefel und einer Spur Selen bestehender Rückstand bleibt. Mit dem überdestillirten Selenschwefel verfährt man, wie oben gezeigt worden ist, während der schwarze Rückstand mit gleichviel Salpeter und der dreifachen Menge Kochsalz in einem Tiegel bis zur Zerstörung der schwarzen Farbe erhitzt und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dem Filtrate erhält man alsdann, nachdem man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure gekocht hat, durch Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd noch etwas Selen ausgefällt (Brunner). — Enthält der Selenschlamm wenig Selen und viel Schwefel, so empfiehlt Magnus, denselben mit dem achtfachen Gewichte Braunstein gemengt in einer Retorte zu erhitzen, wobei Schwefelmangan und entweichende schweflige Säure entstehen, während das Selen als solches sublimirt, indem die selenige Säure durch die schweflige Säure reducirt wird. Das sublimirte Selen befreit man von beigemengtem Schwefel durch nochmalige Sublimation mit Braunstein, oder durch Auflösen in Kalilauge, oder auch durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit schwefliger Säure. — Nach Scholz erhitzt man den Selenschlamm in einer tubulirten Retorte unter öfterem Zusatz von Salpetersäure, destillirt endlich bis zur Trockne, zieht alsdann den Rückstand mit kochendem Wasser aus und versetzt das concentrirte Filtrat mit

schwefligsaurem Ammoniumoxyd, wodurch das Selen niedergeschlagen wird. — Aus dem Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte bei Goslar, welcher mechanisch übergerissenen Erzstaub, verflüchtigte leicht condensirbare Stoffe, wie Schwefel, Selen, Quecksilber, arsenige Säure, ferner schwefelsaure Salze von Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und freie Schwefelsäure enthält, stellte Otto das Selen auf folgende Weise dar: Zur Entfernung des Kupfervitriols und Eisenvitriols wird der Schlamm mit Wasser ausgelaugt, dann getrocknet und so lange mit Königswasser digerirt, als noch eine Einwirkung stattfindet. Nachdem man die Masse mit etwas Schwefelsäure versetzt und damit bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure eingedampft hat, erhält man durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser eine Lösung, aus welcher schwefligsaures Ammoniumoxyd zuerst einen weissen oder fleischfarbigen Niederschlag fällt, der sämtliches Quecksilber nebst Chlor und eine beträchtliche Menge von Selen enthält. Nach dem Abfiltriren desselben fällt auf weiteren Zusatz von schwefligsaurem Ammoniumoxyd aus dem Filtrate, nachdem man demselben viel concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt hat, das Selen als dunkelrother Niederschlag zu Boden. Um das Selen auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage zu gewinnen, wird derselbe nach dem Trocknen mit einem Gemenge aus Salpeter und Soda geschmolzen, die geschmolzene Masse bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure und Desoxydation der Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, mit Wasser verdünnt und dann, wie oben, durch schwefligsaures Ammoniumoxyd gefällt (Otto). Aus dem Röstrauch der Mansfeld'schen Kupfererze erhält man das Selen, nach Böttcher¹⁾, durch Schlämmen des Flugstaubes und Auswaschen der schwereren Theile mittelst chlorwasserstoffsäurehaltigem und hierauf reinem Wasser. Beim Schmelzen des Rückstandes mit Potasche oder Soda und Ausziehen der Masse erhält man eine braunrothe Lösung von Selenmetall, welche sich an der Luft zersetzt und aus welcher man durch Filtriren und Destilliren des Niederschlages das Selen erhält. Die Ausbeute beträgt ungefähr 9,3 Proc. Man kann auch den mit Salzsäure ausgewaschenen Röststaub unmittelbar destilliren, oder ihn mit Königswasser ausziehen, die Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhitzen, und nach dem Abdampfen und Auflösen in Wasser wiederholt mit schwefliger Säure behandeln, so lange dadurch noch Selen gefällt wird. Durch Destillation wird das Selen gereinigt.

Aus natürlichen Selenmetallen, namentlich aus dem Selenblei, wie es am Harze vorkommt, lässt sich das Selen auf folgende Weise vortheilhaft gewinnen: Das gepulverte Mineral wird zur Entfernung der kohlensauen Erden mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit dem gleichen Gewichte wohl verkohlten Weinstein (schwarzen Flusses) recht innig gemengt und, mit einer Schicht von grobem Kohlenpulver bedeckt, in einem verschlossenen Tiegel einer einstündigen mässigen Rothglühhitze ausgesetzt. Die erkaltete Masse, welche alles Selen als Selenkalium enthält, wird in einer warmen Reibschale rasch zerrieben und auf einem Filter mit wohl ausgekochtem siedendheissem Wasser so lange ausgewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft. Man hat hierbei dar-

¹⁾ Archiv d. Pharm. [2.] Bd. Cl, S. 25.

auf zu achten, dass der Trichter stets mit Wasser vollgefüllt ist, um die Masse möglichst vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Die erhaltene rothbraune Lösung von Selenkalium lässt man einige Tage lang in flachen Schalen an der Luft stehen, wobei sich das Selen hauptsächlich an der Oberfläche als eine dünne röthlich schwarze halbmethallische Kruste abscheidet, die man öfters zerstört um den Luftzutritt zu befördern. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden ist, und sich also alles Selen ausgeschieden hat, sammelt man das Selen auf einem Filter, und unterwirft dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen der Destillation, wodurch man es vollkommen rein erhält. In der Regel bleibt in der Retorte noch etwas Selenmetall zurück. Nach Beringer erhält man auf diese Weise den ganzen Selengehalt des Erzes. Eine unbedeutende Menge bleibt zwar in der Flüssigkeit, wahrscheinlich als selenigsaures Kali, zurück, welches sich jedoch sehr leicht daraus gewinnen lässt durch Sättigen der Flüssigkeit mit schwefliger Säure, Erhitzen und nachherige Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure (Wöhler). — Man kann auch das gepulverte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogene Selenblei durch Digestion mit Salpetersäure in selenigsaures Bleioxyd verwandeln, und dieses nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure mit Schwefelsäure digeriren, wobei unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd die selenige Säure frei wird. Nach Zusatz von heissem Wasser fällt man das Selen durch schwefligsaures Ammoniumoxyd. — Nach Mitscherlich mengt man das von kohlen-sauren Salzen befreite Selenblei mit dem gleichen Gewichte salpetersauren Natrons, trägt das Gemenge nach und nach in einen glühenden Tiegel und zieht die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser aus. Der ganze Selengehalt befindet sich in Form von selensaurem Natron neben salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron in Lösung. Zur Zerstörung des letzteren Salzes kocht man die Lösung mit Salpetersäure rasch ein, wobei sich Krystalle von wasserfreiem selensaurem Natron absetzen. Aus der noch heiss abgegossenen Mutterlauge krystallisirt beim Erkalten salpetersaures Natron aus; beim weiteren Concentriren der Mutterlauge hiervon erhält man wieder eine Krystallisation von selensaurem Natron, dessen heiss abgegossene Mutterlauge salpetersaures Natron giebt u. s. f., bis die Flüssigkeit aufgearbeitet ist. Das erhaltene selensaure Natron, dem etwas schwefelsaures Salz beigemischt ist, erhitzt man mit Salmiak, und erhält beim nachherigen Ausziehen der Masse mit Wasser das reine Selen als Rückstand (Mitscherlich). — Beim Verdünnen von Schwefelsäure, welche aus selenhaltigen Erzen bereitet ist, namentlich des Kraslitzer Vitriolöls, mit Wasser scheidet sich das Selen als rothes Pulver ab, und kann nach dem Auswaschen durch Destillation rein erhalten werden.

Das Selen zeigt in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit dem Schwefel. Es kann, wie diese in verschiedenen allotropischen Zuständen auftreten, wonach es entweder bleigrau, körnig-krystallinisch, oder dunkelroth glasis amorph erscheint. Es kommt in der Regel in Gestalt 8 Zoll langer und feder-spuldicker Cylinder in den Handel, früher in Medaillen mit Berzelius Brustbild. Lässt man das Selen, nachdem es vorher bis zum Sieden erhitzt war, erkalten, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche, von dunkler ins Rothbraune fallender Farbe an, zeigt vollständigen Metallglanz und sieht polirtem Blutstein ähnlich; im Bruche ist es muschelrig, von blei-

grauer Farbe und ebenfalls vollkommen metallglänzend. Schreitet die Erkaltung nur langsam fort, so zeigt das Selen keine spiegelnde Oberfläche sondern wird uneben, körnig und von bleigrauer Farbe, mit mattem, feinkörnigem Bruche. Durch Umschmelzen und rasches Abkühlen erhält es sein ursprüngliches Ansehen wieder. Das Selen ist im Allgemeinen nicht sehr geneigt krystallinische Formen anzunehmen; wenn man dasselbe sich langsam aus einer Lösung von Ammoniumselenhydrat abscheiden lässt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, welche auf der oberen Seite eben und von hellbleigrauer Farbe ist, während die untere Fläche dunkelgrau und glimmerartig erscheint und unter dem Mikroskope ziemlich deutliche glänzende quadratische Säulen erkennen lässt; bisweilen scheiden sich auch im Inneren der Flüssigkeit an den Glaswänden des Gefässes dendritische Vegetationen prismatischer Krystalle mit zugespitzten Enden aus, an welchen jedoch keine näher bestimmbare Form beobachtet wurde (Berzelius). Fröbel erhielt auf diese Weise rhombische Säulen mit abgestumpften Ecken und Seitenkanten. Durch Sublimation des Selens oder auch durch Abkühlung einer gesättigten Lösung des Selens in Schwefelsäure erhielt Frankenheim Prismen, welche in das klinorhombische System zu gehören schienen; Pleischl giebt an, durch Sublimation nadelförmige, denen des Schwefels ähnliche Krystalle erhalten zu haben. Das Selen krystallisirt, nach Mitscherlich, im klinorhombischen Systeme. Um deutliche Krystalle zu erhalten, löst man, nach Mitscherlich, das Selen in Schwefelkohlenstoff. 100 Thle. desselben lösen bei dem Siedepunkt 0,1, bei 0° C. 0,016 Thle. Selen auf. Die grössten Krystalle von 1^{mm} Länge erhält man durch längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf fein zertheiltes Selen in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei öfterem Erwärmen und Wiederabkühlen. Diese Krystalle lösen sich auch nach dem Erhitzen auf 100° C. leicht in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff auf. Bei 150° C. dagegen werden sie fast schwarz und sind dann in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich. Schmilzt man diese Masse hierauf und lässt rasch erkalten, so löst sie sich wieder vollkommen in Schwefelkohlenstoff auf (Mitscherlich). Das specif. Gewicht des Selens ist verschieden je nach den verschiedenen allotropischen Zuständen (s. S. 796). Das Selen ist spröde, wie Glas, wird vom Messer geritzt und lässt sich leicht pulvern. Es ist ein schlechter Leiter der Wärme. Nach Berzelius leitet das Selen weder die Elektrizität, noch wird es durch Reiben elektrisch; v. Bonsdorff beobachtete jedoch, dass es beim Reiben in sehr trockener Luft idioelektrisch wird, und Knox fand, dass das geschmolzene Selen den elektrischen Strom einer Batterie von 60 Elementen leitete. Nach den neuesten Untersuchungen von Hittorf ist das amorphe Selen ein Nichtleiter der Elektrizität; das körnige dagegen leitet die Elektrizität weit besser, und sein Leitungsvermögen nimmt bei steigender Temperatur rasch zu.

Je nach den verschiedenen allotropischen Modificationen zeigt das Selen ein verschiedenes Aussehen. Aus einer Lösung von seleniger Säure durch Zink oder schweflige Säure in der Kälte gefällt, bildet das Selen prächtig scharlachrothe Flocken und überzieht die Glaswände des Gefässes mit einer goldglänzenden dünnen Haut. Wird dieser hydratische Niederschlag bei gelinder Temperatur getrocknet, so giebt er ein dunkelrothes Pulver; erhitzt man denselben dagegen noch im feuchten, hydratischen Zustande auf ungefähr 80° C., so entweicht das Wasser

und der Niederschlag zieht sich zu einer dunkelbleigrauen Masse von sehr geringem Volumen zusammen. Dieselbe Veränderung findet auch statt beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der rothe Niederschlag suspendirt ist; der vorher sehr voluminöse Niederschlag sinkt zu einem schweren schwarzen Pulver zusammen. Das Selen giebt beim Reiben ein dunkelrothes Pulver, welches an einigen Stellen leicht zusammenbackt, Politur annimmt und grau metallglänzend wird; in dünnen Schichten ist es durchsichtig mit dunkelrubinrother Farbe. In der Wärme wird es weich, bei 100°C . ist es halbflüssig und schmilzt endlich bei höherer Temperatur zu einer dunkelbleigrauen zähflüssigen Masse. Während der Abkühlung erhält es sich lange in diesem weichen Zustande, und kann dann, wie Siegellack, zu langen schmalen sehr biegsamen Fäden ausgezogen werden, welche bei einiger Breite und hinlänglicher Dünne die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Ein solcher Faden ist im zurückgeworfenen Lichte grau und metallglänzend, im durchfallenden Lichte dagegen klar und rubinroth. Giesst man das geschmolzene Selen auf Porcellan oder noch besser auf ein Spiegelglas, von dem es sich nach dem Erkalten leicht ablösen lässt, so besitzt es, nach Marx, ein Vermögen das Licht zu reflectiren und zu polarisiren, welche das des Schwefels übertrifft und dem des Diamants nahe kommt.

Die beiden bis jetzt mit Sicherheit beobachteten allotropischen Zustände des Selens sind der krystallinische (α Selen) und der amorphe (β Selen); in dem ersteren wird dasselbe erhalten beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Selens, und zeigt dann einen feinkörnigen Bruch; das beim raschen Erkalten erhaltene Selen mit glasigem Bruche gehört der β Modification an. Hittorff, welcher sich zuletzt mit diesem Gegenstande genauer beschäftigte, hat beobachtet, dass das α Selen bei 217°C ., und zwar ohne vorher zu erweichen, aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Lässt man die Masse an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erkalten, so durchläuft sie alle Grade der Weichheit, bis sie allmählig unterhalb 50°C . als amorphes Selen erhärtet; beobachtet man während des Erkaltes ein eingetauchtes Thermometer, so ist nirgends ein Stillstand zu bemerken. Das amorphe Selen erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert in diesem Zustand, ohne, wie der Schwefel, in die α Modification nach und nach überzugehen. Dieser Uebergang findet jedoch statt, wenn man es einige Zeit auf 80° bis 217°C . erwärmt, am schnellsten bei einer Temperatur von 125° bis 180°C ., und es findet dabei eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung statt, woraus sich ergibt, dass das amorphe Selen mehr latente Wärme enthält, als das krystallinische. Hittorff beobachtete, als er 20 Grm. β Selen, in welches ein Thermometer eingeschmolzen war, in einem Oelbade über 125°C . erwärmte, dass das Quecksilber rasch um 40° bis 50°C . höher stieg, als die Temperatur des Oels betrug, und dass es dann ebenso rasch wieder auf die Temperatur des letzteren fiel. Diese Wärmeentwicklung ist noch bei weitem auffallender, wenn man das Selen mit einem schlechteren Wärmeleiter als Oel umgiebt; so beobachtet man beim Erhitzen des β Selens in einem Luftbad auf 125° bis 130°C . ein sehr rasches Steigen des Quecksilbers auf 210° bis 215°C . Das rothe Selen, wie es aus der selenigen Säure durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink oder Eisen gefällt wird, wie es ferner aus dem Selenwasserstoff sich an der Luft absetzt oder auch aus der Lösung in Schwefelsäure durch

Wasser niedergeschlagen wird, ist amorphes (β) Selen, während hingegen das aus Lösungen von Selenkalium oder Selenammonium beim Stehen an der Luft sich absetzende Selen der α Modification angehört (Hittorf). Regnault konnte beim Selen keinen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt beobachten.

Nach Mitscherlich lässt sich der Uebergang des amorphen Selens in die krystallinische Modification dann am besten beobachten, wenn man grössere Mengen von Selen in einem Kolben schmilzt und über 217°C . erhitzt, dann rasch auf 180° bis 190°C . erkalten lässt, und einige Zeit bei dieser Temperatur in einem Luftbade erhält, wo das Selen alsbald, unter Erhöhung der Temperatur um 20°C ., krystallinisch körnig wird. Die so erhaltene Modification ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während das rasch erkaltete Selen darin löslich ist. Erhitzt man das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen in einem Luftbade bis 200°C ., so schmelzen die Krystalle und verwandeln sich beim raschen Abkühlen in eine glasige Masse. Das krystallinisch körnige, sowie das aus Selenkalium krystallisirte Selen erleiden, nach Mitscherlich, bei 200°C . keine Veränderung. Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen besitzt eine viel dunklere Farbe als das lösliche. Das glasige Selen erhält sich jahrelang unverändert. Lässt man amorphes, durch Reduction der selenigen Säure mittelst schwefliger Säure erhaltenes Selen einige Wochen lang mit Schwefelkohlenstoff in Berührung, so verwandelt es sich vollständig in krystallinisches Selen welches wieder vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Das glasige Selen zeigt diese Umwandlung nicht. Nach Mitscherlich ist das krystallinisch körnige Selen und das aus der Selenkalium- und Selenatriumlösung krystallisirte identisch, aber wesentlich verschieden von dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selen. Diese beiden Modificationen verhalten sich, nach Mitscherlich, zu einander, wie der klinorhombische und rhombische Schwefel.

Je nachdem das Selen in der krystallinischen oder amorphen Modification auftritt, zeigt es auch eine Verschiedenheit des specifischen Gewichtes; dasselbe beträgt, nach Schaffgotsch, bei dem amorphen Selen, welches möglichst frei von eingeschlossenen Luftblasen ist, 4,276 bis 4,286 bei 20°C ., bei dem krystallinischen 4,796 bis 4,805; das specifische Gewicht des blutrothen flockigen Selens, wie es aus der Lösung in wässrigem schwefligsauren Natron durch Säuren abgeschieden wird, beträgt, nach Schaffgotsch, 4,245 bis 4,275; solches, das durch Erwärmen in Wasser auf 50°C . grauschwarze Färbung angenommen hatte, ergab ein specif. Gew. von 4,250 bis 4,277. Die Krystalle, welche sich aus Selenkalium und Selenammonium beim Stehen an der Luft abscheiden, haben, nach Hittorf, das specif. Gew. von 4,808 bei 15°C ., nach Mitscherlich 4,760 bis 4,788. Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle zeigen, nach Mitscherlich, vor dem Erwärmen das specif. Gewicht = 4,46 bis 4,509 bei 15°C ., nach dem Erwärmen 4,7. Die specifische Wärme des krystallisirten Selens zwischen 98° und 20°C . = 0,0762, bei $+7^{\circ}$ bis -20°C . aber = 0,0732; die des amorphen Selens zwischen 77° und 18°C . = 0,1026, zwischen $+8^{\circ}$ und -27°C . = 0,0746.

Erhitzt man das Selen in einem Destillationsapparate bis nahe zum Rothglühen, so geräth es ins Kochen, nach Mitscherlich siedet es bei 700°C .; der Selendampf ist gelb, die Farbe steht in der Mitte zwischen der des Chlors und des Schwefels, es condensirt sich in Halse

der Retorte zu schwarzen metallglänzenden Tropfen. Beim Erhitzen an offener Luft oder in weiten Gefässen setzt sich das Selen in Form eines zinnoberrothen Pulvers (Selenblumen, analog den Schwefelblumen) ab. Der Selendampf selbst zeigt keinen Rettiggeruch; dieser tritt erst in Folge einer Oxydation zu Selenoxyd ein. Das specifische Gewicht des Dampfes ist von Deville ¹⁾ bei 860° C. zu 8,2, bei 1040° C. zu 6,37 gefunden, er glaubt, dass über 1200° bis 1400° C. das specif. Gew. des Selendampfes analog dem des Schwefeldampfes = 5,4 sein würde.

Das Selen wird von Salpetersäure und Königswasser gelöst und gleichzeitig oxydirt; es bildet sich hierbei jedoch nicht, wie beim Schwefel, die höchste Oxydationsstufe, sondern der Hauptsache nach wenigstens immer nur selenige Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Selen, nach Magnus, mit grüner Farbe, ohne Zersetzung der Säure und ohne Oxydation des Selens; nach Fischer entsteht jedoch hierbei etwas schweflige Säure. Durch Wasser wird es daraus wieder mit rother Farbe niedergeschlagen. Von Kalilauge wird das Selen, wie der Schwefel, aufgelöst, unter Bildung von Selenkalium und selenigsaurem Kali. Lässt man diese Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so oxydirt sich das Kalium auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu Kali, und das Selen scheidet sich in kleinen glänzenden Krystallen aus. Beim Schmelzen des Selens mit salpetersauren Alkalien bilden sich selensaure Salze. *Gr.*

Selen soll nach del Rio bei Oulebras in Mexico vorkommen, bräunlich-schwarz ins Bleigraue, in dünnen Splittern roth durchscheinend; spec. Gew. = 4,3; Härte = 2,0 ²⁾. *K.*

Selen, Bestimmung und Trennung. Im freien Zustande erkennt man das Selen an den dasselbe charakterisirenden Eigenschaften; in seinen Verbindungen wird dasselbe im Allgemeinen am schnellsten vor dem Löthrohre auf Kohle erkannt, indem die Selenmetalle in der äussern und die selenigsauren und selensauren Salze in der inneren Flamme einen Geruch nach verfaultem Rettig entwickeln. Bei der Behandlung eines Selenmetalles in der äusseren Flamme wird die Kohle in der Regel in einiger Entfernung von der Probe mit einem stahlgrauen, schwach metallisch glänzenden Anflug von Selen beschlagen, welcher sich mit der Oxydationsflamme leicht von einer Stelle zur anderen treiben lässt; bei Berührung mit der Reductionsflamme giebt er einen blauen Schein. Wenn man Selenmetalle in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so gelingt es leicht, bei einer gewissen Neigung der Röhre einen Theil des Selens als solches mit rother Farbe zu sublimiren, während das Metall sich oxydirt. Häufig bildet sich hierbei auch selenige Säure, welche sich in Form eines krystallinischen Netzes in dem kälteren Theile der Röhre absetzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Selens wählt man je nach der Beschaffenheit der zu analysirenden Verbindung verschiedene Methoden. Befindet sich das Selen in Form von seleniger Säure und selenigsauren Salzen in Auflösung, so säuert man die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure an, und versetzt dieselbe mit der Lösung eines schwefligsauren Alkalis. Hierdurch wird das Selen in den meisten Fällen in ganz kurzer Zeit reducirt, und scheidet sich in Form eines

¹⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XLIX p. 241. — ²⁾ Hausmann's Handb. d. Min. Bd. II, S. 1555.

zinnoberrothen Pulvers ab, welches lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich dabei schwarz. Man wiederholt die Behandlung mit schwefligsaurem Alkali so oft, bis bei einem neuen Zusatze desselben keine rothe Färbung mehr entsteht, bringt alsdann das reducirte Selen auf ein gewogenes Filter, wäscht gut aus, trocknet dasselbe sehr vorsichtig, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfindet, und bestimmt darauf das Gewicht des Niederschlages. Da in manchen Fällen die Reduction des Selen etwas langsam erfolgt, so ist es in jedem Falle zu empfehlen, die Flüssigkeit, aus welcher sich die grösste Menge des Selen bereits ausgeschieden hat, von Neuem mit schwefligsaurem Alkali zu versetzen und längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen. — Enthält die Auflösung gleichzeitig noch Salpetersäure, so muss diese vor dem Zusatze des schwefligsauren Alkalis durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden.

Hat man das Selen als Selensäure in Lösung, so kann man gleichfalls die eben beschriebene Reductionsmethode einschlagen, jedoch erst nachdem die Selensäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure bis zum Aufhören der Chlorentwicklung vollständig in selenige Säure übergeführt ist. Da es jedoch schwierig ist, die Selensäure auf diese Weise ganz vollständig zu reduciren, so ist es meistens vorzuziehen, die Selensäure durch ein Barytsalz zu fällen und als selensauren Baryt zu bestimmen. Zu diesem Zweck säuert man die Lösung des selensauren Salzes mit Salpetersäure an und versetzt sie alsdann mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt. Der so erhaltene selensaure Baryt wird, wie der schwefelsaure Baryt, sehr sorgfältig ausgewaschen und gegläht; nach dem Glühen berechnet man aus dem Gewichte desselben den Gehalt an Selensäure. — Befindet sich neben der Selensäure noch Chlorwasserstoffsäure in der Lösung, so muss ein Erwärmen der letzteren vermieden werden, weil sonst ein Theil der Selensäure reducirt werden könnte; in der Kälte jedoch können beide ganz gut neben einander bestehen. Man kann daher zur Fällung der Selensäure auch ohne Nachtheil Chlorbarium anwenden, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, und man hat dabei noch den Vortheil, dass sich der Niederschlag viel leichter auswaschen lässt, als wenn salpetersaurer Baryt zur Fällung verwendet wurde. — Um sicher zu sein, dass in einer zu untersuchenden festen Verbindung neben der Selensäure nicht auch noch selenige Säure enthalten ist, welche letztere aus einer salpetersauren Lösung nicht gefällt werden würde, schmilzt man dieselbe mit einem Gemenge von Salpeter und Potasche oder Soda in einem Platintiegel, um die selenige Säure völlig in Selensäure überzuführen.

Trennung des Selen von den häufiger damit vorkommenden Metallen. Man kann die Selenmetalle durch Salpetersäure oder Königswasser, oder auch durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chloresurem Kali auflösen, wobei man in allen Fällen eine Auflösung von selenigsaurem Metalloxyd erhält. Da die Oxyde mehrerer der hierher gehörigen Metalle, namentlich des Quecksilbers und Silbers, durch schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien reducirt werden, so ist zur Trennung der selenigen Säure von diesen Oxyden in jedem Falle folgende Methode zu empfehlen: Man übersättigt die saure Lösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelammonium, worin sich Schwefelselen auflöst, während die Schwefelverbindungen

der übrigen Metalle gefällt werden. Nachdem man das Ganze längere Zeit an einem mässig warmen Orte hat stehen lassen, filtrirt man die Schwefelmetalle, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und bestimmt die Menge der darin enthaltenen Metalle. Die Auflösung in Schwefelammonium säuert man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure schwach an, und schlägt auf diese Weise das Schwefelselen nieder, welches nach dem Filtriren und Auswaschen oxydirt wird. Enthält der Schwefelammoniumniederschlag neben anderen Schwefelmetallen auch Schwefelquecksilber, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten die Schwefelmetalle von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren.

Zur Oxydation des Schwefelselens kann man dasselbe noch nass vom Filter nehmen und mit Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure und chloresurem Kali so lange digeriren, bis das Selen vollständig aufgelöst ist, worauf man die Lösung nöthigen Falls so lange mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis die Salpetersäure vollständig zerstört ist, und alsdann das Selen durch schwefligsaures Alkali fällt. Besser jedoch lässt sich die Oxydation des Schwefelselens auf folgende Weise bewerkstelligen. Man bringt dasselbe in ein geräumiges durch einen Kork verschliessbares Glas, und befeuchtet es darin mit soviel Wasser, dass dasselbe eine Schicht von einigen Linien über dem Schwefelselen bildet, leitet dann durch den durchbohrten Kork so lange einen langsamen Strom von Chlorgas hinein, bis sowohl das Selen, als auch der Schwefel sich vollständig aufgelöst haben. Um einem Verluste durch etwaige Verflüchtigung einer geringen Menge von Chlorselen mit dem überschüssigen Chlorgas vorzubeugen, leitet man das weggehende Gas durch eine zweite Wasser enthaltende Flasche. Sobald das Selen vollständig aufgelöst ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit vielem Wasser, und leitet noch eine Zeit lang Chlorgas hindurch, bis dasselbe im Ueberschusse vorhanden ist. Die so erhaltene Auflösung von Selensäure wird in der Kälte durch eine Lösung von Chlorbarium gefällt und als selensaures Baryt bestimmt.

Eine andere Methode der Trennung des Selens von den Metallen, welche in vielen Fällen vor der vorigen bei weitem den Vorzug verdient, und namentlich bei der Analyse von Selenblei enthaltenden Mineralien anzurathen ist, besteht darin, dass man Chlorgas über die Verbindung leitet und das flüchtige Chlorselen durch Erhitzen von den nichtflüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Man bedient sich hierzu des bei der Analyse der Schwefelmetalle beschriebenen Apparates (s. d. Bd. Fig. 49, S. 444). Die Glaskugel *e* enthält die abgewogene Menge der Selenverbindung, man erwärmt dieselbe, nachdem der Apparat vollständig mit Chlorgas gefüllt ist, durch die kleinste Flamme, welche man mit einer Berzelius'schen Lampe hervorbringen kann, wobei das Chlorselen sich sofort verflüchtigt. Die im Anfänge sich bildende pomeranzengelbe ölige Flüssigkeit von Selenchlorür fliesst durch die Röhre in die zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser angefüllte Flasche *f*, worin sich durch Zersetzung des Chlorürs Selen absetzt, welches jedoch im Verlaufe der Operation durch das fortwährend zugeführte Chlor zum grössten Theile wieder aufgelöst wird, während allerdings oft ein kleiner Theil desselben in Gestalt von Kügelchen der Einwirkung des Chlorgases hartnäckig widersteht. Später bildet sich indessen nur Selenchlorid, welches sich in der rechtwinkelig gebogenen Röhre condensirt. Damit sich diese nicht verstopft, ist es nöthig, das entstandene Selenchlorid von Zeit zu Zeit durch die

Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben. Wenn sich kein neues Selenchlorid mehr bildet, so lässt man die Kugel allmählig erkalten, verdünnt die Flüssigkeiten in den Flaschen *f* und *h* mit Wasser und leitet noch längere Zeit einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch, worauf man schliesslich den das Selenchlorid enthaltenden Theil der Röhre mit einer scharfen Feile abschneidet, in die Flasche *f* fallen lässt, und diese schnell verschliesst. Das Chlorid löst sich rasch unter Zersetzung als Selensäure auf, welche letztere am besten gradezu durch Chlorbarium gefällt wird. Um sicher zu sein, ob alles Selen vollständig als selensaures Baryt gefällt ist, thut man gut, aus dem Filtrate desselben durch Schwefelsäure den überschüssigen Baryt auszufällen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit zu kochen und darauf mit schwefliger Säure zu behandeln. — Enthält die Selenverbindung Blei, so darf man bei der Behandlung mit Chlorgas nur sehr mässig erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte. Bei Anwesenheit von Quecksilber verflüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid mit dem Selenchlorid und man hat beide Verbindungen in der Flasche *f* in Lösung; nachdem man nun die Selensäure durch Chlorbarium und den überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt hat, schlägt man das Quecksilber am besten durch ameisensaures Natron als Chlorür nieder.

Die Selenmetalle können auch auf die Weise analysirt werden, dass man das fein gepulverte Mineral mit einem Gemenge von Salpeter und Soda in einem Platintiegel schmilzt, wodurch das Selen vollständig in Selensäure verwandelt wird. Oder man schmilzt die Verbindung mit 3 Thln. Soda und 3 Thln. Schwefel in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, wobei die in dem Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetalle zurückbleiben, während sich das Selen als Schwefelselen darin auflöst. Man schlägt dasselbe durch Uebersättigen der Lösung mit einer verdünnten Säure nieder und oxydirt es nach einer der vorher beschriebenen Methoden.

Bei der Trennung des Selen^s von Schwefel kommt es wesentlich darauf an, in welcher Form beide vorhanden sind. Kommen Schwefelsäure und selenige Säure oder die Salze beider in einer Auflösung vor, so können beide nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbarium getrennt werden. Nachdem sich der schwefelsaure Baryt abgeschieden hat, reducirt man die selenige Säure des in Lösung befindlichen selenigsauren Baryts durch schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali, und bestimmt das Gewicht des reducirten und getrockneten Selen^s. — Befinden sich Selensäure oder selensaure Salze neben Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen, so reducirt man die Selensäure durch vorsichtiges Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, bis kein Chlorgeruch mehr bemerkbar ist, zu seleniger Säure und verfährt dann wie oben erwähnt wurde. Ist jedoch die Selensäure in Form eines in Säuren unlöslichen Salzes vorhanden, so gelingt die Reduction mittelst Chlorwasserstoff nur schwierig, und es ist in diesem Falle die von Berzelius vorgeschlagene in allen Fällen anwendbare Methode hier zu wählen. Befinden sich beide Säuren in Lösung, so schlägt man sie durch Chlorbarium nieder; in dem Falle, als die Lösung concentrirt ist, muss sie verdünnt werden, da die Selensäure in einer

verdünnten Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure nicht reducirt wird. Sind Selensäure und Schwefelsäure in Form von neutralen Salzen in Lösung, so muss letztere verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Chlorbarium gefällt werden. Das Gemenge von selensaurem und schwefelsaurem Baryt wird nach dem Auswaschen schwach geglüht und gewogen. Hierauf erhitzt man eine gewogene Menge davon in einem Strome von Wasserstoffgas in einer Kugelröhre, wobei der selensaure Baryt, bisweilen unter Feuererscheinung, zu Selenbarium reducirt wird, während der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt. Nach vollständig erfolgter Reduction behandelt man die erkaltete Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter einem Rauchfange, wobei das Selen in Form von Selenwasserstoffgas entweicht. Aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des mit der Selensäure verbunden gewesenen Baryts durch Fällen mit Schwefelsäure und berechnet daraus die Menge der vorhanden gewesenen Selensäure. Als die zuverlässigste Methode, die Selensäure neben Schwefelsäure zu bestimmen, empfiehlt Wohlwill,¹⁾ das gewogene Gemenge der Barytsalze beider Säuren mit kohlsaurem Natron-Kali zu schmelzen und nach dem Auswaschen aus der Menge des kohlsauren Baryts und dem Gewicht von schwefelsaurem + selensaurem Baryt nach den Methoden der indirecten Analyse die Menge jeder der Säuren zu berechnen. Berechnet man z. B. die Quantität des schwefelsauren Baryts *A*, welche dem gefundenen kohlsauren Baryt entspricht, so findet man diese Menge kleiner als das Gewicht von dem Gemenge von schwefelsaurem und selensaurem Baryt *B*; multiplicirt man die Differenz von $B - A = d$ mit

$$\frac{140,5}{140,5 - 116,5} = \frac{140,5}{24} \quad (\text{BaO} \cdot \text{SeO}_3 = 140,5; \text{BaO} \cdot \text{SO}_3 = 116,5),$$

so erhält man die Quantität von selensaurem Baryt in dem Gemenge. (Andere Arten der Berechnung s. unter Analyse indirecte, 2te Aufl. Bd. I, S. 831 u. folgd.).

Hat man Selenmetalle und Schwefelmetalle von einander zu trennen, wie dieses bei Mineralanalysen vorkommen kann, so ist es in den meisten Fällen am besten, solche Verbindungen durch Chlorgas, wie oben beschrieben, zu zersetzen. Die hierbei gebildeten Chlorverbindungen von Selen und Schwefel leitet man in Wasser und setzt das Durchleiten des Chlors so lange fort, bis alles aufgelöst und das Selen vollständig in Selensäure übergeführt ist. Ist noch etwas Schwefel ungelöst zurückgeblieben, so verdünnt man die Auflösung mit viel Wasser, und giesst sie von dem ungelösten Schwefel ab. In der Auflösung trennt man die Selensäure von der Schwefelsäure nach der oben erwähnten Methode.

Zur Trennung des Selens vom Tellur verwandelt man beide durch Schmelzen mit Salpeter und Soda in selensaure und tellursaure Salze, und fällt aus der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung derselben die Selensäure durch salpetersauren Baryt; der tellursaure Baryt bleibt in Lösung.

Sollen Selensäure und selenige Säure neben einander bestimmt werden, so fällt man zuerst die Selensäure aus der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit mittelst salpetersauren Baryts

¹⁾ Nach einer Mittheilung von Wöhler.

und bestimmt aus dem Filtrate die selenige Säure auf die eine oder andere vorhin beschriebene Weise. Gr.

Selenäthyl s. Aethylseleniet 2te Aufl. Bd. I, S. 309.

Selenaldin, Zersetzungsproduct des Aldehyd-Ammoniaks durch Selenwasserstoff (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 422).

Selenantimon, Antimonselenid. Selen verhält sich ähnlich dem Schwefel zu Antimon. Durch Zusammenschmelzen in passenden Verhältnissen wird graues krystallinisches Antimonselenid $SbSe_3$ erhalten. Wird dieses mit Selen, kohlensaurem Natron und Kohle zusammengesmolzen, so bildet sich ein dem Schlippe'schen Salz analoges und damit isomeres Selenosalz: $3NaSe \cdot SbSe_3 + 18HO$, durch dessen Zersetzung Fünffach-Selenantimon als braunes Pulver erhalten wird.

Wird eine Lösung von Natriumsulfuret mit Antimonsulfid (SbS_2) und der nöthigen Menge Selen gekocht, so bildet sich ein Selen und Schwefel haltendes Schlippe'sches Salz $3NaS \cdot SbS_2Se_2 + 18HO$ (Hofacker¹⁾).

Selenarsen. Beim Erhitzen von Arsen mit geschmolzenem Selen bildet sich Selenarsen, eine metallglänzende spröde Masse, von 4,75 specif. Gewicht, beim Zerreiben ein schwarzes Pulver gebend; die Masse enthält 57,0 Thle. Arsen auf 43,0 Thle. Selen, was nahe der Formel As_2Se_3 (berechnet 55,5 Thle. Arsen auf 44,4 Thle. Selen) entspricht (Little²⁾).

Selenarsin ist als Synonym für Kakodylseleniet gebraucht (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 281).

Selenblausäure s. Selenocyanwasserstoff.

Selenblei, Selenbleiglanz, Bleiselenit, Clausthalit, Clausthalie, *Seleniuret of Lead*, nach H. Rose³⁾ entsprechend der Formel $PbSe$, findet sich bei Tilkerode, Zorge, Lerbach und Clausthal am Harz, krystallinisch klein- bis feinkörnig, herb und eingesprengt, mit Spaltungsflächen parallel den Flächen des Hexaëders, ist bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde; specifisches Gewicht = 8,2 — 8,8; Härte = 2,5 — 3,0; Strichpulver grau.

Das Selenblei enthält auch zum Theil Selen Silber oder Selenkobalt (daher Selenkobaltblei, Kobaltbleiglanz, Kobaltbleierz, *Sélénure de plomb et de cobalt*, *Seleniuret of Lead and Cobalt* genannt), wie es scheint als Beimengung. Im Kolben erhitzt, zerknistert es meist heftig, auf Kohle vor dem Löthrohre giebt es verdampfend unter Selengeruch und die Flamme blau färbend grauen, rothen und gelben Beschlag, schmilzt leicht, verflüchtigt sich und hinterlässt zuletzt keinen oder wenig Rückstand; mit Soda giebt es metallisches Blei; im Glasrohre bildet sich graues und rothes Sublimat. K.

Selenbleikupfer s. Selenkupferblei.

Selenbleispath, selenigsaures Bleioxyd, von der Grube Friedrichsglück im Glasbachgrunde am Thüringer Wald, nach Kar-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 6. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 214. — ³⁾ Pogg. Annal. Bd. II, S. 415; Bd. III, S. 281.

sten¹⁾ wesentlich selenigsaures Bleioxyd enthaltend, bildet kleine Kugeln und traubige Massen mit fasriger Bildung im Inneren und einem deutlichen Blätterdurchgange, ist schwefelgelb, wachsglänzend mit Neigung in den Glasglanz, spröde und hat ein weisses Strichpulver. *K.*

Selenbromide. Selen und Brom vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen; die festeste Verbindung scheint zu entstehen bei Anwendung von 1 Thl. Selen auf 5 Thle. Brom. Lässt man gepulvertes Selen in kleinen Mengen auf Brom fallen, so findet die Vereinigung unter lebhaftem Zischen und starker Wärmeentwicklung statt, und die Verbindung erstarrt augenblicklich zu einer braunrothen bis orangeröthen Masse, welche an der Luft raucht und dem Chlorschwefel ähnlich riecht. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieselbe unter partieller Zersetzung in Selen und Brom, und der unzersetzte Theil sublimirt als eine gelbe Masse. Durch Wasser wird dieselbe gelöst und zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und seleniger Säure (Serullas). *Gr.*

Selenchloride. Chlor und Selen verbinden sich direct mit einander; bis jetzt kennt man das Selenchlorür und das Selenchlorid.

Selenchlorür.

Syn. Halbchlorselen: Chlorselen im Minimum. Zusammensetzung: Se_2Cl . Diese von Berzelius entdeckte Verbindung entsteht, wenn man das trockene Selenchlorid mit Selen erwärmt; es bildet sich dann in Form einer dunkelgelben durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber viel weniger flüchtig ist, als die feste Verbindung. Nach Sacc²⁾ erhält man das Selenchlorür, wenn man einen langsamen Strom von trockenem Chlorgase durch eine lange, mit Stücken von reinem und geschmolzenem Selen gefüllte Glasröhre streichen lässt, wobei man der Röhre eine sehr starke Neigung in der Richtung des Chlorstroms giebt. Die Einwirkung beginnt sehr bald, und die dabei freiwerdende Wärme reicht hin, um das Selenchlorür zu verflüchtigen, welches, nachdem es sich in den kälteren Theilen der Röhre verdichtet hat, in dicken Tropfen durch das offene Ende ausfließt, und in einer vollkommen trockenen Vorlage aufgefangen wird.

Das Selenchlorür ist eine dunkelgelbe öartige Flüssigkeit von stechendem Geruche; nach Berzelius ist dasselbe nicht sehr flüchtig, während es von Sacc als eine sehr flüchtige Verbindung beschrieben wird. In kaltes Wasser geworfen, bedeckt es sich mit rothen Efflorescenzen und erhält sich darin oft mehrere Tage lang flüssig; in heissem Wasser wird es auf der Stelle fest und zerlegt sich in Chlorwasserstoffsäure, selenige Säure und freies Selen. Diese Zersetzung ist jedoch selten ganz vollständig, indem das abgeschiedene Selen, wenn man es bei 100°C . trocknet, sehr häufig noch selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure entwickelt, herrührend von mechanisch eingeschlossenem Selenchlorür.

Selenchlorid.

Syn. Selensuperchlorür. Zweifach-Chlorselen, Chlorselen im Maximum. Zusammensetzung: SeCl_2 . Von Berzelius entdeckt³⁾. Zur Darstellung desselben leitet man trockenes Chlorgas durch

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 277. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 124. — ³⁾ Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 225.

eine Kugelröhre mit geschmolzenem Selen; zuerst bildet sich das flüssige Selenchlorür, welches alsbald durch das im Ueberschuss zugeführte Chlor in eine feste weisse Masse von Selenchlorid übergeht. Dieses schrumpft beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen zusammen, verwandelt sich in ein gelbes dem selenigsauren Gase ähnliches Gas, und sublimirt in den kälteren Theilen des Gefässes in Form von kleinen feinen Krystallen. Bei fortgesetztem Erhitzen, wenn die Krystalle allmählig wärmer werden, vereinigen sich dieselben zu einer dichten halbgeschmolzenen weissen Masse, die beim Erkalten rissig wird. Das Selenchlorid löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung und schwachem Aufbrausen; die Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure und selenige Säure. — Nach H. Rose geht beim Erhitzen eines selenigen Salzes mit Kochsalz und Schwefelsäure zuerst Selenchlorid mit freiem Chlor über, hierauf in grünen Dämpfen ein ölartiges Gemisch von seleniger Säure und Schwefelsäure.

Eine Verbindung von Selenchlorid mit seleniger Säure, ein Selenacichlorid, $\text{SeCl}_2 + \text{SeO}_2$ oder vielleicht SeClO entsteht, nach R. Weber¹⁾, wenn man in einem Glasröhrchen ein Gemisch von Selenchlorid und seleniger Säure erwärmt. Hierbei beobachtet man die Entwicklung eines weissen Dampfes, welcher sich leicht zu einer klaren farblosen Flüssigkeit von obiger Zusammensetzung verdichtet. Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in ein knieförmig gebogenes, an einem Ende verschlossenes Glasrohr gleiche Volume Selenchlorid und selenige Säure, schmilzt dann den anderen Schenkel ebenfalls zu und erwärmt hierauf den Theil des Rohrs gelinde, wo sich die selenige Säure befindet, und zuletzt auch den untern Theil desselben. Als bald beobachtet man die Bildung weisser Nebel des Acichlorids. Die überschüssige selenige Säure bleibt nach der Verflüchtigung des Chlorids zurück. Das überdestillirte Acichlorid wird in den andren Schenkel zurückgegossen, nochmals mit der selenigen Säure erwärmt und davon abdestillirt. Die geringe Menge von Selenchlorid, welche bei der ersten Destillation mit übergeführt wurde, kommt auf diese Weise wieder mit seleniger Säure in Berührung. Aus diesem Grunde muss immer ein Ueberschuss von seleniger Säure zugegen sein; im andern Falle würde freies Selenchlorid zurückbleiben, von welchem aber das Acichlorid nur schwierig getrennt werden kann.

Das Selenacichlorid bildet sich ferner bei der Zersetzung des Selenchlorids durch wenig Wasser, und befindet sich deshalb immer in der Flüssigkeit, welche bei dem Zerfliessen des Selenchlorids an feuchter Luft entsteht. Das Selenacichlorid ist eine schwach gelblich gefärbte, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von 2,44 specif. Gewicht. Sie siedet bei etwa 220° C., löst sich leicht in Wasser, wobei sie eine Zersetzung unter Abscheidung geringer Spuren von Selen und Bildung von Chlorwasserstoffsäure und seleniger Säure erleidet.

Das Selenchlorid vereinigt sich allmählig mit wasserfreier Schwefelsäure, namentlich wenn man beide Verbindungen in einem wohl verschlossenen Gefässe in einem warmen Zimmer mit einander in Berührung lässt, zu einem dicken, grüngelben Syrup, wobei die überschüssige Schwefelsäure unverbunden und krystallinisch bleibt. Die Vereinigung ist weder von einer Entwicklung von schwefliger Säure, noch von Chlor begleitet. Bei der Destillation dieses Syrups entweicht

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CVIII, S. 615.

zuerst bei gelinder Wärme die überschüssige Schwefelsäure, worauf der Rückstand in der Retorte beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, welche beim stärkeren Erhitzen zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmilzt und unter Freiwerden von etwas Chlor, nicht aber von schwefeliger Säure, einen rothgelben, dem der Untersalpetersäure ähnlichen Dampf entwickelt. Dieser letztere condensirt sich alsdann zu einem farblosen Syrup und endlich zu einer weissen wachsartigen Masse, welche durch nochmalige Rectification von noch anhängendem Chlor befreit wird. Sie zeigt einen constanten Siedepunkt von 187°C. und lässt sich vollständig und unverändert destilliren; in Wasser ist dieselbe leicht löslich und die Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure, selenige Säure und Schwefelsäure (H. Rose¹⁾). Diese Verbindung enthält im Mittel 12,89 Proc. Schwefel und 36,88 Proc. Chlor und ist, nach H. Rose, zu betrachten als: $2(\text{SeCl}_2 \cdot 5\text{SO}_3) + 5(\text{SeCl}_2 \cdot \text{SeO}_2)$; nach Berzelius ist sie vielleicht nichts anderes als: $\text{Se}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_3$, analog den Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit anderen Chloriden, von der ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure nicht abgeschieden werden konnte.

Aluminiumchlorid-Selenchlorid, $\text{Al}_2\text{Cl}_3 + \text{SeCl}_2$, entsteht, nach R. Weber²⁾, wenn man Selenchlorid, SeCl_2 , in einer geschlossenen Glasröhre gelinde mit Chloraluminium erwärmt. Die Verbindung schmilzt bei 100°C. und erstarrt beim Erkalten wieder unverändert zu einer dem Aluminiumchlorid-Schwefelchlorid ähnlichen Masse, welche sich bei stärkerem Erhitzen dunkler färbt, sich in der Röhre unzersetzt destilliren lässt, und sich in Wasser unter Erwärmung und Ausscheidung einer Spur von Selen löst. Gr.

Selencyanid oder Selencyan ist das noch nicht isolirte, dem Rhodan entsprechende Radical C_2NSe_2 in der Selencyanwasserstoffsäure und den Selenocyaniden. Gr.

Selencyanwasserstoffsäure. Selenblausäure, Wasserstoffselenocyanid. Zusammensetzung: HCySe_2 . Von Crookes³⁾ entdeckt. Zur Darstellung derselben suspendirt man fein zertheiltes Selencyanblei in einer erwärmten wässrigen Lösung desselben Salzes und leitet einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit muss zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs fast bis zum Sieden erhitzt und dann abermals filtrirt werden, um eine geringe Menge gefällten Selen davon zu trennen. Die so erhaltene Lösung der Selencyanwasserstoffsäure ist sehr sauer und erleidet sowohl durch Kochen, als auch beim Stehen an der Luft leicht Zersetzung, und lässt sich unzersetzt selbst im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht concentriren. Fast alle Säuren schlagen aus dieser Lösung augenblicklich Selen nieder, so dass Cyanwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Die Selencyanwasserstoffsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung auf und verdrängt die Kohlensäure aus ihren Salzen. Alle ihre Salze können auf dem Wege directer Verbindung dargestellt werden (Crookes).

Ammoniumselenocyanid, Selencyanammonium entsteht durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak; es setzt sich in sehr kleinen leicht zerfliesslichen Nadeln ab.

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLIV., S. 315. — ²⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CIV, S. 421. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 177.

Bariumselenocyanid, Selencyanbarium wird erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Baryt in Selencyanwasserstoffsäure und Concentriren der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure.

Bleiselenocyanid, Selencyanblei: $PbCySe_2$. Diese Verbindung resultirt als citrongelber Niederschlag, wenn man essigsaurer Bleioxyd zu einer Lösung von Selencyankalium setzt. Sie löst sich in siedendem Wasser unter Zersetzung eines geringen Antheils; die filtrirte Lösung reagirt neutral und setzt beim Erkalten schöne citrongelbe Nadeln ab, unlöslich in Alkohol. Das Salz verträgt eine Temperatur von $100^{\circ} C.$, ohne zersetzt zu werden, allein wenn es feucht ist, nimmt es eine blasse Färbung an (Crookes).

Calciumselenocyanid, Selencyancalcium wird wie die Bariumverbindung erhalten, und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

Eisenselenocyanid, Selencyaneisen wurde von Crookes einmal bei der Darstellung von Selencyankalium durch Glühen von Selen mit Ferrocyankalium erhalten. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit absolutem Alkohol in einem wohlverschlossenen Kolben zeigte sich beim Filtriren, dass die Flüssigkeit eine tief blutrothe Farbe angenommen hatte, welche bei Luftzutritt, unter Abscheidung von Selen, sehr bald wieder verschwand.

Kaliumselenocyanid, Selencyankalium: $KCySe_2$. Schon Berzelius erwähnt, beim Schmelzen des Selen mit Ferrocyankalium ein dem Schwefelcyankalium sehr ähnliches Salz erhalten zu haben, welches indessen viel weniger beständig sei als jenes. Nach Wiggers bildet es sich auch beim Lösen von Selen in wässrigem Cyankalium. Crookes hat dasselbe genauer untersucht. Zur Darstellung des Selencyankaliums schmilzt man 1 Thl. Selen mit 3 Thln. trockenem Ferrocyankalium in einer Retorte zusammen, und digerirt die Masse mit absolutem Alkohol, welcher das Selencyankalium, cyansaure Kali und Cyankalium auflöst. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus Kohlenstoff-eisen mit etwas Seleneisen besteht, wird durch Filtriren von der Lösung getrennt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und dann durch das Filtrat ein Strom von Kohlensäure geleitet, um das cyansaure Kali und das Cyankalium in doppelt-kohlensaures Salz zu verwandeln, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Destillirt man hierauf die von dem doppelt-kohlensauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit, so entweicht der Alkohol mit der Cyanwasserstoffsäure, Cyansäure und ihren Zersetzungsproducten, und das Selencyankalium bleibt zurück, welches im Vacuum über Schwefelsäure in nadelförmigen Krystallen anschießt. Das Salz ist sehr zerfließlich, reagirt stark alkalisch und bewirkt beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung; es wird fast von allen Säuren und auch von Salzen mit schwachen Basen, wie schwefelsaures Eisenoxyd, unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure und Abscheidung von Selen zersetzt, Chlor scheidet Selen ab unter Bildung von Chloreyan. In einem verschlossenen Gefäße erhitzt, schmilzt es noch unter Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, bei Luftzutritt dagegen wird es schon wenige Grade über $100^{\circ} C.$ zersetzt (Crookes).

Magnesiumselenocyanid, Selencyanmagnesium trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, anscheinend ohne krystallinische Structur.

Natriumselenocyanid, Selencyannatrium wird erhalten

durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron; es reagirt alkalisch, ist sehr löslich und schiesst im Vacuum in kleinen blätterigen Krystallen an.

Quecksilberselenocyanid, Selencyanquecksilber-Quecksilberchlorid, $Hg\text{CySe}_2 + Hg\text{Cl}$. Man erhält diese schöne Doppelverbindung, wenn man dem Selencyankalium einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid zusetzt; wendet man die einzelnen Salze in sehr concentrirten Lösungen an, so wird das Ganze augenblicklich fest und bildet eine filzige Masse von gelblichen Krystallen. Diese wird mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Krystalle lösen sich nur schwierig und in geringem Maasse in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem; in Alkohol, sowie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure sind sie sehr leicht löslich; aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung scheidet sich indessen nach einiger Zeit Selen aus. Von Salpetersäure und Königswasser wird das Doppelsalz vollständig gelöst unter augenblicklicher Oxydation des freiwerdenden Selen. Die Krystalle sind wasserfrei und ertragen eine Temperatur von 100°C . ohne zersetzt zu werden; bei etwas höherer Temperatur aber findet Zersetzung statt, wobei sie sehr stark aufschwellen (Crookes).

Silberselenocyanid, Selencyansilber, $Ag\text{CySe}_2$, entsteht durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Selencyankalium; so dargestellt, gleicht es dem Chlorsilber. Setzt man der Silberlösung vorher einen Ueberschuss von Ammoniak zu, so scheidet sich die Verbindung in kleinen, atlasglänzenden Krystallen ab. Das Salz schwärzt sich leicht am Licht, ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Ammoniak und verdünnten kalten Säuren. Mit starken Säuren gekocht, wird es augenblicklich zersetzt, und bei Anwendung einer nicht oxydirenden Säure entsteht ein Niederschlag von Selen (Crookes).

Strontiumselenocyanid, Selencyanstrontium wird wie das Bariumsalz erhalten; es krystallisirt in deutlichen Prismen. *Gr.*

Selenerze werden im Allgemeinen diejenigen Minerale genannt, welche Selen enthalten. Das Selen ist entweder mit einem oder mehreren Metallen verbunden, ähnlich wie der Schwefel in den Schwefelmetallen, auch kommt zugleich Schwefel damit vor. Die Verbindungen entsprechen meist den analogen Schwefelverbindungen und haben oft auch Aehnlichkeit damit. Bis jetzt sind, einige zweifelhafte ausgenommen, vorgekommen:

- Enkairit, $\text{Cu}_2, \text{Ag}, \text{Se}$,
- Selenblei, Pb Se (Selenbleiglanz, Clausthalit),
- Selenkupfer, $\text{Cu}_2 \text{Se}$ (Berzelin),
- Selenkupferblei, $\text{Cu}_2, \text{Pb}, \text{Se}$ (Zorgit, Selenbleikupfer),
- Selenquecksilber, Hg Se (Tiemannit),
- Selenquecksilberblei, $\text{Pb}, \text{Hg}, \text{Se}$ (Lerbachit),
- Selenschwefelquecksilber, $\text{Hg}, \text{Se}, \text{S}$ (Onofrit),
- Selensilber, Ag Se (Selensilberglanz, Naumannit). *K.*

Selenfluorid, SeFl_2 , wird, nach Knox, erhalten beim Erhitzen von Fluorblei in Selendampf; das gebildete Selenblei bleibt zurück, während das Fluorselen in Krystallen sublimirt. Die Krystalle lassen sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen, lösen sich in concentrirter Fluorwasserstoffsäure, werden aber durch Wasser so gleich in Fluorwasserstoffsäure und selenige Säure zersetzt. *Gr.*

Selenide, Seleniure, Selenurete, Seleniote, Selenmetalle zum Theil. Diese Körperklasse umfasst im weiteren Sinne sämtliche Verbindungen, welche Selen als elektronegativen Bestandtheil enthalten. Das Selen, zu der Amphigengruppe gehörend, und insbesondere ganz analog dem Schwefel sich verhaltend, giebt mit den elektropositiven Elementen den Sulfiden analoge Verbindungen, von welchen einige sauren, andere basischen Charakter besitzen. Die Verbindungen der ersten Art, zu welcher der Selenwasserstoff sowie diejenigen Selenmetalle gehören, deren entsprechende Sauerstoffverbindungen zur Classe der Säuren zählen, führen insbesondere den Namen Selenide oder Selenosäuren; die der zweiten Art dagegen, welche die Selenverbindungen mit Metallen, deren entsprechende Sauerstoffverbindungen Basen sind, umfassen, bezeichnet man als Selenurete, Seleniote oder Selenobasen. Aus der Vereinigung der Selenosäuren und Selenobasen resultiren die Selenosalze.

Die Selenide werden im Allgemeinen wie die entsprechenden Sulfide erhalten. In den meisten Fällen, wenn die Vereinigung auf trockenem Wege durch unmittelbares Zusammenschmelzen stattfindet, ist dieselbe von einer mehr oder minder beträchtlichen Wärmeentwicklung und Feuererscheinung begleitet, wie z. B. beim Kalium, Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Kupfer, Platin und Palladium. Die Vereinigung von Selen und Kalium erfolgt sogar bei Anwendung eines Ueberschusses des letzteren unter Explosion. Die Selenalkalimetalle werden entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen von reinen oder kohlen-sauren Alkalien mit Selen erhalten, wobei sich ein Theil des Selens in selenige Säure verwandelt, so dass neben Selenmetall auch selenigsaures Alkali entsteht, oder durch Erhitzen der entsprechenden selenigsauren und selensauren Salze im Wasserstoffströme, sowie auch durch Glühen derselben mit Kohle. Auf nassem Wege erhält man die Alkalimetallselenurete durch Sättigen von kaustischem Alkali mit Selenwasserstoff, oder durch Kochen von Selen in einer Lösung von kaustischem Alkali. Im letzteren Fall entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche neben selenigsaurem Alkali Mehrfach-Selenmetall enthält. Die Selenverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Erden und der Schwermetalle entstehen ebenfalls durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Elemente; am besten jedoch stellt man dieselben durch Fällen der entsprechenden Metall-oxydsalzlösungen mit Selenwasserstoff oder der Lösung eines Selenalkalimetalles dar. Das Wasserstoffselenid oder der Selenwasserstoff (s. d. Art.) endlich bildet sich bei der Zersetzung einzelner Selenmetalle, wie Selenkalium oder Seleneisen, mittelst einer wasserhaltigen Säure.

Die Selenide sind noch nicht hinreichend genau untersucht; sie stimmen in ihren Eigenschaften fast ganz mit den Sulfiden überein. Der Selenwasserstoff ist ein übelriechendes Gas (s. S. 828). Die Selenalkalimetalle besitzen eine rothe, und bei Ueberschuss von Selen eine dunkelrothbraune Farbe und zeigen den hepatischen Geruch und Geschmack der entsprechenden Schwefelmetalle. Ihre wässrigen Lösungen sind im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, zeigen sich jedoch meistens durch überschüssiges Selen geröthet. Sie färben die Haut, je nach der Concentration der Lösung, dauerhaft gelb, braun oder schwarz, verwandeln sich an der Luft unter Abscheidung einer metallglänzenden krystallinischen Haut in ätzende oder kohlen-saure

Alkalien und entwickeln mit Säuren Selenwasserstoff. — Die Selenverbindungen der Erdalkalimetalle sind fleischroth und nur bei einem Ueberschuss von Selenwasserstoff in Wasser löslich; in ihrem übrigen Verhalten stimmen sie mit den Selenalkalimetallen überein. — Die Verbindungen des Selens mit den Metallen der Erden sowie mit Mangan und Zink sind fleischroth und unlöslich in Wasser. — Die Selenverbindungen der Schwermetalle zeigen auf nassem Wege erhalten dunkle Farben; die auf dem Wege der Schmelzung erhaltenen besitzen meistens Metallglanz. Das Selenblei ist eine weiche nach dem Poliren silberweisse, das Selenquecksilber eine zinnweisse Verbindung.

Die Selenmetalle sind sämmtlich leichter schmelzbar, als die Metalle selbst. Beim Erhitzen der Verbindungen am offenen Feuer verbrennt das Selen langsam mit azurblauer Flamme unter Verbreitung des Geruches nach faulem Rettig. Erhitzt man die Selenmetalle mit Chlorwasserstoffsäure, so findet eine Entwicklung von leicht erkennbarem Selenwasserstoff statt. Salpetersäure und Königswasser verwandeln die Selenmetalle in selenigsäure Salze; erhitzt man sie mit einem Gemenge von Potasche und Salpeter, so resultirt selensaures Salz; die Reactionen der selenigen Säure und der Selensäure lassen dann auf Selenmetalle schliessen; durch Bestimmung der Quantitäten dieser Säure lässt sich dann auch die Zusammensetzung der Selenmetalle leicht ermitteln. Gr.

Selenige Säure s. unter Selensäuren (S. 812).

Selenjodide sind mit Sicherheit nicht bekannt. Gleiche Aequivalente Jod und Selen schmelzen, nach Trommsdorff, beim Erhitzen zu einer schwarzgrauen Masse zusammen, aus welcher sämmtliches Jod aber durch absoluten Alkohol ausgezogen wird. Gr.

Selenite hiessen früher überhaupt die in Wasser nicht löslichen Kalksalze; als Selenit bezeichnet man jetzt zuweilen noch den Gyps.

Selenium, syn. Selen.

Selenkakodyl, syn. Kakodylseleniet (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 281).

Selenkobaltblei s. Selenblei.

Selenkupfer, Selenkupferglanz, Berzeline, Berzelianite, *Selenbunden Koppar*, *Cuivre sélénié*, *Seleniuret of Copper*, nach Berzelius ¹⁾ entsprechend der Formel Cu_2Se , fand sich zu Skrickerum in Smaland in Schweden als krystallinischer Anflug auf Kalk, silberweiss, metallisch glänzend, undurchsichtig, weich und geschmeidig. Vor dem Löthrohr auf Kohle Selengeruch entwickelnd, zu einer grauen etwas geschmeidigen Kugel schmelzbar, mit Soda ein Kupferkorn gebend, im Kolben Selen und Selensäure sublimirend. K.

Selenkupferblei, Selenbleikupfer, Selenkupferblei-
glanz, *Zorgit*, *Séléniure de plomb et de cuivre*, *Seleniuret of Lead and Copper*. Es ist nicht ausgemacht, ob die zu Tilkerode und Zorge am Harz und auf der Grube Friedrichglück im Glasbachgrunde unweit Gabel am Thüringer Walde vorkommenden Verbindungen, welche Se-

¹⁾ Afhandl. i Fysik. T. VI, p. 142.

lenkupfer und Selenblei enthalten, eine oder mehrere Species ausmachen, weil die Mengenverhältnisse ungleich gefunden wurden, wie die Analysen von H. Rose¹⁾ und Karsten²⁾ zeigen, indem die Berechnung auf CuSe 1 bis 4 Aeq. PbSe giebt; zuweilen ist auch Cu_2Se darin enthalten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass durch Gemenge die Verhältnisse so schwankend sind und die Vorkommnisse einer Species angehören. Damit hängen auch die Unterschiede im specifischen Gewichte (5,6—7,5) zusammen; die verschiedene Farbe (dunkelbleigrau bis röthlichbleigrau), welche auch durch Anlaufen verändert wird, ist weniger an diese Unterschiede gebunden. Die Härte ist gering, 2,0—2,5. Vor dem Löthrohre auf Kohle leicht schmelzbar giebt das Selenkupferblei dieselben Beschläge wie das Selenblei und hinterlässt eine auf Kupfer reagirende Schlacke, mit Borax oder Soda ein Kupferkorn. K.

Selenmercaptan, syn. Aethylselenwasserstoff (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 310).

Selenmetalle s. Selenide.

Selenmolybdän, Selenmolybdänglanz, edler Molybdänglanz, Silberphyllinglanz, von Deutsch-Pilsen in Ungarn, soll nach Plattner³⁾ ein Gemenge von Selen Silber und Selenmolybdän mit etwas Gold darstellen und würde, wenn nicht das spec. Gew. = 5,8—5,9 zu niedrig wäre, dem Tellurwismuth von ebendaher gleichen, da es in einer Richtung vollkommen spaltbar ist; die Farbe ist stahlgrau, die Härte = 1,0 bis 2,0; dünne Blättchen sind biegsam. Dana⁴⁾ hält dieses Mineral für unreines Selen Silber, dem Selenmolybdän und Gold beigemengt wären, doch lässt sich dies aus den angegebenen Eigenschaften nicht schliessen, da die Härte, das specifische Gewicht und die Spaltbarkeit dagegen sprechen. K.

Selenobasen, die den Sulfobasen oder Sulfureten entsprechenden Selenverbindungen der Selensäure.

Selenosäuren sind die Selenide, welche sich negativ verhalten und den Sulfosäuren entsprechen.

Selenoxyd. Das Selen zeigt geringere Verwandtschaft gegen den Sauerstoff als der Schwefel. Man kennt bis jetzt drei Verbindungen desselben mit Sauerstoff, von welchen das Selenoxyd die niedrigste Oxydationsstufe ist. Ihm steht kein entsprechendes Schwefeloxyd zur Seite. Die Zusammensetzung des Selenoxyds ist noch nicht ermittelt; möglicherweise wird dieselbe durch die Formel SeO ausgedrückt. Bei dem Verbrennen des Selens in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas beobachtet man neben der Bildung von seleniger Säure die Entwicklung eines durchdringenden Rettiggeruches, welchen Berzelius einem farblosen, gasförmigen Selenoxyd zuschrieb. Dieses Oxyd bildet sich ferner in geringer Menge beim Erhitzen von Selen mit seleniger Säure. In grösserer Menge wird dasselbe bei dem Erhitzen des Schwefelselens mit Königswasser erhalten, welches nur eine zur Oxydation der genannten Verbindung unzulängliche Menge Salpetersäure

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. III, S. 271, 290. — ²⁾ Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 266.

³⁾ Schweigg. Jahrb. d. Chem. 1828, Bd. I, S. 178. — ⁴⁾ Dessen Syst. of min. T. IV, edit. II, p. 42.

enthält. Gemengt mit Sauerstoff erhält man das Selenoxyd durch Verbrennen des Selens in Sauerstoffgas und Wegnehmen der gebildeten selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser. — Der Geruch des Selenoxyds ist so durchdringend, dass die Verbrennung von $\frac{1}{50}$ Gran Selen schon hinreicht, ein Zimmer mit dem Rettigeruche zu erfüllen. Hierdurch ist man im Stande, die geringsten Spuren von Selen in Erzen zu erkennen, wenn man dieselben vor dem Löthrohre erhitzt. Das Gas löst sich nur sehr wenig in Wasser auf und röthet Lackmuspapier nicht.

Gr.

Selenpalladium wurde das Palladium von Tilkerode am Harz genannt, welches nach Zinken mit Gold in Gestalt kleiner hexagonaler Tafeln im Diabas eingewachsen vorgekommen ist, begleitet von Selenblei¹⁾.

K.

Selenphosphor. Es ist wahrscheinlich, dass Selen mit Phosphor ähnliche Verbindungen wie der Schwefel eingeht, im reinen Zustande sind diese Verbindungen noch nicht dargestellt. Beide Elemente lassen sich bei der Schmelzhitze des Phosphors nach allen Verhältnissen mischen. Mit viel Selen erwärmt giebt der Phosphor eine dunkelbraune glänzende Masse mit muschligem Bruche. Aus einer Mischung von Selen mit überschüssigem Phosphor destillirt beim Erhitzen selenhaltender Phosphor ab. Mit Wasser erwärmt, giebt Selenphosphor etwas Selenwasserstoff, mit wässrigem Kali erhitzt, bildet sich Selenkalium und phosphorsaures Kali.

Fe.

Selenquecksilber, Selenmercur, Tiemannit, im Jahre 1829 von Tiemann entdeckt, von B. Kerl²⁾ und C. Rammelsberg³⁾ analysirt, ergiebt nahezu die Formel $HgSe$, genauer nach Rammelsberg die Formel Hg_6Se_5 , doch ist es wahrscheinlich, dass die einfachere Formel die richtige ist. Findet sich derb und feinkörnig bei Clausthal am Harz, hat muschligen bis unebenen Bruch, ist dunkelbleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, etwas spröde; Härte = 2,5; spec. Gewicht = 7,1 bis 7,4. Im Kolben erhitzt zerknistert es, schwillt auf, schmilzt und verflüchtigt sich vollständig, schwarzes und braunes Sublimat gebend; desgleichen im Glasrohre, zu äusserst ein weisses Sublimat gebend; auf Kohle vor dem Löthrohre verdampft es, die Flamme blau färbend. In Königswasser auflöslich.

K.

Selenquecksilberblei, Selenmercurblei, Selenquecksilberbleiglanz, Lerbachit, *Sélénure de mercure et de plomb*, *Selenuret of Plomb and Mercury*, enthält nach H. Rose⁴⁾ $PbSe$ und $HgSe$ in schwankendem Verhältnisse der Mengen beider Theile, ist krystallinisch körnig, derb und eingesprengt, kommt mit unebenem bis ebenem Bruche bei Lerbach und Tilkerode am Harz vor, ist bleigrau bis eisen-schwarz, metallisch glänzend, undurchsichtig, weich und milde. Die Krystallkörner sollen hexaëdrisch spaltbar sein. Spec. Gew. = 7,3. Es giebt im Kolben erhitzt ein graues krystallinisches Sublimat von Selenquecksilber, mit Soda ein Sublimat von metallischem Quecksilber, im Glasrohre ein tropfbar-flüssiges Sublimat von selenigsaurem Queck-

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XVI, S. 491. — ²⁾ Erdm. 7. Bd. LVII, S. 470. — ³⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 319. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. III, S. 297.

silberoxyd. Vor dem Löthrohre auf Kohle giebt es dieselben Beschläge wie Selenblei.

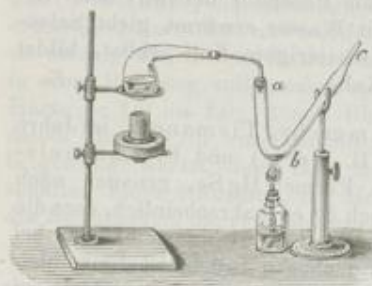
Selensäuren Man kennt bis jetzt neben Selenoxyd (s. d.) die der schwefligen Säure und Schwefelsäure entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Selen, die selenige Säure und die Selensäure. Nur die erstere entsteht unmittelbar durch Verbrennung des Selen in der atmosphärischen Luft im Sauerstoffgas.

Selenige Säure.

Acide sélénieux; vor der Entdeckung einer höheren Oxydationsstufe als Selensäure bezeichnet. **Zusammensetzung:** SeO_2 oder Se_2O_4 . Diese von Berzelius entdeckte Verbindung bildet sich stets bei der Verbrennung des Selen in atmosphärischer Luft oder in reinem Sauerstoffgase; ferner bei der Behandlung des Selen mit Salpetersäure oder Königswasser, oder auch mit Schwefelsäure und Braunstein (Berzelius). Gmelin beobachtete auch die Bildung derselben beim Kochen von concentrirter Schwefelsäure mit Selen.

Zur Darstellung der selenigen Säure erhitzt man, nach Berzelius,

Fig. 67.



das Selen in einem Strome von Sauerstoffgas. Hierzu bedient man sich zweckmässig des Apparates Fig. 67. Die weite gebogene Glasröhre *abc* enthält bei *b* das Selen und steht mit einer kleinen Retorte in Verbindung, aus welcher man durch Erhitzen von chlorsaurem Kali Sauerstoff entwickelt. Erhitzt man nun gleichzeitig die Stelle *b*, wo sich das Selen befindet, so verbrennt dieses mit blaugrüner Flamme zu seleniger Säure, einem grüngelben, stechend riechenden Gase, welches sich in dem oberen Theile der Röhre zu langen, vierseitigen Nadeln verdichtet. — Man erhält die selenige Säure ferner durch Erwärmen von Selen in Salpetersäure oder noch besser in Königswasser, wobei sich ersteres mit Leichtigkeit auflöst, und sich nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung grosse säulenförmige Krystalle mit Längsstreifen von wasserhaltiger seleniger Säure ausscheiden, welche den Salpeterkrystallen sehr ähnlich sind. Diese Krystalle verlieren ihr Wasser beim Erhitzen und liefern eine Sublimation von Krystallen der wasserfreien Säure. Nach Fischer enthält die mittelst Salpetersäure bereitete selenige Säure stets etwas Selensäure und wird in Folge dieses Gehaltes an der Luft feucht.

Die sublimirte selenige Säure bildet weisse, oft 2 Zoll lange, sehr stark glänzende vierseitige Krystallnadeln, welche sich in Wasser und Alkohol in reichlicher Menge lösen. Die heisse wässerige Lösung liefert bei langsamem Erkalten grosse der Länge nach gestreifte Krystalle, bei raschem Erkalten kleine Körner der wasserhaltigen Säure. Setzt man die Krystalle der wasserfreien selenigen Säure der feuchten Luft aus, so ziehen sie ebenfalls Wasser an, verlieren dabei ihren Glanz und kleben, ohne eigentlich feucht zu werden, zusammen. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung scheidet sich etwas Selen aus, indem,

nach Fischer, eine geringe Menge Selenensäure gebildet wird. Unter gewöhnlichem Luftdruck ist die selenige Säure unschmelzbar wegen ihrer Neigung sich zu sublimiren; dagegen backt sie etwas zusammen. Sie verdampft in der Nähe des Siedepunktes der englischen Schwefelsäure und bildet einen wie Chlorgas gefärbten Dampf. Die selenige Säure besitzt einen anfangs rein sauren, zuletzt etwas brennenden Geschmack.

Da in der selenigen Säure der Sauerstoff nur schwach gebunden ist, so kann ihr derselbe durch viele oxydirbare Körper leicht entzogen werden. So fällen wässrige schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien, besonders schwefligsaures Ammoniak bei allmählichem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, aus einer wässrigen Lösung der selenigen Säure das Selen in rothen oder rothschwarzen Flocken aus. In der Kälte und im Dunkeln geht diese Reduction sehr langsam, in höherer Temperatur aber oder unter Einfluss des Sonnenlichtes rasch von Statten. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{Se} + 2\text{SO}_3$. — Auch das unterschwefligsaure Ammoniumoxyd bewirkt in der Hitze und bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure dieselbe Reduction (H. Rose). Ebenso fällen verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink und Kupfer das Selen bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure aus einer wässrigen Lösung der selenigen Säure entweder als eine dunkelkupferrothe Haut, oder in Form von rothen, braunen oder schwärzlichgrauen Flocken, je nach der angewandten Temperatur. Gleichzeitig bildet sich auch bei dem Eisen an der Oberfläche Selenmetall. Diese Einwirkungen zeigen, nach den Beobachtungen von Fischer, namentlich alle Metalle vom Zink bis zum Silber (also nicht Gold, Palladium, Platin u. s. w.), wenn sie mit schwefelsäurehaltender seleniger Säure in Berührung kommen. Das Silber läuft darin, in Folge einer Bildung von Selen Silber gelb und braun an. Diese Reaction tritt noch deutlich hervor in Flüssigkeiten, welche nur $\frac{1}{50000}$ bis $\frac{1}{20000}$ Selen enthalten ¹⁾. — Wöhler ²⁾ hat die Einwirkung des Zinks auf selenige Säure genauer studirt und nachgewiesen, dass dieselbe insofern von dem Verhalten dieses Metalles gegen schweflige Säure abweicht, als sich dabei nicht die der unterschwefligen Säure entsprechende Sauerstoffverbindung des Selens bildet. Es entsteht vielmehr neben reducirtem Selen ein saures selenigsaures Zinkoxyd. Stellt man ein Stück blankes Zink oder noch besser einen Ueberschuss blanker Zinkdrehspäne in eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von seleniger Säure, so überzieht sich die Oberfläche des Metalles mit einer dünnen Lage von reducirtem rothen Selen, während man an seiner Oberfläche eine concentrirtere Flüssigkeit herabfließen sieht. Die grössere Masse des Metalles wird nach und nach in ein Gemenge von Selenzink und freiem Selen verwandelt. — Beim Erhitzen der selenigen Säure mit Selen bildet sich nur eine geringe Menge von Selenoxyd. Schwefelwasserstoff zersetzt die selenige Säure in citrongelben Selenschwefel und Wasser: $\text{SeO}_2 + 2\text{HS} = \text{SeS}_2 + 2\text{HO}$ (Berzelius); die vollständige Zersetzung erfolgt jedoch, nach H. Rose, so schwierig, wie die der Arsensäure. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erleidet die selenige Säure keine Zersetzung.

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. X, S. 152. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 279.

Selenigsäure Salze¹⁾. Die selenige Säure gehört zu den stärkeren Säuren und reiht sich in Bezug auf ihre chemischen Verwandtschaftskräfte zunächst an die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure an; in manchen Fällen ist sie sogar als nichtflüchtige Säure im Stande, die beiden letzteren aus ihren Verbindungen auszutreiben. Sie bildet neutrale Salze: $RO \cdot SeO_2$, zweifach-saure: $RO \cdot HO \cdot 2SeO_2$, vierfach-saure: $RO \cdot 3HO \cdot 4SeO_2$, und nur sehr wenige basische Salze. Wahrscheinlich ist die selenige Säure wie die schweflige Säure zweibasisch, und die Salze: $2RO \cdot Se_2O_4$. Die neutralen selenigsauren Alkalien reagiren immer alkalisch und lösen sich im Wasser auf. Die neutralen Salze der alkalischen Erden, der Erden und der schweren Metalloxyde sind in Wasser theils unlöslich, theils sehr schwer löslich. Die sauren selenigsauren Salze scheinen in Wasser alle leicht löslich zu sein und reagiren sauer. Alle selenigsauren Salze lösen sich in Salpetersäure, nur das Bleioxyd- und Silberoxydsalz sind fast unlöslich darin.

Zur qualitativen Erkennung der selenigen Säure in ihren Salzen dient folgendes Verhalten: Die löslichen selenigsauren Salze geben mit Barytsalzlösungen einen in Säuren löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryt. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schlagen aus den durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösungen, welche kein schweres Metalloxyd enthalten, Schwefelselen nieder, welches im ersten Falle citrongelb, durch Erhitzen der Flüssigkeit aber wie im letzten Falle dunkelgelb bis zinnberroth wird. Schweflige Säure bewirkt in den Lösungen der selenigsauren Salze die Reduction des Selens, welches sich als zinnberrothes Pulver ausscheidet und lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Durch anhaltendes Kochen vereinigen sich die Theilchen des reducirten Selens zu einer schwarzen Masse von geringem Volumen. Die in Wasser unlöslichen selenigsauren Salze löst man in Chlorwasserstoffsäure auf und erkennt die Gegenwart der selenigen Säure an dem beschriebenen Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, sowie auch an dem Verhalten gegen Zink. Dieses letztere überzieht sich anfangs mit kupferrothem, dann braunem und zuletzt schwarzem Selen. — Die selenigsauren Salze liefern, mit Salmiak in einer Glasröhre geglüht, sublimirtes Selen. — Beim Glühen mit Kohle entwickeln die selenigsauren Salze Kohlenoxyd und Kohlensäure, und werden entweder unter Entwicklung einer geringen Menge von Selendampf in Selenmetall verwandelt, wie dies bei den Salzen der fixen Alkalien und vieler schweren Metalloxyde der Fall ist, oder sie geben alles Selen aus, so dass nur Metalloxyd zurückbleibt. Dieses letztere Verhalten zeigen die selenigsauren Salze der Erden.

Sehr charakteristisch ist das Löthrohrverhalten der selenigsauren Salze. In der Reductionsflamme zeigen sie auf Kohle in Folge des sich entwickelnden Selens einen azurblauen Schein und starken Geruch nach faulem Rettig. Denselben Geruch entwickeln sie mit Phosphorsalz auf Kohle in der inneren Flamme behandelt. Schmilzt man ein selenigsaures Salz mit Soda auf Kohle in der inneren Flamme, bringt die geschmolzene Masse auf ein blankes Silberstück und befeuchtet die-

¹⁾ Musspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 273. — Köhler, daselbst, Bd. LXXXVIII, S. 274.

selbe mit einem Tropfen Wasser, so färbt sich das Silber in Folge der Bildung von Selen Silber an der Berührungsstelle schwarz oder dunkelbraun.

Zur quantitativen Bestimmung der selenigen Säure und ihrer Salze benutzt man am besten die reducirende Wirkung der schwefligen Säure und berechnet aus dem Gewichte des reducirten Selen die Menge der vorhanden gewesenen selenigen Säure (s. Art. Selen, Bestimmung).

Selenigsäures Ammoniumoxyd. a. Neutrales: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SeO}_2$. Man erhält dieses Salz, nach Muspratt, in prächtig glänzenden Krystallen durch Auflösen von seleniger Säure in Alkohol und Sättigen der Lösung mit Ammoniakgas. Es entsteht ausserdem durch Auflösen von seleniger Säure in einem Ueberschusse von wässrigem concentrirten Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung an einem warmen Orte. Die Krystalle sind vierseitige Säulen oder geschobene vierseitige Tafeln. Bringt man, nach Muspratt, zu krystallisirter seleniger Säure einen Tropfen concentrirtes Ammoniak, so erfolgt die Vereinigung beider unter so starker Wärmeentwicklung, dass ein Theil der Säure reducirt wird. Das selenigsäure Ammoniumoxyd entwickelt beim Erhitzen unter Aufschäumen Wasser, Ammoniak, später Wasser und Stickgas, nebst einer geringen Menge vierfach-sauren Salzes. Im Rückstande bleibt geschmolzenes Selen. Das Salz zerfliesst an der Luft.

b. Zweifach-saures Salz, entsteht durch Auflösen des vorigen in Wasser und freiwilliges Verdunsten, unter Entwicklung von Ammoniak. Es bildet luftbeständige Nadeln (Berzelius).

c. Vierfach-saures Salz, wird durch Abdampfen der Lösung des zweifach-sauren Salzes in der Wärme oder durch Zusatz von seleniger Säure erhalten. Es ist nicht krystallisirbar und zerfliesst an der Luft (Berzelius).

Selenigsaurer Baryt. a. Neutrales Salz: $\text{BaO} \cdot \text{SeO}_2$. Es scheidet sich beim Vermischen von Chlorbarium mit neutralem selenigsauren Kali in Form eines weissen Niederschlages aus, welcher in Wasser unlöslich ist, in Säuren aber sich leicht auflöst. Dieses Salz ist sehr schwer schmelzbar, und schmilzt noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases (Berzelius). Nach Muspratt scheidet sich der neutrale selenigsäure Baryt aus einer mit salpetersaurem Baryt versetzten Lösung des selenigsauren Kalis in zarten glänzenden federförmigen Krystallen ab.

b. Saures Salz. Man erhält dasselbe durch Auflösen von kohlen-saurem Baryt in seleniger Säure. Wendet man hierbei keinen Säureüberschuss an, so scheidet sich das Salz beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in undurchsichtigen weissen Krystallkörnern ab. Bei einem geringen Ueberschusse von seleniger Säure aber erhält man dasselbe beim Abdampfen in runden Körnern von concentrisch strahligem Gefüge. Das Salz löst sich nur schwierig in Wasser auf. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich aus der wässrigen Lösung neutraler selenigsaurer Baryt aus (Berzelius). Nach Muspratt entweicht in höherer Temperatur Wasser neben weissen Dämpfen von seleniger Säure.

Selenigsäure Beryllerde. Das neutrale Salz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Glühen Beryllerde zurücklässt. Das saure Salz ist eine gummiartige in Wasser lösliche Masse (Berzelius).

Selenigsaures Bleioxyd. a. Neutrales: $\text{PbO} \cdot \text{SeO}_2$. Diese Verbindung findet sich natürlich vorkommend als Selenbleispath oder selenigsaures Bleioxyd (Kersten). Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer wässrigen Lösung von Chlorblei mittelst eines Ueberschusses von selenigsaurem Ammoniumoxyd. Es bildet ein weisses, schweres, in Wasser kaum etwas, in kochender Salpetersäure nur wenig lösliches Pulver, welches fast ebenso leicht wie Chlorblei zu einer gelblichen durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Die letztere erstarrt beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen Masse von krystallinischem Bruche. In starker Rothglühhitze wird das Salz unter Verlust von seleniger Säure in basisch-selenigsaures Bleioxyd verwandelt (Berzelius).

b. Basisches Salz. Dieses wird durch starkes Glühen des neutralen Salzes sowie auch durch Behandlung desselben mit Ammoniak erhalten, und bildet eine durchscheinende zerreibliche schmelzbare Masse von krystallinischem Bruche.

Selenigsaures Ceroxyd. Das neutrale Salz bildet ein citrongelbes Pulver, welches beim Erhitzen seine Säure verliert und Ceroxyd zurücklässt. Durch Auflösen desselben in seleniger Säure erhält man ein saures Salz, dessen Lösung beim Verdunsten zu einem gelben Firniss eintrocknet, welcher beim Erhitzen unter Wasserverlust weiss undurchsichtig und krystallinisch wird. Das saure Salz löst sich in Wasser auf (Berzelius).

Selenigsaures Ceroxydul. Das neutrale Salz ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches sich unter Bildung eines sauren Salzes in seleniger Säure auflöst (Berzelius).

Selenigsaures Chromoxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$, wird durch Zersetzung von Chromchlorid mittelst selenigsauren Ammoniumoxyds erhalten und bildet ein grünes amorphes Pulver, welches sich in seleniger Säure auflöst und beim Abdampfen einen grünen Firniss hinterlässt (Muspratt).

Selenigsaures Eisenoxyd. a. Neutrales Salz, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$. Es wird durch doppelte Zersetzung erhalten und bildet ein weisses unlösliches Pulver, welches durch Trocknen etwas gelblich wird, in höherer Temperatur Wasser ausgiebt, sich dabei roth färbt und alle Säure verliert.

b. Saures Salz, krystallisirt, nach Berzelius, aus einer Lösung von Eisen in einem überschüssigen Gemische von seleniger Säure und Salpetersäure beim Erkalten in pistaziengrünen Blättchen. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser, wird allmählig unter Entweichen der Säure schwarz und lässt einen Rückstand von Eisenoxyd. In Wasser ist dasselbe unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich mit pomeranzengelber Farbe (Berzelius).

c. Basisches Salz entsteht durch Behandlung des neutralen oder sauren Salzes mit Ammoniak. Es löst sich in Wasser nicht auf und hinterlässt beim Erhitzen Eisenoxyd (Berzelius).

Selenigsaures Eisenoxydul. Das neutrale Salz, $\text{FeO} \cdot \text{SeO}_2$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten und bildet einen weissen, sich an der Luft nach und nach grau und zuletzt gelbfärbenden Niederschlag. Durch Auflösen des weissen Niederschlages in seleniger Säure entsteht ein saures Salz, $\text{FeO} \cdot 2\text{SeO}_2$, welches sich nur wenig in Wasser auflöst. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung lässt dieselbe einen braun-

nen aus Selen und selenigsaurem Eisenoxyd bestehenden Niederschlag fallen (Berzelius).

Selenigsaures Kadmiumoxyd, $\text{CdO} \cdot \text{SeO}_2$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Es bildet einen weissen hornartigen Niederschlag, welcher sich an der Luft pomeranzengelb färbt und beim Erhitzen in einer Glasretorte ein gelbrothes Sublimat liefert. Das Salz ist wasserfrei und löst sich in seleniger Säure auf (Muspratt).

Selenigsaures Kali. Selenige Säure und Kali verbinden sich, nach Berzelius, in drei verschiedenen Verhältnissen. Man erhält diese Salze durch directes Zusammenbringen der selenigen Säure mit Kali oder kohlensaurem Kali in den betreffenden Quantitäten.

a. Neutrales Salz: $\text{KO} \cdot \text{SeO}_2$. Es lässt sich nur schwierig im reinen Zustande darstellen, weil sich beim Zusammenbringen und Abdampfen mit Kali oder kohlensaurem Kali leicht Spuren von Selen abscheiden. Die erhaltenen krystallinischen Körner sind sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung besitzt einen unangenehmen Geschmack und reagirt stark alkalisch. Durch Alkohol wird das Salz aus der wässrigen Lösung in Form eines Oels abgeschieden (Muspratt). Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Masse, welche nach dem Erkalten wieder weiss wird. An der Luft wird dasselbe etwas feucht (Berzelius).

b. Zweifach-saures Salz: $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot 2 \text{SeO}_2$ (Muspratt). Es schießt aus der bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung beim Erkalten in seidenglänzenden federartigen Krystallen an. Nach Muspratt krystallisirt es am besten aus einer mit seleniger Säure nur schwach angesäuerten Lösung. Es ist ein zerfliessliches Salz, welches sich nur wenig in Alkohol löst und durch denselben aus der wässrigen Lösung in Form eines bald krystallisirenden Oeles niedergeschlagen wird (Muspratt). Beim Erhitzen verliert es allmählig die Hälfte seiner Säure.

c. Vierfach-saures Salz, ist eine nicht krystallisirbare sehr zerfliessliche Masse (Berzelius).

Selenigsaurer Kalk. Das neutrale Salz, $\text{CaO} \cdot \text{SeO}_2$, schlägt sich allmählig in Form eines zart anzufühlenden krystallinischen Pulvers nieder, wenn man kohlensauren Kalk in seleniger Säure auflöst. Es löst sich nur wenig in Wasser und schmilzt in der Rothglühhitze, wobei das Glasgefäss stark angegriffen und blasig wird (Berzelius). — Ein saures Salz krystallisirt aus der Lösung des vorigen in seleniger Säure in sehr kleinen luftbeständigen Säulen, welche sowohl beim Erhitzen als auch in Berührung mit Ammoniak die Hälfte der Säure verlieren (Berzelius).

Selenigsaures Kobaltoxydul. Das neutrale Salz, $\text{CoO} \cdot \text{SeO}_2$, ist ein blassrothes, in Wasser unlösliches Pulver. Das saure Salz löst sich in Wasser auf; beim Verdampfen dieser Lösung bleibt ein purpurrother Firniss zurück (Berzelius).

Selenigsaures Kupferoxyd. a. Neutrales Salz, $\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$, schlägt sich in Form von voluminösen käsigen gelblichen Flocken nieder, wenn man eine warme wässrige Lösung von Kupfervitriol mit saurem selenigsaurem Ammoniumoxyd versetzt. Diese Flocken verwandeln sich beim Erwärmen schnell in kleine seidenartige grünblaue Krystalle, welche in höherer Temperatur unter Wasserverlust leberbraun werden, dann schmelzen und zuletzt ihren ganzen Säure-

gehalt verlieren. Das Salz ist in Wasser und seleniger Säure unlöslich (Berzelius). Nach Muspratt wird dasselbe beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure blau und ist nach der Formel $3(\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2) \cdot \text{HO}$ zusammengesetzt.

b. Basisches Salz schlägt sich als pistaziengrünes Pulver nieder, wenn man die Lösung des Kupfervitriols mit selenigsaurem Ammoniumoxyd versetzt, welches überschüssiges Ammoniak enthält. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Ammoniak. Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann unter Aufschäumen der ganze Säuregehalt (Berzelius).

Selenigsaures Kupferoxydul ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Digeriren von Kupferoxydulhydrat mit seleniger Säure erhalten wird (Berzelius).

Selenigsaure Magnesia. Das neutrale Salz, $\text{MgO} \cdot \text{SeO}_2 + 3\text{HO}$ (Muspratt), bleibt bei der Behandlung von kohlensaurer Magnesia mit seleniger Säure als körniges Pulver zurück, welches in kaltem Wasser unlöslich ist und sich in heissem Wasser nur wenig auflöst. Aus einer solchen wässerigen Lösung schießt dasselbe beim Abdampfen und Erkaltenlassen in kleinen vierseitigen Säulen und Tafeln an. In höherer Temperatur entweicht das Wasser, wobei das Salz ein schmelzartiges Ansehen annimmt, ohne jedoch zu schmelzen und ohne die Säure zu verlieren, und greift dabei das Glas stark an (Berzelius).

Das saure Salz erhält man durch Auflösen des neutralen Salzes in einem Ueberschusse von seleniger Säure und Fällen der Lösung mittelst Alkohols. Es bildet eine nicht krystallisirbare teigige zerfliessliche Masse (Berzelius).

Selenigsaures Manganoxxydul. Das neutrale Salz ist, nach Berzelius, ein zartes weisses leicht schmelzbares Pulver. Unter Luftzutritt zersetzt es sich beim Schmelzen, unter Abscheidung von Oxyduloxxyd und Entweichen der Säure. Im schmelzenden Zustande zerfrisst es das Glas sehr rasch und macht dasselbe blasig. Es löst sich in Wasser nicht auf. Muspratt erhielt durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxxydul in seleniger Säure ein weisses sandiges Pulver von der Zusammensetzung $\text{MnO} \cdot \text{SeO}_2 + 2\text{HO}$, welches mit kalter Chlorwasserstoffsäure eine farblose, mit heisser eine blassrothe Lösung giebt. — Das saure Salz ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, und verliert beim Erhitzen unter Luftabschluss die Hälfte seiner Säure (Berzelius).

Selenigsaures Natron. a. Neutrales Salz, $\text{NaO} \cdot \text{SeO}_2$, bildet sich beim Zusammenbringen gleicher Aequivalente Natrons oder kohlensauren Natrons und seleniger Säure, und krystallisirt beim Abdampfen in kleinen luftbeständigen Körnern. Das Salz schmilzt wie Borax, ist leicht löslich in Wasser aber unlöslich in Alkohol (Berzelius).

b. Zweifach-saures Salz: $\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{SeO}_2 + 2\text{HO}$ (Muspratt). Es wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten und krystallisirt beim langsamen Erkalten der bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln aus, welche an der Luft nicht verwittern, beim Erhitzen leicht ihr Krystallwasser verlieren und zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Nach dem Erkalten er-

starrt dieselbe zu einer weissen strahligen Masse. Erst bei Rothglühhitze entweicht die Hälfte der Säure (Berzelius).

c. Vierfach-saures Salz: $\text{NaO} \cdot 3\text{HO} \cdot 4\text{SeO}_2 + \text{HO}$ (Muspratt). Diese von Berzelius zuerst dargestellte Verbindung wird, nach Muspratt, auch durch Auflösen des zweifach-sauren Salzes in seleniger Säure erhalten und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in luftbeständigen Nadeln. Es schmilzt leicht zu einer gelbrothen Flüssigkeit, woraus selenige Säure und Wasser entweichen, während neutrales selenigsaures und Spuren von selensaurem Natron zurückbleiben (Muspratt).

Selenigsaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz wird durch doppelte Zersetzung als ein im feuchten Zustande weisses, im trockenen Zustande apfelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten (Berzelius). Nach Muspratt dagegen schlägt sich beim Zusammenbringen der Lösungen von selenigsaurem Kali und schwefelsaurem Nickeloxydul ein grünes Pulver nieder, welches beim Trocknen weiss wird und die Zusammensetzung $\text{NiO} \cdot \text{SeO}_2 + \text{HO}$ besitzt. — Das saure Salz bildet eine grüne, in Wasser lösliche, gummiartige Masse (Berzelius).

Selenigsaures Quecksilberoxyd. a. Neutrales Salz, $\text{HgO} \cdot \text{SeO}_2$, entsteht durch doppelte Zersetzung, oder beim Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und seleniger Säure. Es bildet ein weisses in Wasser so gut wie unlösliches Pulver (Berzelius).

b. Saures Salz. Zur Darstellung desselben setzt man so lange Quecksilberoxyd zu der selenigen Säure, bis man eine Abscheidung des neutralen Salzes bemerkt, filtrirt dieses ab und dampft das Filtrat weiter ein. Bei dem Erkalten krystallisirt das Salz in längsgestreiften Wasser enthaltenden Säulen vom Geschmacke des Quecksilberchlorids aus. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wird allmählig fest und sublimirt zuletzt unverändert. Es löst sich leicht in Wasser, nur wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak gar nicht, und durch kohlen-saure Alkalien nur wenig gefällt; schweflige Säure schlägt daraus selenigsaures Quecksilberoxydul in Form eines weissen Niederschlages nieder, welcher sich jedoch bald durch reducirtes Selen scharlachroth färbt (Berzelius).

c. Basisches Salz: $7\text{HgO} \cdot 4\text{SeO}_2$. Es besitzt eine blassgelbe Farbe, ist in Wasser unlöslich und bildet sich, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit seleniger Säure kocht (Köhler).

Selenigsaures Quecksilberoxydul. Das neutrale Salz, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_2$, fällt als weisser Niederschlag zu Boden, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit selenigsaurem Natron versetzt. Das weisse Pulver schmilzt beim Erwärmen zu einer dunkelbraunen Masse, welche beim Erkalten mit citrongelber Farbe erstarrt. In noch höherer Temperatur bildet sich eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich während des Siedens völlig verflüchtigt, und in Gestalt von braunen beim Erkalten durchsichtigen bernsteingelben Tropfen sublimirt. Es löst sich in heisser Salpetersäure, nicht aber in Wasser und seleniger Säure; durch Chlorwasserstoffsäure wird dasselbe unter Bildung von Quecksilberchlorid und theilweiser Reduction der Säure zu rothem Selen zerlegt (Berzelius). — Ein saures Salz, $3\text{HgO} \cdot 4\text{SeO}_2$, soll, nach Köhler, in Form einer dunkelziegelrothen, undurchsichtigen

krystallinischen Masse erhalten werden, wenn man das neutrale Salz bei 180° C. schmilzt und die Temperatur noch etwas höher steigen lässt.

Selenigsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{SeO}_2$. Dieses Salz schlägt sich als weisses Pulver nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit seleniger Säure versetzt. In heissem salpetersäurehaltigen Wasser löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Das selenigsaure Silberoxyd schwärzt sich nicht unter Einwirkung des Lichtes, schmilzt fast so leicht wie Chlorsilber zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche zu einer weissen, undurchsichtigen zerreiblichen Masse von krystallinischem Bruche erstarrt. In höherer Temperatur entweichen, unter Abscheidung von metallischem Silber, selenige Säure und Sauerstoffgas. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig löslich (Berzelius).

Selenigsaurer Strontian. Das neutrale Salz, $\text{SrO} \cdot \text{SeO}_2$, ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver. — Das saure Salz entsteht durch Auflösen des kohlensauren Strontians in seleniger Säure und scheidet sich beim Abdampfen als eine milchweisse nichtkrystallinische Masse ab. Selbst in kochendem Wasser löst es sich nur langsam auf. Es schmilzt beim Erhitzen und entwickelt unter Aufblähen zuerst Wasser, hierauf die Hälfte der Säure, so dass das neutrale Salz als schwammige Masse zurückbleibt (Berzelius).

Selenigsaure Thonerde. Das neutrale Salz, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$, wird durch Fällen einer Thonerdesalzlösung mittelst neutralen selenigsauren Kalis erhalten. Es ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches in höherer Temperatur zuerst Wasser und zuletzt seinen ganzen Säuregehalt verliert (Berzelius). — Ein saures Salz bildet sich beim Auflösen des neutralen Salzes oder des Thonerdehydrats in seleniger Säure, und wird beim Abdampfen als farblose gummiartige durchsichtige Masse von herbem Geschmacke erhalten, welche sich leicht in Wasser auflöst (Berzelius).

Selenigsaures Uranoxyd ist ein citronengelbes Pulver, welches in höherer Temperatur unter Entwicklung von seleniger Säure und Sauerstoff und Zurücklassung von grünem Oxyduloxyd zerlegt wird und sich in einem Ueberschusse von seleniger Säure zu einem sauren Salze auflöst, welches nach vollständigem Trocknen eine weisse undurchsichtige krystallinische in Wasser lösliche Masse bildet (Berzelius). Nach Muspratt würde es indessen neutrales Salz sein = $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_2$.

Selenigsaure Yttererde schlägt sich beim Zusammenbringen der neutralen selenigsauren Alkalien mit Yttererdesalzen in grossen weissen käsigen Flocken nieder, welche nach dem Trocknen ein weisses Pulver bilden. Das Salz löst sich weder in Wasser noch in seleniger Säure, und verliert in höherer Temperatur zuerst Wasser, dann den ganzen Säuregehalt (Berzelius).

Selenigsaures Zinkoxyd. a. Neutrales Salz: $\text{ZnO} \cdot \text{SeO}_2$. Es ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches in höherer Temperatur unter Wasserverlust zu einer gelben durchsichtigen, nach dem Erkalten weissen krystallinischen Masse schmilzt. Bei anfangender Weissglühhitze siedet dieses Salz und verwandelt sich unter Sublimation von seleniger Säure in ein schmelzbares nicht weiter zersetzbares basisches Salz (Berzelius).

b. Zweifach-saures Salz wird durch Auflösen des neutralen

Salzes in seleniger Säure erhalten und bildet eine durchsichtige risige gummiartige leicht in Wasser lösliche Masse (Berzelius).

c. Vierfach-saures Salz: $ZnO.3HO.4SeO_2$. Von Wöhler dargestellt. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von seleniger Säure auf metallisches Zink neben Selenzink. Letzteres bleibt ungelöst, während das erstere in der Lösung enthalten ist und beim Verdampfen im Vacuum sich nach längerer Zeit erst in grossen gelben Krystallen abscheidet. Es sind schiefe rhombische Säulen mit abgestumpften Randkanten und häufig auch mit abgestumpften Seitenkanten. Meistens sind zwei Krystallindividuen so zu einem Zwillinge verbunden, dass die Zusammensetzungsebene parallel einer der Seitenkanten ist und der Umdrehungswinkel 180° beträgt. Das Salz ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser; die farblose Lösung reagirt stark sauer und erleidet durch Säuren keine Veränderung. Beim Erhitzen jedoch trübt sich dieselbe unter Zersetzung des Salzes in selenige Säure und Abscheidung eines krystallinischen Pulvers von neutralem selenigsaurem Zinkoxyd, welches sich erst nach längerer Zeit in der darüberstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Erhitzt man einen Krystall des vierfach-sauren Salzes bis zu 30° bis $40^\circ C.$, so erleidet er ganz dieselbe Zersetzung und wird dabei weiss und undurchsichtig. In höherer Temperatur schmilzt das Salz und zersetzt sich in Wasser, sublimirende selenige Säure und, je nach der Temperatur, in neutrales oder basisches Salz (Wöhler).

Selenigsaures Zinnoxid ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt wird. In höherer Temperatur entweicht zuerst Wasser und hierauf sämtliche Säure (Berzelius).

Selenigsaure Zirkonerde ist ein weisses, in Wasser unlösliches, in seleniger Säure lösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter Zurücklassung von Zirkonerde zersetzt wird (Berzelius).

Selensäure ¹⁾.

Acide sélénique. Zusammensetzung: SeO_3 . Sie wurde 1827 von Mitscherlich entdeckt, und bildet sich beim Schmelzen von Selen, Selenmetallen, seleniger Säure oder selenigsauren Salzen mit Salpeter oder salpetersaurem Natron, ferner, nach Berzelius, wenn man einen Strom von Chlorgas durch eine kalihaltige Lösung von selenigsaurem Kali leitet. H. Rose wies auch ihre Bildung beim Zusammenbringen von Selen oder seleniger Säure mit Wasser und einem Ueberschusse von Chlor, und Balard mit unterchloriger Säure nach. Im wasserfreien Zustande ist die Selensäure nicht bekannt.

Zur Darstellung der wasserhaltigen Säure löst man, nach Mitscherlich, schwefelfreies Selen in einem Ueberschusse von Salpetersäure, sättigt die Lösung mit kohlen-saurem Natron, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein und schmilzt den aus selenigsaurem und salpetersaurem Natron bestehenden Rückstand in einem Porcellantiegel bei schwacher Glühhitze. Hierauf kocht man die geschmolzene und erkaltete Masse mit Wasser aus, setzt, zur Zerstörung des gebildeten salpetrigsauren Natrons, Salpetersäure hinzu und dampft rasch ein,

¹⁾ Mitscherlich, *Annal. d. Phys. u. Chem.* Bd. IX, S. 623. — H. Rose, ebendas. Bd. XLV, S. 337.

wobei sich das selensaure Natron in wasserfreien Krystallen abscheidet. Aus der noch heiss abgegossenen Mutterlauge scheidet sich bei dem Erkalten salpetersaures Natron aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit liefert bei weiterem Einkochen wieder selensaures Natron, und die abgegossene Mutterlauge beim Erkalten wieder eine Krystallisation von salpetersaurem Natron. Auf diese Weise fährt man fort, bis die Flüssigkeit vollständig aufgearbeitet ist. Nach nochmaligem Umkrystallisiren des selensauren Natrons schlägt man aus der wässerigen Lösung desselben durch salpetersaures Bleioxyd selensaures Bleioxyd nieder, welches gut ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff in Schwefelblei und Selensäure zerlegt wird: $PbO \cdot SeO_3 + HS = HO \cdot SeO_3 + PbS$. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Lösung der Selensäure kann soweit eingedampft werden, dass ihr Siedepunkt bis auf $280^\circ C$. steigt. — Man kann auch zur Darstellung der Selensäure, nach Berzelius, ein Gemenge von 1 Thl. Selen und 3 Thln. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel eintragen, worin die Masse verpufft, den Rückstand in Wasser lösen, auch, wie oben erwähnt, mit salpetersaurem Bleioxyd fällen und das salpetersaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zerlegen. Oder man sättigt eine Lösung von selenigsaurem Kali, welcher noch ebenso viel freies Kali beigegeben ist, als sie bereits enthält, mit Chlorgas, fällt aus der so erhaltenen Lösung von selensaurem Kali und Chlorkalium durch eine kochende Lösung von Chlorblei selensaures Bleioxyd, welches auf die bekannte Weise zerlegt wird (Berzelius).

Nach den neusten Untersuchungen von Wohlwill¹⁾ bildet sich die Selensäure beim Erhitzen von fester seleniger Säure mit Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, ferner beim Erhitzen einer Lösung von chromsaurem Kali mit einer concentrirten Lösung von seleniger Säure, wobei die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, sowie endlich bei Einwirkung von Chlor auf die in Wasser suspendirten unlöslichen selenigsauren Salze der schweren Metalloxyde. Diese letztere Bildungsweise namentlich giebt, nach Wohlwill, einen bequemen Weg zur Darstellung des reinen Selensäurehydrats ab. Zu dem Ende suspendirt man selenigsaures Kupferoxyd in Wasser und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch, wobei sich selensaures Kupferoxyd bildet: $CuO \cdot SeO_2 + HO + Cl = CuO \cdot SeO_3 + HCl$. Zur Entfernung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure neutralisirt man die Lösung mit einem kohlensauren Salze, und fällt das selensaure Salz entweder mit Alkohol aus, oder trennt dasselbe von dem gebildeten Chlorid durch Krystallisirenlassen. Die Lösung des auf diese Weise erhaltenen selensauren Kupferoxyds wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch man eine Lösung von Selensäure erhält.

Die concentrirte wässerige Selensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche im möglichst concentrirten Zustande bei $280^\circ C$. siedet und ein specif. Gewicht von 2,6 zeigt. Sie enthält alsdann 84,21 Proc. wasserfreie Säure und 15,75 Proc. Wasser, also auf 1 Aeq. Säure mehr als 1 (etwa $1\frac{1}{3}$) Aeq. Wasser; das Monohydrat, $HO \cdot SeO_3$, konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden, da die wasserhaltigere Säure beim Erhitzen über $285^\circ C$. in Sauerstoffgas und selenige Säure zerfällt. Bringt man die concentrirte Selensäure mit Wasser zusammen, so

¹⁾ Nach einer Mittheilung von Wöhler.

findet eine bedeutende Temperaturerhöhung wie bei dem Vermischen von concentrirter Schwefelsäure und Wasser statt. Wie die letztere zieht auch die Selensäure begierig Feuchtigkeit aus der Luft an.

Erhitzt man Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure zum Sieden, so findet unter Entwicklung von Chlorgas ebenfalls eine Reduction zu seleniger Säure statt. Eine Mischung von Selensäure und Chlorwasserstoffsäure löst daher, wie Königswasser, Gold und Platin auf. In höherer Temperatur löst die möglichst concentrirte Selensäure Kupfer und Gold unter Bildung von seleniger Säure auf; Zink und Eisen dagegen werden unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Platin erleidet in der reinen Säure keine Veränderung. Die reine Selensäure wird weder durch schweflige Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium zersetzt, und dadurch unterscheidet sie sich von der selenigen Säure. Mit Indigo und Schwefelsäure erhitzt entfärbt die Selensäure den ersteren. Die freie Selensäure fällt die Barytsalze auch bei Gegenwart von anderen Mineralsäuren; dadurch, wie auch durch Umwandlung in selenige Säure beim Kochen mit Chlorwasserstoff kann die Selensäure leicht erkannt werden.

Selensaure Salze.

Die Verwandtschaft der Selensäure zu den Basen ist fast eben so stark als die der Schwefelsäure. In Beziehung auf Farbe, Löslichkeit und physikalische Eigenschaften zeigen die selensauren Salze die grösste Uebereinstimmung mit den schwefelsauren Salzen und sind mit diesen sowie mit den chromsauren und mangansauren Salzen isomorph. Die Selensäure bildet neutrale und saure Salze, $\text{RO} \cdot \text{SeO}_3$ und $\text{RO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{SeO}_3$. Man muss die Selensäure wohl analog der Schwefelsäure als zweibasisch ansehen; die neutralen Salze sind dann $2\text{RO} \cdot \text{Se}_2\text{O}_6 = \left. \begin{matrix} \text{Se}_2\text{O}_4 \\ \text{R} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$, die sauren Salze $\text{RO} \cdot \text{HO} \cdot \text{Se}_2\text{O}_6 = \left. \begin{matrix} \text{Se}_2\text{O}_4 \\ \text{H} \cdot \text{R} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$. Beide Reihen sind, mit Ausnahme des Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleioxydsalzes, in Wasser leicht löslich. Durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erleiden die Lösungen der selensauren Salze Zersetzung, es findet eine Entwicklung von Chlorgas statt und die Selensäure wird zu seleniger Säure reducirt.

Zur qualitativen Erkennung der Selensäure, sowohl im freien Zustande, als in den löslichen Salzen, bietet das Verhalten gegen Barytsalzlösungen ein vortreffliches Mittel, indem sie einen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von selensaurem Baryt hervorbringen. Man darf jedoch, um sich von der Unlöslichkeit des selensauren Baryts in freier Säure zu überzeugen, keine Chlorwasserstoffsäure, und namentlich keine heisse, anwenden, weil diese zersetzend auf die Selensäure einwirkt. Der selensaure Baryt wie überhaupt die selensauren Salze werden beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas viel leichter in Selenmetall verwandelt, als die entsprechenden schwefelsauren Salze in Schwefelmetall. Vor dem Löhrohre verhalten sich die selensauren Salze wie die selenigsauren Salze, und da man ferner die Selensäure, sowie deren Salze, durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in selenige Säure und selenigsaure Salze überführen kann, so hat ihre Erkennung in keinem Falle Schwierigkeit. Wie die selenigsauren Salze, so liefern auch die selensauren Salze beim Er-

hitzen mit Salmiak sublimirtes Selen. Eine mit viel Wasser verdünnte schwach bläuliche Auflösung von Indigo in Schwefelsäure wird durch ein selensaures Salz augenblicklich entfärbt, wenn man noch etwas Schwefelsäure hinzufügt und erwärmt. Dieselbe Entfärbung erfolgt auch auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Ueber die quantitative Bestimmung der Selensäure s. Art. Selen (S. 797).

Selensaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{SeO}_3$, wird durch Fällen eines löslichen selensauren Salzes mittelst eines löslichen Barytsalzes als weisses in Wasser und Salpetersäure unlösliches Pulver erhalten. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich derselbe in selenigsauren Baryt. In schwacher Glühhitze, bei welcher der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt, wird der selensaure Baryt in einem Wasserstoffstrome, oft unter Feuererscheinung, zu Selenbarium reducirt, wobei die Masse ihr Ansehen nicht verändert.

Selensaures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{SeO}_3$, entsteht durch Fällen des selensauren Natrons mit salpetersaurem Bleioxyd und ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver.

Selensaures Eisenoxydul: $\text{FeO} \cdot \text{SeO}_3 + 7\text{HO}$ (oder 5HO). Dieses Salz ist erst in neuester Zeit von Wohlwill dargestellt worden, und entsteht, wenn man eine Lösung von Eisendraht in Selensäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäure eindampft. Nur bei einer 0° wenig übersteigenden Temperatur erhält man dieses Salz in der Form und mit dem Wassergehalte des Eisenvitriols, $\text{FeO} \cdot \text{SeO}_3 + 7\text{HO}$. Schon bei geringer Temperaturerhöhung werden diese Krystalle unter Wasserverlust undurchsichtig, nehmen die Krystallform des Kupfervitriols, $\text{FeO} \cdot \text{SeO}_3 + 5\text{HO}$, an, und stimmen auch im Wassergehalt mit diesem überein. Dieses letztere Salz scheidet sich jedesmal aus der Lösung aus, wenn man dieselbe bei einer etwa 5°C . übersteigenden Temperatur der Krystallisation überlässt.

Selensaures Kali. a. Neutrales Salz, $\text{KO} \cdot \text{SeO}_3$. Zur Darstellung desselben verpufft man, nach Mitscherlich, ein Gemenge von 1 Thl. Selen und 2 Thln. Salpeter oder von gleichen Theilen des natürlich vorkommenden Selenbleies und Salpeters in einem glühenden Tiegel, oder auch man schmilzt selenigsaures Kali mit Salpeter zusammen. Die erhaltene Masse wird in heissem Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht. Zuerst krystallisirt der Ueberschuss des Salpeters und später das selensaure Kali aus. Letzteres gleicht dem schwefelsauren Kali vollkommen und ist damit isomorph. Es verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter, und ist in heissem und kaltem Wasser gleich löslich.

b. Saures Salz, $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{SeO}_3$, ist, nach Mitscherlich, dem entsprechenden Schwefelsäuresalz vollkommen ähnlich und damit isomorph.

Selensaure Kali-Thonerde oder Selensäure-Kali-Alaun, $\text{KO} \cdot \text{SeO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SeO}_3 + 24\text{HO}$. Diese Doppelverbindung wurde erst in der neuesten Zeit von R. Weber¹⁾ dargestellt. Man erhält dieselbe, wenn man reine Selensäure zu ein Viertel mit kohlensaurem Kali neutralisirt und in den übrigen drei Vierteln reines Thonerdehydrat auflöst. Aus der chemischen Lösung scheidet sich die obige Verbindung

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CVIII, S. 619.

bei freiwilligem Verdunsten nach 14 bis 20 Tagen in schönen Krystallen von 1,971 specif. Gewicht aus. Diese stimmen mit dem gewöhnlichen Alaun vollkommen überein; es sind Octaëder mit Würfel, zuweilen mit Flächen des Granatoctaëders. Der Selenalaun löst sich leichter in Wasser als der gewöhnliche Alaun, und verliert sein Krystallwasser leichter als dieser. Beim Erhitzen bläht er sich auf und verliert schon vor eintretender Glühhitze mit den letzten Antheilen Wasser einen Theil seiner Säure; bei schwacher Glühhitze wird die mit der Thonerde verbundene Selensäure vollständig ausgetrieben.

In ähnlicher Weise hat Wohlwill auch den Ammoniak- und Natronalaun der Selensäure erhalten. Der Natronalaun krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen. Selbst bei bedeutendem Ueberschusse von selensaurem Thonerde liefert die Lösung nur wenig Alaun, dagegen bedeutende Mengen von selensaurem Natron.

Zur Darstellung des Chromalauns der Selensäure muss eine Lösung von saurem chromsaurem Kali mit Selensäure und Alkohol vorsichtig erwärmt werden. Die Krystalle, welche denen des Chromalauns vollkommen gleichen, scheiden sich nur aus sehr concentrirten Lösungen und erst nach mehrwöchentlichem Stehen aus. Bei der Reduction von saurem chromsaurem Kali durch selenige Säure wird nur nicht krystallisirbares Salz erhalten.

Selensaures Kobaltoxydul: $\text{CoO} \cdot \text{SeO}_3 + 7\text{HO}$. Man erhält dieses, dem entsprechenden schwefelsauren Salze in seinen Eigenschaften gleiche und damit isomorphe Salz durch Auflösen von reinem oder kohlsaurem Kobaltoxydul in Selensäure (Mitscherlich).

Selensaures Kupferoxyd, $\text{CuO} \cdot \text{SeO}_3 + 5\text{HO}$, ist mit dem schwefelsauren Kupferoxyd isomorph und entsteht durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Selensäure (Mitscherlich). — Eine Mischung von selensaurem Kupferoxyd und selensaurem Eisenoxydul lieferte, nach Wohlwill, in einer Reihe aufeinanderfolgender Krystallisationen nur verschiedenartige Combinationen der Form des Kupfervitriols. Nur dann erhält man Krystalle von der Form des Eisenvitriols, wenn der Gehalt an letzterem überwiegend ist, wie dies Wohlwill bei einem Doppelsalze beobachtete, welches 3 Aeq. Eisenoxydul auf 2 Aeq. Kupferoxyd enthielt. — Beim Vermischen der Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit verhältnissmässig sehr geringen Mengen von selensaurem Kupferoxyd erhält man, nach Wohlwill, Krystalle von der Form des Eisenvitriols und der Zusammensetzung: $3\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CuO} \cdot \text{SeO}_3 + 28\text{HO}$. Wendet man statt der schwefelsauren Magnesia schwefelsaures Zinkoxyd an, so krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung $3\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CuO} \cdot \text{SeO}_3 + 28\text{HO}$ aus.

Selensaure Magnesia, $\text{MgO} \cdot \text{SeO}_3 + 7\text{HO}$, gleicht in Krystallform und Löslichkeit der schwefelsauren Magnesia vollkommen.

Selensaures Natron: $\text{NaO} \cdot \text{SeO}_3 + 10\text{HO}$. Es wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten und schießt aus seiner wässrigen Lösung über 40°C . in wasserfreien Krystallen an. Die wasserhaltigen Krystalle entsprechen denen des Glaubersalzes vollkommen. Wie dieses zeigt es auch bei ungefähr 33°C . seine grösste Löslichkeit in Wasser (Mitscherlich).

Selensaures Nickeloxxydul, $\text{NiO} \cdot \text{SeO}_3 + 6\text{HO}$, wird durch

Auflösen von Nickeloxydul oder kohlen-saurem Nickeloxydul in Selen-säure erhalten und ist mit dem entsprechenden Schwefelsäuresalz isomorph (Mitscherlich). — Eine Mischung von schwefelsaurem Nickeloxydul und selensaurem Kupferoxyd, welche nahezu gleiche Aequivalente beider Oxyde enthält, liefert, nach Wohlwill, Krystalle von der Form des Eisenvitriols.

Selensaures Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \text{SeO}_3$, stimmt in Form und Eigenschaften mit dem schwefelsauren Silberoxyd überein und wird durch Auflösen von Silber in Selen-säure erhalten (Mitscherlich).

Selensaure Thonerde gleicht im Allgemeinen dem schwefelsauren Salze und liefert unter denselben Umständen entsprechende basische Salze (Berzelius).

Selensaures Zinkoxyd, $\text{ZnO} \cdot \text{SeO}_3 + 7\text{HO}$, ist mit dem Zinkvitriol isomorph. Nach Mitscherlich existiren auch Salze mit 2 und 6 Aeq. Krystallwasser. Das erstere soll über 30°C ., das letztere zwischen 20° und 15°C . auskrystallisiren. Beim Vermischen der Lösung des selensauren Zinkoxyds mit einer Eisenvitriollösung entstehen, nach Wohlwill, Krystalle von der Form des Kupfervitriols. — Vermischt man eine Lösung von selensaurem Zinkoxyd mit einer solchen von selensaurem Kupferoxyd, so dass erstere in bedeutendem Ueberschusse vorhanden ist, so zeigen die anfangs sich ausscheidenden Krystalle die Form des Kupfervitriols; erst zuletzt erhält man quadratische Krystalle von der Form des selensauren Zinkoxyds. Sie sind schwach bläulich gefärbt und von entsprechend geringerem Gehalte an Kupfersalz (Wohlwill).

Gr.

Selenosalze s. S. 808.

Selenschwefel, Vulcanit, Volcanit, Schwefelselen, *Brimstone*, soll nach Stromeyer dem Salmiak auf der Insel Vulcano beigemischt sein, wodurch derselbe orangegelb gefärbt ist¹⁾. Dana fand ihn auch am Vulcan Kilauca auf Hawai²⁾.

K.

Selenschwefelquecksilber, Selenschwefelmercur, Selenquecksilber, Onofrit, von San Onofre in Mexico, derb, körnig, schwärzlich-bleigrau, ins Stahlgraue, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, im Strich glänzend, mit der Härte = 2,5 enthält nach H. Rose³⁾ 81,33 Quecksilber, 6,49 Selen, 10,30 Schwefel, verflüchtigt sich im Kolben vollständig, ein schwarzes, mit Soda gemengt ein metallisches Sublimat von Mercur ergebend. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verflüchtigt es sich gleichfalls, den Geruch der schwefligen Säure entwickelnd.

K.

Selen Silber, Selen Silberglanz, Naumannit, *Selenuret of Silber*, von Tilkerode am Harz, ist nach G. Rose⁴⁾ wesentlich AgSe mit wenig PbSe (Selen Silberblei), derb, in dünnen Platten, krystallinisch körnig abgesondert vorkommend, mit vollkommener Spaltbarkeit parallel den Hexaëderflächen, eisenschwarz, metallisch glänzend, undurchsichtig, geschmeidig, hat die Härte = 2,5, das spec. Gew. = 8,0. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmelzbar, in der Oxydationsflamme ruhig, in der Reductionsflamme mit Aufschäumen und beim Erstarren

¹⁾ Götting. gel. Anz. 1825, S. 336. — ²⁾ Syst. of Min. Vol. IV, edit. II, p. 24.

³⁾ Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 318. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 471.

wieder aufglühend, mit Soda oder Borax giebt es ein Silberkorn. Im Kolben erhitzt schmelzbar, ein schwaches Sublimat von Selen und seleniger Säure gebend.

Nach del Rio soll zu Tasco in Mexico Doppeltselensilber AgSe_2 von bleigrauer Farbe, hexagonale Tafelchen bildend, vorkommen, welches sehr geschmeidig ist ¹⁾. K.

Selensilberblei s. Selensilber.

Selensilberglanz s. Selensilber.

Selensulfide. Selen und Schwefel lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Selenhaltiger Schwefel, wie er hier und da in der Natur vorkommt, ist rothgelb. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 Proc., macht das Selen leichtflüssiger, intensiver roth und durchsichtig; so lange das Gemisch heiss ist erscheint es undurchsichtig schwarz und wenig flüssig; während des Abkühlens wird es dünnflüssiger dunkelroth und durchsichtig. Schmilzt man dagegen 100 Thle. Schwefel mit 1 Thl. Selen zusammen, so erhält man eine schmutzig orangegelbe Masse (Berzelius). Von allen diesen Verbindungen kennt man bis jetzt genauer nur die von Berzelius entdeckten, das Selensulfür und das Selensulfid.

Selensulfür.

Syn. Seleniges Sulfid; Zusammensetzung: SeS_2 . Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 1 Aeq. Selen mit 2 Aeq. Schwefel zusammenschmilzt, oder auch, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von seleniger Säure leitet. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und nimmt allmählig eine citrongelbe Farbe an; um die Abscheidung des Niederschlags zu beschleunigen, setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure zu, und wenn man das Ganze nun noch etwas erhitzt, so ballt sich das Selensulfür zu einem elastischen feuerrothen Niederschlage zusammen, welcher nach dem Trocknen roth erscheint. Das Selensulfür wird bei 100°C . weich und schmilzt schon bei einigen Graden über diesem Punkte; bei noch höherer Temperatur geräth es ins Sieden, destillirt über und bildet nach dem Erstarren eine durchsichtige pomeranzengelbe dem Auripigment ähnliche Masse. Verbrennt das Selensulfür an der Luft, so beobachtet man zuerst vorwaltend den Geruch nach schwefliger Säure, später jedoch wird der dem Selenoxyde eigenthümliche Rettiggeruch vorherrschend; ist jedoch der Luftzutritt nur unzureichend vorhanden, so sublimirt gleichzeitig Selen. Von Salpetersäure wird das Selensulfür nur wenig angegriffen, von Königswasser dagegen sehr leicht; es bleibt dabei röthlich gefleckter Schwefel, welcher einen Theil des Selens hartnäckig zurückhält. Alkalien lösen aus demselben leicht und vollständig den Schwefel, bei einem Ueberschusse des Alkalis auch etwas Selen auf, so dass schwefelfreies Selen zurückbleibt. Schmilzt man das Selensulfür mit wenig kohlen-saurem Kali zusammen, so erhält man eine Masse, welche sich mit Zurücklassung von Selen in Wasser löst; bei Anwendung einer grösseren Menge kohlen-sauren Kalis löst sich die geschmolzene Masse

¹⁾ Beudant Traité de min. T. II, p. 535.

vollständig in Wasser. Die alkalischen Schwefelmetalle, vorzugsweise die Einfach-Schwefelmetalle, sowie die alkalischen Sulfhydrate zersetzen das Selensulfür, die letzteren freilich nur nach längerem Kochen, unter Abscheidung von Selen, indem sich hierbei höhere Schwefelungsstufen der Alkalimetalle bilden (Berzelius). Leitet man über das Selensulfür einen Strom von Chlorgas, so erhält man, nach H. Rose, ein Gemenge von Selensuperchlorür und Chlorschwefel, welcher letztere beim Erhitzen sich leicht verflüchtigt und reines Chlorselen zurücklässt.

Selensulfid.

Zusammensetzung: SeS_3 . Man erhält dasselbe durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Selen mit 3 Aeq. Schwefel. Im geschmolzenen Zustande ist es schwarz, viel weniger flüchtig als Schwefel, und lässt sich unverändert destilliren; nach dem Erkalten bildet es eine vollkommen durchsichtige, gelbrothe Masse. Das Selensulfid bleibt längere Zeit, wie der Schwefel, weich und elastisch, ohne jedoch wie dieser klebrig zu sein; nach dem vollständigen Festwerden ist es undurchsichtig und von ziegelrother Farbe. Kaustische Alkalien lösen die Verbindung ohne Rückstand auf, wenn sie im Ueberschuss angewendet werden; im anderen Falle bleibt ein Theil des Selens ungelöst zurück und das Alkali wird in Fünffach-Schwefelmetall umgewandelt (Berzelius).

Gr.

Selenwasserstoff, Selenwasserstoffsäure, Hydroselen, Wasserstoffselenid; *Acide hydrosélénique*. Zusammensetzung: HSe . Man kennt bis jetzt nur diese eine Wasserstoffverbindung des Selens, welche das vollständige Analogon des Schwefelwasserstoffes ist und von Berzelius entdeckt und untersucht wurde. Der Selenwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches sich bei der Zersetzung eines Selenmetalls durch eine wasserhaltige Säure bildet. Zur Darstellung desselben übergiesst man das in einer Woulf'schen Flasche oder in einem Kölbchen befindliche Seleneisen oder Selenkalium mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure und fängt das entweichende Gas über Quecksilber auf:



Der Selenwasserstoff bildet sich ferner, nach Correnwinder¹⁾, wenn man ein Gemenge von Selendampf und Wasserstoff durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte und auf etwa 400° C. erhitzte Röhre leitet.

Das Selenwasserstoffgas zeigt anfangs einen dem Schwefelwasserstoffgase ähnlichen Geruch, verursacht aber zuletzt Trockenheit und eine stechende zusammenziehende und schmerzhaft empfindung in der Schleimhaut der Nase. Eine nur erbsengrosse Blase dieses Gases benimmt den Geruch für mehrere Stunden und verursacht ausser lange anhaltendem Schnupfen und trockenem Husten auch eine Entzündung der Augen. Es röthet Lackmuspapier. Das specif. Gewicht = 2,795. In Wasser löst sich der Selenwasserstoff in grösserer Menge als Schwefelwasserstoff. Da sich jener in lufthaltigem Wasser rascher zersetzt als dieser, so löst man das Gas in ausgekochtem Wasser auf. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, von schwachem Geruche und hepa-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 77.

thischem Geschmack, sie röthet Lackmus und färbt die Haut dauernd rothbraun. Unter Einwirkung der Luft trübt sich die Lösung, färbt sich von oben nach unten allmählig roth und lässt zuletzt alles Selen in Form von rothen Flocken niederfallen. Salpetersäure scheint ohne Einwirkung auf das Selenwasserstoffwasser zu sein. Mit Zinn erhitzt giebt (1 Vol.) Selenwasserstoffgas Selenzinn und (1 Vol.) Wasserstoffgas; über unreinem Quecksilber zersetzte sich das Gas bei längerem Stehen, wobei das Metall sich kupferig überzog (Bineau). Mit Metalloxyden zusammengebracht giebt es leicht Selenmetall und Wasser. — Die sauren Lösungen sämmtlicher Salze der schweren Metalloxyde werden durch Selenwasserstoff sowohl in Gasform, als in wässriger Lösung gefällt; die aus Selenmetallen bestehenden Niederschläge besitzen im Allgemeinen eine braune oder schwarze Farbe, mit Ausnahme des Selenzinks, Selenmangans und Selenceriums, welche fleischroth gefärbt sind.

Selenwasserstoff verbindet sich mit den Selenalkalimetallen zu Doppelverbindungen: $RSe \cdot HSe$, Selenhydraten, oder Hydroselen-Selenmetallen. Gr.

Selenzink, Selenzinkglanz, soll nach del Rio bei Culebras in Mexico vorgekommen sein, und zwar eines mit graulichschwarzer Farbe und ein anderes röthlichbraunes. Jenes bestand aus 49 Proc. Selen, 24 Zink, 19 Quecksilber und 1,5 Schwefel, dieses soll ähnlich zusammengesetzt sein ¹⁾. K.

Sellerie, *Apium graveolens*. Von dieser, zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze benutzen wir in unseren Küchen bekanntlich das Kraut wie die Wurzeln. Die Blätter enthalten Mannit, ätherisches und fettes Oel, Gummi und ähnliche Bestandtheile. Auch die Selleriewurzel enthält Mannit, nach Hübner auch Traubenzucker und Rohrzucker.

Die frischen jungen Schösslinge geben, nach Herapath, 1,10, getrocknet 16,27 Proc. Asche, diese besteht aus 77,2 in Wasser löslichen und 22,8 darin unlöslichen Salzen. Th. Richardson erhielt von 100 frischen Selleriepflanzen 91,5 Wasser, 7,4 trockene Pflanzensubstanz und 1,07 Proc. Asche; die Zusammensetzung derselben nach Abzug der Kohlensäure ist:

	Herapath ¹⁾	Richardson ²⁾
Kali	33,1	22,1
Natron	Spur	—
Kalk	13,0	13,1
Magnesia	Spur	5,8
Eisenoxyd	Spur	—
Manganoxyd	—	1,9
Schwefelsäure	1,1	5,6
Kieselerde	1,8	3,8
Phosphorsäure	14,4	11,6
Phosphorsaures Eisenoxyd	—	2,6
Chlorkalium	—	33,4
Chlornatrium	36,5	—

¹⁾ Schweigg. Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1828, Bd. III, S. 226. — ²⁾ Qu. Journ. of Chem. Soc. T. V, p. 4; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 383. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Heft 3. Tabelle.

Der Samen von *Apium graveolens* enthält ein ätherisches Oel, nach Tietzmann 1,9 Proc. und 5,3 Proc. einer balsamischen Materie. *Fe.*

Selterswasser. Die Zusammensetzung dieses so geschätzten Mineralwassers, welches vielleicht in grösserer Quantität consumirt wird, als irgend ein anderes, ist früher (Bd. V, Tabelle unter Nro. 159) gegeben; es wird vielfach künstlich, mehr oder weniger gut, nachgemacht; von bekannt gewordenen Vorschriften sind nur folgende zu erwähnen. Murray bringt in eine Flasche mit 3 Pfd. Wasser 70 bis 75 Gran rauchende Salzsäure 6 Gran kohlensauren Kalk, dann wenn dieser gelöst ist, 10 Gran kohlensaure Magnesia und 54 Gran doppelt-kohlensaures Natron, worauf die Flasche sogleich fest verschlossen und aufbewahrt wird. Döbereiner bringt zu 1000 Cubikzoll Wasser 33,25 Gran Salzsäure von 1,06 specif. Gewicht, setzt dann 39,7 Gran kohlensaure Magnesia, 95 Gran kohlensauren Kalk und 1440 Gran doppelt-kohlensaures Natron zu; die Lösung und Zersetzung der Carbonate muss natürlich in einer gut verschlossenen Flasche vor sich gehen.

Häufig wird auch nur mit Kohlensäure gesättigtes Wasser als Selterswasser bezeichnet (s. Sodawasser). *Fe.*

Semelin s. Titanit.

Semianilin, syn. Semibenzidam.

Semibenzidam nannte Zinin die später als Azophenylamin (2. Aufl. Bd. I, S. 1035) bezeichnete Base zuerst deshalb, weil er annahm, es halte in 1 Aequivalent halb so viel Kohlenstoff als das Benzidam (Anilin). *Fe.*

Seminaphtalidam nannte Zinin die aus Nitronaphtylnitrid durch Schwefelammonium erhaltene Base, weil sie in 1 Aequivalent nur halb so viel Kohlenstoff enthält, als das Naphtalidam; später hat die Base den Namen Azonaphtalidam oder Naphtidin erhalten (s. Bd. V, S. 442).

Senarmontit wurde das tesseral krystallisirende Antimon-oxyd SbO_3 genannt, welches in Octaëdern krystallisirt, auch derb mit krystallinisch-körniger Absonderung, und dicht bei Mimine unweit Sensa in Constantine ¹⁾ vorkommt, und von H. de Senarmont untersucht und beschrieben wurde. Dasselbe Mineral kommt nach Kenngott ²⁾ auch bei Perneck unweit Bösing in Ungarn vor. Der Senarmontit ist spaltbar parallel den Octaëderflächen, der Bruch ist muschelig bis uneben; das Mineral ist farblos, weiss bis grau, demant- bis glasartig glänzend, auch in den Wachsglanz geneigt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; Strich weiss; Härte = 2,0 — 2,5; specifisches Gewicht = 5,2 — 5,3. Im Kolben sublimirt es vollständig, kleine octaëdrische Krystalle oder weisses pulveriges Sublimat absetzend, auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, giebt es starken Antimonbeschlag und verflüchtigt sich; in der Reductionsflamme erhält man Antimon; in Salzsäure löslich, die Lösung giebt bei Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag. *K.*

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXI, p. 504.

²⁾ Kenngott's Uebers. d. min. Forsch. 1852, S. 41.

Senegalgummi s. Gummi (Bd. III, S. 736).

Senegawurzel, von *Polygala Senega* (Familie der *Polygaleae*), einer nordamerikanischen Pflanze, enthält ausser Fett, Harz, Gummi u. s. w. nach Gehlen¹⁾ 6, nach Tromsdorff²⁾ 33 Proc. Senegin.

Senegin von Buchholz. B. nannte den kratzenden Stoff der Seifenwurzel (*Saponaria offic.*) Senegin, weil er ihn mit letzterem für identisch hielt (s. Polygalasäure Bd. VI, S. 621, Saponin Bd. VII, S. 240).

Senegin von Quevenne s. Polygalasäure Bd. VI, S. 621.

Senegin, modificirtes, ist ein Zersetzungsproduct des nach Quevenne (vergl. d. Art. Polygalasäure) gewonnenen Senegins, welches entsteht, wenn man jenes bei gewöhnlicher Temperatur mit 30 Thln. Salzsäure in Berührung bringt. Es quillt zu einer grünen, gallertartigen Masse auf, welche mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wird; beim Verdunsten der Lösung bleibt das modificirte Senegin zurück. Es ist gelblich weiss, schwach bitter, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Diese Lösung reagirt sauer, wird von den meisten Metallsalzen gefällt, von Wasser gallertartig niederschlagen.

Wp.

Senf, a. schwarzer, brauner oder grauer. Der Samen einer häufig cultivirten Crucifere, *Sinapis nigra* L., ist verschiedentlich untersucht, jedoch ohne völlig befriedigende Resultate. Nach Hoffmann³⁾ enthält derselbe: in 100 Thln.: 24 Thle. Oel, 19 Thle. Gummi, 7 Thle. Extractivstoff und Sinapin, 4 Thle. Asche, 6 Thle. Wasser; sonst Eiweiss, Faser u. s. w.

Die Asche des Samens beträgt, nach James, 4,31 Proc. Sie enthält im Hundert:

Kali	12,01	Phosphorsäure	35,06
Natron	4,63	Schwefelsäure	6,79
Kalk	16,47	Kieselsäure	2,63
Magnesia	13,64	Chlornatrium	2,15
Eisenoxyd	1,06	Kohle	4,27

Der schwarze Senf besitzt im trockenen Zustande weder Geruch noch Geschmack, aber aus dem mit Wasser zum Brei angerührten Pulver entwickelt sich beides schon nach kurzer Zeit, und bei der Destillation dieses Gemenges bekommt man flüchtiges Senföl (Allylrhodanür s. 2. Aufl. Bd. I, S. 569), welches äusserst scharf ist. Es scheint hier ein ähnliches Verhältniss obzuwalten, wie bei Bildung des ätherischen Oels aus bitteren Mandeln. In der That haben Fremy und Boutron⁴⁾ aus schwarzem Senf einen Körper dargestellt, welcher dem Mandelemulsin entspricht und den Namen Myrosin (s. d. Art.) erhalten hat. Andererseits hat Bussy⁵⁾ aus dem Samen ein krystallisirbares

¹⁾ Berlin. Jahrb. (1804) Bd. X, S. 112. — ²⁾ Tromsd. Neues Journ. Bd. XVI, 2, S. 241; Bd. XXIV, 2, S. 22. — ³⁾ Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XLVIII, S. 258. — ⁴⁾ Journ. de pharm. T. XXVI, p. 112. — ⁵⁾ Journ. de pharm. T. XXVI, p. 39; Repert. f. d. Pharm. Bd. LXIX, S. 359.

Kalisalz, das sogenannte myronsaure Kali (s. d. Art.), gewonnen, welches mit jenem unter Mitwirkung von Wasser den scharfen Geruch und Geschmack des Senföls entwickelt. Der Vorgang ist übrigens noch nicht gehörig ermittelt, auch ist es anderen Chemikern nicht geglückt, das myronsaure Kali darzustellen, sie erhielten statt dessen schwefelsaures Kali. Simon¹⁾ stellte durch Behandlung des Senfs mit Alkohol einen krystallisirbaren Körper dar, den er Sinapisin nannte. Er glaubte anfangs, dass hieraus sich mittelst Wassers und Myrosins das flüchtige Senföl erzeuge; später aber überzeugte er sich, dass das Sinapisin keine solche Zersetzung erleide (vergl. Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin unter Sinapin). Auch darin stimmt der Senf mit den bitteren Mandeln überein, dass er nach der Behandlung mit Alkohol bei der Destillation mit Wasser kein flüchtiges Oel mehr giebt. Durch den Alkohol wird der eine Factor das myronsaure Kali ausgezogen, der andere Factor das Myrosin unwirksam gemacht.

Der schwarze Senf wird, mit Wasser angerührt, als Kataplasma (s. Senfteig) angewendet. Zu gleichem Zwecke gebraucht man auch wohl das über Senf abdestillirte ölhaltige Wasser (s. Senfspiritus). Mit der Zeit verliert indess das Senfpulver seine Wirksamkeit, weshalb nicht zuviel davon vorräthig gehalten werden darf. Ausserdem dient bekanntlich der Senf mit Essig mehr oder minder fein gerieben als Gewürz. Im Handel kommt das Pulver häufig mit weissem Senf, mit Mehl, und um die Farbe zu erhöhen mit Curcuma vermischt vor. Sofern es zu arzneilichen Zwecken dient, sollte man es daher stets selbst bereiten.

b. Weisser Senfsamen, *Semen sinapis alb.*, *S. erucac*, von *Sinapis alba* L. Dieser Samen hat, nach Hoffmann, dieselben Bestandtheile wie der schwarze Senf. James bekam daraus 4,15 Proc. Asche, welche im Hundert hielt:

Kali	9,80	Schwefelsäure	5,29
Natron	4,40	Chlor	0,20
Kalk	20,81	Kieselsäure	3,29
Magnesia	11,00	Kohle	2,94
Eisenoxyd	1,43	Verlust	4,24
Phosphorsäure	36,60		

Der weisse Senf ist wie der schwarze an sich fast geschmacklos, in Berührung mit Wasser aber wird er scharf, doch rührt diese Schärfe hier nicht von der Bildung eines flüchtigen Oels her, denn bei der Destillation erhält man davon keine Spur. Es ist noch nicht ermittelt, welchem Stoffe die Schärfe ihren Ursprung verdankt. Das sogenannte Erucin, welches sich, nach Simon, ebenfalls im weissen Senf finden soll, ist bislang ein problematischer Körper. Als sonstige Bestandtheile des Samens werden übrigens angegeben: gelber Farbstoff, äpfelsaurer und citronsaurer Kalk.

Wp.

Senffettsäure. Die feste Säure aus dem fetten Oele des weissen und schwarzen Senfsamens ist Erucasäure, im schwarzen Senfsamen neben Stearinsäure.

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 651; Bd. XLIV, S. 593.

Senföl, ätherisches. Das durch Destilliren des Senfsamens mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist identisch mit Allylrhodanür (s. d. 2te Aufl. Bd. I, S. 569).

Senföl-Ammoniak, syn. Thiosinamin, eine organische sauerstofffreie schwefelhaltende Base, durch Einwirkung von Ammoniak auf ätherisches Senföl entstehend (s. unter Allylrhodanür, Abkömmlinge, 2te Aufl. Bd. I, S. 575).

Senföl, fettes, a. des schwarzen Senfs. Der schwarze Senf enthält etwa 18 bis 24 Proc. fettes Oel, welches durch Pressen des gelinde erwärmten und zerstoßenen Samens gewonnen wird. Es ist bräunlich gelb, schmeckt milde, riecht schwach nach Senf, erstarrt bei $-17,5^{\circ}$ und gehört zu den nicht trocknenden Oelen. Nach Darby¹⁾ enthält das fette Senföl Glycerid von drei fetten Säuren: Stearinsäure, Erucasäure und Oleinsäure.

Wird das Oel mit Natronlauge verseift, die in Wasser völlig lösliche Seife wiederholt mit Kochsalz ausgeschieden, bis sie von Glycerin frei ist, so scheiden sich daraus durch Zusatz von Salzsäure die fetten Säuren ab, welche an Bleioxyd gebunden werden. Das oleinsäure Bleioxyd wird mit Aether ausgezogen, stearinsäures und erucasäures bleiben zurück. Man digerirt sie mit Alkohol, welcher Salzsäure enthält, und bekommt unter Abscheidung von Chlorblei eine Auflösung der beiden Säuren in Alkohol, aus welcher zuerst die Stearinsäure, später die Erucasäure in glänzenden rein weissen Nadeln auskrystallisirt. Ihre Formel ist $= \text{HO} \cdot \text{C}_{44} \text{H}_{41} \text{O}_3$. Sie schmilzt bei 34°C . Die Oleinsäure ist identisch mit der gewöhnlichen Oelsäure $\text{C}_{36} \text{H}_{34} \text{O}_2$.

b. Oel des weissen Senfs. Der weisse Senf enthält an 36 Proc. fettes Oel. Es ist hell bernsteingelb, geruchlos, von mildem Geschmack und erstarrt in starker Winterkälte nicht, sondern wird bloss dickflüssiger und trübe. Nach Darby ist es ein Gemenge von erucasäurem und oleinsäurem Lipyloxyd. Wp.

Senföl-Schwefelwasserstoff, Allylrhodanür-Bisulfhydrat. Zersetzungsproduct des ätherischen Senföls (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 584).

Senfsäure nennt E. Simon verschiedene saure Producte, welche er aus Senfsamen erhalten hat. Er behandelt weissen Senfsamen, der mit Wasser angemacht einige Zeit gestanden hat, mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten, zieht den Rückstand mit Wasser aus, verdampft die Lösung nochmals, und zieht den Rückstand jetzt nochmals mit Aether aus, verdunstet und krystallisirt aus Alkohol um. Dieser saure Körper soll nicht flüchtig sein, Alkalien nicht färben, Eisenoxydsalze röthen.

Simon benannte als Senfsäure auch eine flüchtige Säure, welche er aus schwarzem Senfsamen, Meerrettig oder Löffelkraut mit Wasser unter Zusatz von wenig kohlen-säurem Natron auszog; die Lösung wird nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure versetzt destillirt; die so er-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 1. ff.

haltene Säure gleicht der Ameisensäure, sie reducirt die Silbersalze; die übrigen Salze dieser Säure sind schwieriger krystallisirbar und leichter löslich als die ameisensauren Salze¹⁾.

Nach den vorliegenden Untersuchungen liegt kein Grund vor, die Senfsäuren für eigenthümliche Säuren anzusehen. Fe.

Senfsamen s. Senf.

Senfspiritus, ein zum äusserlichen Gebrauche verwendetes Arzneimittel, eine Auflösung von ätherischem Senföl in Spiritus, die bald stärker bald schwächer bereitet wird, durchschnittlich ein Scrupel Oel auf die Unze Spiritus. Man hat auch vorgeschlagen, Senfpulver mit Wasser zum Teige angerührt einige Zeit stehen zu lassen, dann die Masse mit Alkohol zu übergießen und diesen abzudestilliren.

Ein gleichförmigeres Präparat erhält man ohne Zweifel durch Auflösung des fertigen Oels. Wp.

Senfteig, Senfpflaster, *Sinapismus*, ist eine Mischung aus gleichen Theilen Pulver von schwarzem Senf und Wasser (zuweilen mit Essig), welche durch das sich nach kurzer Zeit unter Mitwirkung des Wassers bildende flüchtige Senföl (vergl. d. Art. Senf, schwarzer) einen penetranten Geruch annimmt und auf die Haut gebracht, diese stark röthet. Hier und da wird von Aerzten auch ein *Sinapismus fortior* verordnet. Dieser wird aus 8 Thln. frisch geriebenem Meerrettig, 4 Thln. Senfpulver, 8 Thln. Sauerteig und 1 Thl. schwarzem Pfefferpulver bereitet, welche man zusammen mit einer hinreichenden Menge concentrirtem Essig zur Pasta anstösst.

Da der Senfsamen öfters der Verfälschung ausgesetzt ist, wonach der daraus bereitete Senfteig weniger wirksam oder unwirksam ist, so schlägt Lepage²⁾ vor, statt dessen Meerrettigwurzel anzuwenden, die unter ähnlichen Umständen gleichfalls Senföl liefert. Man soll sie, in kleine Stücke zerschnitten, vorsichtig trocknen, pulvern und 4 Thle. des Pulvers, mit 1 Thl. gepulvertem weissen Senf gemischt, zum Gebrauch in gut verschlossenen Gläsern aufbewahren. Bei der Anwendung wird 1 Thl. dieses Gemisches mit 3 Thln. Wasser angerührt, wo dann das Myrosin des weissen Senfs, das durch das Trocknen der Wurzel unwirksam gewordene Myrosin derselben ersetzend, alsbald die Bildung des flüchtigen Oels veranlasst.

Heißes Wasser darf zur Bereitung des Senfteigs nicht angewendet werden, weil dadurch das Myrosin seine Kraft verliert und kein Senföl gebildet wird. Andererseits muss man den Senfteig immer frisch bereiten, weil er durch Abdunsten des Oels bald an Wirksamkeit verliert. Wp.

Senkwage s. Aräometer (2. Aufl. Bd. II, Abthl. 1, S. 165).

Sennesbitter s. den folg. Art. und d. Art. Cathartin.

Sennesblätter, *Folia Sennae*. Der Handel bringt uns dieses

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XLIV, S. 601; Bd. L, S. 382.

²⁾ Journ. de pharm. et de chim. T. XXVII, p. 268.

zum Purgiren so häufig angewendete Arzneimittel in mehreren Sorten, welche alle von verschiedenen Arten der Gattung *Cassia*, Familie der *Leguminosae* abstammen. Man unterscheidet drei Sorten:

a. Alexandriner Sennesblätter. Sie kommen von *Cassia acutifolia*, einem in Aegypten, Nubien und Arabien einheimischen Strauche. Sie sind gleichpaarig gefiedert, die Fiederblättchen schief, eilanzettförmig oder fast eirund, zugespitzt, weichspitzig, ganzrandig, 8 bis 15 Linien lang, 2 bis 5 Linien breit, papierartig steif, leicht zerbrechlich, schwach filzig, oben blass gelbgrün, unten blass blaugrün, mit etwas hervorragender Mittelrippe und einem wenig verdickten Rande. Der Geruch ist schwach aber widerlich, der Geschmack erst süsslich, dann bitter und schleimig. Gewöhnlich ist dieser Sorte eine grössere oder geringere Menge von der folgenden beigemischt, was wohl nicht als Verfälschung anzusehen ist. Es finden sich aber auch die Blätter von *Cynanchum Arghel*, eines zu den Asclepiadeen gehörigen Strauchs, dazwischen, die man übrigens leicht erkennen kann. Diese sind kurzgestielt, lanzettförmig, nicht schief, 6 bis 15 Linien lang, 1 bis 4 Linien breit, kurz zugespitzt, in den Blattstiel verschmälert, ziemlich dick, lederartig, kaum geadert, beiderseits runzlig, filzig, weisslich gelb oder gelbgrün. Der Geschmack ist anhaltend bitter.

b. Tripolitanische Sennesblätter. Sie stammen von *Cassia obovata*, einem in Aegypten, Tripolis und Syrien vorkommenden Strauche. Die Fiederblättchen sind schief, verkehrt eiförmig, stumpf oder eingedrückt, weichspitzig, ganzrandig, übrigens der vorigen Sorte ähnlich. Arghelblätter finden sich nicht dazwischen.

c. Ostindische oder Tinnerelly-Sennesblätter. Sie kommen von *Cassia acutifolia*, einem in Arabien und Indien einheimischen Strauche. Die Fiederblättchen haben 1 bis 1½ Zoll Länge, 3 bis 4 Linien Breite, sind daher verhältnissmässig grösser und schmaler als die der vorhergehenden Sorten. Sie sind schief, lanzettförmig, zugespitzt, weichspitzig, ziemlich glatt, dünn, blass gelbgrün, frei von Arghel. Geruch und Geschmack wie bei der vorigen.

Alle drei Sorten sind mehr oder minder mit Stielen und Hülsen vermischt und bestehen grösstentheils aus zerbrochenen Blättern; die ostindischen sind am reinsten und am besten conservirt. Verfälschungen kommen ausser mit den schon erwähnten Arghelblättern mit den Blättern von *Colutea arborescens*, *Coriaria myrtifolia* und *Globularia Alypum* (*Senné sawage*) vor. Die ersteren sind ausgerandet oder verkehrt herzförmig, dunkelgrün, zart, sehr bitter, ein wenig zusammenziehend; die zweiten sind grösser und dicker, eilanzettförmig, glatt, ganzrandig, dreinervig, haben einen eigenthümlich widerlichen Geruch und einen zusammenziehenden Geschmack; die letzteren sind 3 bis 10 Linien lang, 2 bis 4 Linien breit, verkehrt eilanzettlich oder lanzettkeilförmig, in den Stiel verschmälert, ganzrandig, breitspitzig, derb lederartig, matt gelbgrün, auf der Oberseite mit kleinen Drüsen bedeckt. Der Geruch erinnert an frische Weidenrinde, der Geschmack ist sehr bitter und zusammenziehend.

Die Sennesblätter sind öfters chemisch untersucht, jedoch hat man das eigentlich wirksame Princip derselben bis jetzt nicht rein darzustellen vermocht. Ebenso muss es dahin gestellt bleiben, ob die ver-

schiedenen Sorten eine gleiche chemische Beschaffenheit haben, obwohl ihre Aehnlichkeit sich deutlich herausgestellt hat.

Lassaigue und Feneulle¹⁾ haben eine Untersuchung der Sennesblätter, wahrscheinlich der Alexandriner, geliefert. Danach enthalten sie eine geringe Menge flüchtiges Oel, welches sich durch Destillation mit Wasser gewinnen lässt und den eigenthümlichen Geruch der Blätter verursacht. Aus dem mit kaltem Wasser bereiteten Infusum gerinnt beim Kochen ein wenig Eiweiss. In der Abkochung der Sennesblätter entsteht durch essigsaures Blei ein Niederschlag. Wird derselbe unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so löst sich Aepfelsäure und äpfelsaurer Kalk auf, die sich durch Alkohol scheiden lassen. Aus dem gebildeten Schwefelblei zieht kochender Alkohol einen Farbstoff aus, der beim Verdunsten als braungelbe Masse zurückbleibt, mit gelber Farbe in Wasser löslich ist und daraus durch neutrales und basisch-essigsaures Blei gefällt wird. Er enthält Stickstoff und giebt deshalb bei der trockenen Destillation Ammoniak, von Salpetersäure wird er schön roth. Mit kohlen saurem Natron versetzt, färbt er mit Alaun gebeizte Seide schön gelb, Leinen und Baumwolle ocherfarbig. — Das mit essigsaurem Blei ausgefällte Decoct giebt nach Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff beim Abdampfen ein Extract, welches in Alkohol mit Hinterlassung einer braunen gummiartigen Substanz löslich ist. Die alkoholische Lösung enthält einen eigenen Extractivstoff nebst essigsaurem Kali. Der Kaligehalt des letztern wird durch Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure mit kohlen saurem Blei, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen ein bitteres Extract, welches die Verfasser als das Wirksame der Sennesblätter betrachten und Cathartin genannt haben. Es ist dunkel rothgelb, von eigenthümlichem Geruch, zieht Feuchtigkeit an, löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether, enthält keinen Stickstoff, wird von Chlor gebleicht, von Jod nicht verändert. Alkalien färben es dunkler, schwefelsaure Thonerde braun. Von Brechweinstein und neutralem essigsaurem Blei wird es nicht gefällt, wohl aber von basisch-essigsaurem Blei mit hellgelber Farbe. Ebenso von Galläpfelaufguss. — Absoluter Alkohol oder Aether zieht aus den Sennesblättern ein fettes Oel und Blattgrün aus. Sie enthalten ausserdem weinsauren Kalk in ziemlicher Menge und einige andere Salze.

Deane²⁾ hat eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Sorten von Sennesblättern geliefert, die jedoch lediglich auf eine Bestimmung des mit Wasser und Spiritus daraus gewonnenen Extracts herauskommt.

Bley und Diesel³⁾ konnten flüchtiges Oel und Aepfelsäure in der Senna nicht nachweisen. Als Bestandtheile derselben geben sie an: mehrere Harze, darunter ein gelbes Harz (Chrysoretin), Fett, Pektin, Extractivstoff (Feneulle's Cathartin) u. s. w.

Das Chrysoretin, einen der Chrysophansäure nahestehenden Körper, erhält man, wenn die Sennesblätter durch wiederholte Infusion mit Wasser erschöpft, der Auszug zur Extractdicke abgedampft und dieses

¹⁾ *Annal. de chim. et de pharm.* T. XVI, p. 58; *Journ. de Pharm.* 1824 T. X, p. 58. — ²⁾ *Pharm. Journ. and Transactions*, 1844, Vol. IV, p. 61. — ³⁾ *Archiv d. Pharm.* [2.] Bd. LV, S. 257.

Extract mehrmals mit 75procentigem Alkohol ausgekocht wird. Von der alkoholischen Lösung wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rest durch Verdampfen im Wasserbade entfernt, bis der Rückstand Syrupconsistenz hat. Diesen Syrup digerirt man wiederholt mit Aether, bei dessen Entfernung das Chrysoretin als eine bräunlichgelbe Masse zurückbleibt, die nach Senna riecht, bitter schmeckt und von Alkalien mit prächtig rother Farbe gelöst wird. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Zinnchlorür, essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul gelbe Niederschläge, salpetersaures Silber wird dadurch reducirt. Von Salpetersäure wird das Chrysoretin theilweise zersetzt. Es enthält keinen Stickstoff.

Wird das syrupartige wässrig-spirituöse Extract der Sennesblätter nach Entfernung des Chrysoretins durch Aether mit kohlenanrem Ammoniak behandelt, so erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein Braunharz gefällt wird, welches dem Phäoretin des Rhabarbers sehr nahe steht. Beim Abstumpfen der überschüssigen Säure mit kohlenanrem Kali scheidet sich noch etwas Braunharz ab. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zum Extract abgedampft, das Extract mit 75procentigem Alkohol erschöpft, der Alkohol verdunstet, so bleibt ein braunes in Alkohol und Wasser gleich lösliches Extract von eigenthümlichem Geruch und bitterem ekelhaftem Geschmacke zurück, welches sich mit Alkalien intensiv rothbraun färbt. Dieser Körper, welcher noch Braunharz enthält, entspricht Feneulle's Cathartin.

Neuerdings hat sich Martius¹⁾ mit Untersuchung der Sennesblätter beschäftigt. Feneulle's Cathartin konnte auch er in keiner Weise rein erhalten, vielmehr enthielt dasselbe stets noch verschiedene Mineralsalze, Farbstoff, einen zuckerartigen Körper und zuweilen kleine Mengen büschelförmiger in Aether und Alkohol löslicher Krystalle, die er für Margarin hielt. Was den Farbstoff der Sennesblätter betrifft, so ist derselbe wahrscheinlich Chrysophansäure. Er kommt, wie in der Rhabarber, mit ein paar anderen Körpern zusammen vor, mit Aporetin und Phäoretin, vielleicht hängt von denselben die purgirende Eigenschaft der Sennesblätter ab.

Um die Chrysophansäure zu gewinnen, werden die Blätter zweimal mit Wasser digerirt, welches etwas kohlenanres Natron enthält. Die abgepressten Flüssigkeiten geben mit verdünnter Schwefelsäure einen gelbbraunen Niederschlag, in welchem sich sehr bald Gypskrystalle zeigen. Man trocknet ihn und zieht mit Aether aus, wobei eine braune Masse zurückbleibt (Aporetin?). Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein gelbes körniges Pulver, welches sich in siedendem Alkohol zum Theil auflöst, und einen dunkelbraunen Körper hinterlässt (Phäoretin?). Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich Krystalle von Margarin aus. Die davon gesonderte alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und abgedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol verdunstet und das jetzt Zurückbleibende mit Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit liefert beim Verdunsten eine Masse, die in 85procentigem Alkohol aufgenommen wird, wobei wiederum ein rothbrauner Körper zurückbleibt. Aus der alkoho-

¹⁾ Monographie der Sennesblätter, Leipzig L. Voss 1857.

lischen Lösung bekommt man endlich die Chrysophansäure in Gestalt einer intensiv gelben warzigen Masse.

Nach Martius hängt die Wirksamkeit der Sennesblätter von der Chrysophansäure ab. Sawicki¹⁾ bestreitet dies, so wie er überhaupt das Vorhandensein dieser Säure in den Sennesblättern in Frage stellt, wenn schon gewisse Reactionen, namentlich die Rothfärbung des Decocts durch Alkalien und die Fällbarkeit des gelben Farbstoffs durch essigsäures Blei darauf hindeuten. Es liegt nach Sawicki ein Widerspruch darin, dass Wasser bei weitem leichter und vollständiger die wirksamen Bestandtheile der Sennesblätter auszieht als Alkohol, zumal wenn er stark ist, und dass die Wirksamkeit derselben von der Chrysophansäure abhängen sollte, da diese umgekehrt viel besser in Alkohol, in Wasser aber fast gar nicht löslich sei. Zwar ziehe Alkohol aus der Rhabarberwurzel auch nicht alles Wirksame (Chrysophansäure) aus, doch verhältnissmässig viel mehr, als aus den Sennesblättern. Nach Wiggers klärt sich dieser Widerspruch vielleicht dadurch auf, dass in beiden die Chrysophansäure nur zum Theil frei und in Alkohol löslich, in der einen Substanz mehr als in der andern, zum Theil aber an Basen gebunden und dadurch unlöslich sei.

Martius fand in den Sennesblättern 9 bis 12 Proc. Asche; diese besteht nach ihm (1. und 2.) und nach Schreiber (3.) in 100 Thln. aus:

	von Alexandriner Blättern:	von Tinnerelly- Blättern:	
	(1.)	(2.)	(3.)
Kali	16,58	11,20	13,47
Natron	1,08	8,50	1,24
Magnesia	7,46	6,10	0,85
Kalk	35,92	36,28	35,36
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,32	5,70	1,50
Kieselsäure	2,00	4,06	14,49
Chlor	0,35	0,70	3,81
Schwefelsäure	2,95	3,52	1,45
Kohlensäure	24,75	21,10	23,57
Sand und Kohle	6,97	3,69	—
Phosphorsäure	—	—	3,82

Die sogenannten Sennesbülge, *Folliculi sennae*, d. h. die Früchte der Sennasträucher waren früher auch officinell und finden sich jetzt zuweilen den Blättern beigemischt. Sie haben nach Feneulle und Lassaigne dieselben Bestandtheile, wie diese, nur in andern Verhältnissen.

Die Sennesblätter finden vielfache Verwendung als Laxirmittel; der Wiener Trank, das *Infusum Sennae compositum* oder *Aqua laxativa Viennensis* ist eine Auflösung von Manna und einem Salz, Seignettesalz oder Glaubersalz, in einem Aufguss von Sennesblätter.

Der sogenannte St. Germainthee, *Species laxantes St. Hermanni*, enthält gemengt mit Fliederblumen (*Flores sambuci*), Cremortartari, Fenchel, Anissamen und Sennesblätter, die jedoch zuerst mit Alkohol extrahirt und dadurch grösstentheils ihrer Farbe beraubt sind. Man hat behauptet, durch den Alkohol werde derjenige Bestandtheil der Sennesblätter

¹⁾ Dissertatio inaugural. Dorpati 1857.

entfernt, der beim Gebrauch derselben häufig Leibscherzen verursache. Heerlein ¹⁾ fand, dass der mit Alkohol aus 3 1/2 Unzen Sennesblätter bereiteter und zur Extractdicke eingedampfte Auszug ohne alle Wirkung eingenommen werden konnte; als er jedoch später den alkoholischen Auszug, zumal den mit 60procentigem Weingeist bereiteten, ohne weiteres Abdampfen verwendete, zeigte sich allerdings eine abführende Wirkung, die aber nicht so stark war, wie die des wässerigen Infusums. Demnach werden die Sennesblätter zwar durch die Extraction mit Alkohol eines Theils ihrer abführenden Bestandtheile beraubt, ob aber der vorbenannte Zweck damit erreicht werde, bleibt immerhin fraglich. Wp.

Sepéerin, Sipeerin s. Sipirin.

Sepia ²⁾. Der Dintenfisch, *Sepia officinalis* und *S. elegans* Blaw., fast in allen europäischen Meeren heimisch, liefert der Pharmacie und Technik zwei Producte: das sogenannte *Os sepiae*, weisses Fischbein, Meerschaum, Sepie und die Flüssigkeit seines Dintenbeutels, die unter dem Namen *Sepia* als Malerfarbe verwendet wird.

Das *Os sepiae* ist die kalkige Rückenschale oder der Rückenschild des Thieres. Dieselbe ist weiss, eilänglich, ziemlich platt, auf beiden Seiten etwas gewölbt, 5 bis 10 Zoll lang, 1 1/2 bis 3 Zoll breit. Im Sepienknochen finden sich zellige Kalklagen auf beiden Flächen einer hornartigen Haut aufgelagert. Die obere Kalkschicht ist dünn, aber sehr fest, von theils höckeriger, theils gestreifter Oberfläche. Die untere sehr dick, aber locker, und aus zahlreichen horizontalen porösen Blättern bestehend, welche mit senkrecht gestellten, dichotomisch gespaltenen und quergestreiften Säulchen regelmässig abwechseln. Die Bildung der Kalkstäbchenschichten beginnt schon beim Embryo. Sowohl durch seine Entstehung, als auch durch Structur und Zusammensetzung ist das *Os Sepiae* von den Knochen wesentlich verschieden.

John analysirte die innere Schale und fand im oberen Beleg derselben kohlen-sauren Kalk mit Spuren von basisch-phosphorsaurem Kalk 80 Proc., gallertige in Wasser und kalter Kalklösung unlösliche Haut 9 Proc., Wasser und Spuren von Magnesia 4 Proc.; im unteren porösen Belege fand er: kohlen-sauren Kalk mit Spuren von phosphorsaurem Kalk 85 Proc., gallertige Haut 4 Proc., Wasser und Spuren von Magnesia 4 Proc. Forchhammer fand im *Os Sepiae* 0,10 Proc. kohlen-saure Magnesia.

Das *Os Sepiae* hat einen schwachen Seegeruch, eine weissgelbe Farbe und einen kaum merklichen Seegeschmack. Oefters findet man es auf dem Meere schwimmend, was nach Einigen davon herkommen soll, dass das Thier seinen Rückenschild jährlich wechselt. Fein gepulvert und getrocknet wird das weisse Fischbein zu Zahnpulver und auch als inneres Heilmittel gegen den Kropf angewendet, ist aber nun so ziemlich obsolet. In den Gewerben benutzt man es zum Poliren, zum Modelliren für feine Goldarbeiten, u. dergl. mehr.

Im Grunde des Mantels an der Bauchseite liegt der birnenförmig

¹⁾ Arch. d. Pharm. Bd. LII, S. 20.

²⁾ Literatur: v. Siebold, Vergl. Anat. S. 373. — Schlossberger, Vergl. Thierchemie S. 120. — Th. Martius, Lehrb. der pharm. Zoologie S. 143.

gestaltete Dintenbeutel des Thieres, dessen Ausführungsgang hinter dem After nach oben in den Darm mündet, so dass sein dintenartiger Inhalt, die Sepia, sich in den Mastdarm ergießt. Das Thier spritzt diese braunschwarze Flüssigkeit bei annähernder Gefahr aus, um verfolgenden Feinden zu entgehen. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Flüssigkeit, vergl. den Art. Schwarzes Pigment (d. B. S. 405). Eintrocknet wird sie in der Malerei als eine sehr geschätzte braune Farbe, braune Sepia, Sepiatusche gebraucht. Die Angabe, dass man aus ihr in China die schwarze Tusche bereite, ist nach Th. Martius unrichtig. Nach diesem Schriftsteller soll sie aber in Italien zum Schreiben wie Dinte angewendet werden. G.-B.

Sepiolith syn. mit Meerschäum (von *σηπιον* Meerschäum und *λιθος* Stein).

Sepirin s. Sipirin.

Septarien. Von der Mark fand Septarien aus einem der Kreideformation aufgelagerten Mergel von Killwinkel bei Hamm, bestehend aus 98,7 kohlsauren Kalk, 0,3 kohlsaure Magnesia und 0,8 Thon und Kieselerde.

Septische Säure, ein älterer selbst früher wenig gebrauchter jetzt obsoleter Name für Salpetersäure, weil sie aus faulenden stickstoffhaltenden Substanzen entsteht.

Septon (von *σηπιτικός*, faulend) hatte Mitchil den Stickstoff genannt, vielleicht weil die stickstoffhaltenden organischen Substanzen leicht faulen.

Serbian s. Miloschin.

Sericin (von *serica*, Seide), Schlossberger ¹⁾ schlägt diese Bezeichnung vor für das Fibroin der Seide und der Spinnfäden (s. d. A.), die, nach ihm, identisch sind, aber verschieden von der Substanz des Badeschwamms, für welche er den Namen Fibroin (s. d. B. S. 383) beibehält.

Sericin hatte man wegen des seidartigen Ansehens das Myristin, das Glycerid der Myristinsäure genannt; und ebenso als

Sericinsäure die Myristinsäure selbst bezeichnet (s. Bd. V, S. 418).

Sericit nannte List ²⁾ den krystallinischen Bestandtheil des sogenannten Taunusschiefers, nach ihm, $2\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{KO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\text{HO}$. Unter der Voraussetzung, dass Eisenoxydul und Eisenoxyd in dem Minerale enthalten sei, wie dies bei verwandten Mineralen öfter der Fall ist, würde sich dagegen die einfachere Formel: $2(\text{KO} \cdot \text{HO}) + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ ergeben, worin neben Kali etwas Eisenoxydul, Natron und Talkerde und neben Thonerde etwas Eisenoxyd enthalten ist.

List fand bei Naurod dieses Mineral auf Quarz in blätterigen Partien, lauchgrün, ins Grünlich- bis Gelblichweisse, seidenglänzend,

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 245. — ²⁾ v. Leonh. Jahrb. 1851, S. 345; Keungott's Uebers. 1852, S. 52; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 740 u. 820; 1852, S. 867 u. 972; 1854, S. 900; 1856, S. 908.

in dünnen Blättchen halbdurchsichtig, nach einer Richtung leicht spaltbar. Härte = 1,0, specif. Gewicht = 2,8. Er giebt beim Glühen Wasser und färbt sich bei Luftzutritt gelblich. Vor dem Löthrobre blättern sich dünne Blättchen auf und schmelzen mit starkem Leuchten zu grauem Email. Mit Flüssen giebt er Eisenreaction.

Den Taunusschiefer hält List für ein Gemenge von Quarz und Sericit und vermuthete auch, dass in dem Schalsteine vom Harz das glimmerige Mineral desselben nicht Chlorit sei. K.

Serikolith, Atlasspath, *Satin-Spar*, von Alston-Moor in Cumberland, bisher für faserigen Arragonit gehalten, gehört nach G. Rose's neuesten Untersuchungen (deutsche geolog. Gesellsch. VIII, 545) nicht zum Arragonit, sondern zum Kalkspath. K.

Serolin nannte Boudet¹⁾ ein Fett, welches er im Blutserum fand und als diesem eigenthümlich betrachtet; man erhält es, wenn man das reine eingetrocknete Serum mit Aether oder kochendem absoluten Alkohol auszieht; beim Verdunsten der Lösung bleibt das Serolin zurück; etwas anhängendes Olein kann schon durch Abwaschen mit kaltem Alkohol entzogen werden. Nach Boudet ist das Serolin eine fast weisse Masse auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigend; nach Verdeil und Marcet²⁾ bildet es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen, löst sich nicht in Wasser, ist wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether löslich, durch kaustisches Kali wird es nicht verseift; es schmilzt bei 35° C. Eigenthümlich ist, dass dieses Fett in Blutwasser gelöst sein soll, nachdem es aber ein Mal abgeschieden ist, sich nicht mehr darin löst. — Goble³⁾ nimmt nach seinen Untersuchungen an, dass Serolin ein Gemenge mehrerer Fette von veränderlichem Schmelzpunkt und keine eigenthümliche Verbindung sei. Fe.

Serpentariawurzel, von *Aristolochia Serpentaria* L., einer amerikanischen Pflanze. Nach Bucholz enthält dieselbe Harz, Gummi, flüchtiges Oel ($\frac{1}{200}$) u. s. w.

Die medicinische Wirksamkeit der Wurzel beruht nach Chevalier auf dem gelben Extracte, welches den Namen Serpentarin erhalten hat. Man erhält dasselbe auf folgende Art: Die Wurzel wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit neutralem essigsauren Blei gefällt, und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol gekocht, welcher von dem Präcipitate einen grossen Theil auflöst. Die alkoholische Lösung wird abgedampft, aus dem Rückstande zieht Wasser das Serpentarin aus, während Harz ungelöst bleibt. Die Auflösung desselben ist goldgelb, schmeckt sehr bitter und reizend, von Alkalien wird sie braun gefärbt, von Quecksilber-, Kupfer- und Eisensalzen nicht gefällt, von basisch-essigsaurem Blei erst nach einer Weile. Wp.

Serpentarin s. Serpentariawurzel.

Serpentin⁴⁾, prismatischer Serpentinsteatit, hemi-

¹⁾ Journ. de pharm. (1833). T. XIX, p. 291; Annal. d. Chim. u. Pharm. Bd. X, S. 103. — ²⁾ Journ. de pharm. [3] T. XX, p. 89; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1851. S. 587. — ³⁾ Journ. de pharm. [3] T. XXI, p. 241; Pharm. Centralbl. 1851. S. 766.

⁴⁾ Wegen der zahlreichen Untersuchungen von Serpentin ist auf die in

prismatischer Pikrosminsteatit, Ophiolith, Ophit, Pikrolith, Marmolith, Metaxit, Williamsit, Bowenit, Chrysotil, schillernder Asbest, Asbest, Amianth, Baltimorit, Antigorit, Bergleder, Bergkork, Bergflachs, Bergfleisch, Bergwolle, Bergpapier. Der Serpentin enthält als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Magnesia und Wasser, mit wechselnden aber nicht bedeutenden Mengen Eisenoxyduls als Stellvertreter der Magnesia; die wahrscheinlichste Formel ist: $3(\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2(3\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_3)$. Er ist vorherrschend dicht, Gebirgsmassen und Stöcke bildend, derb, eingesprengt, plattenförmig vorkommend, zum Theil auch mit blätteriger und körniger Absonderung, schieferig, pseudomorph nach verschiedenen Mineralen, auch faserig, parallel oder verworren faserig, Gangtrümmer, Platten und Adern, derbe Massen, Ueberzüge u. s. w. bildend, hat wegen mannichfachen Wechsels in den Mengen seiner wesentlichen Bestandtheile und wegen Beimengungen und der verschiedenen Art des Vorkommens zahlreiche Varietäten ergeben, von denen verschiedene als eigene Species betrachtet worden sind, wie der Pikrolith, Williamsit, Bowenit, Antigorit, Baltimorit u. s.

Die Serpentine sind im Allgemeinen grün gefärbt, auch gelb, grau, roth, braun bis schwarz, einfarbig und bunt (die dichten), gefleckt, geadert, geflammt, gestreift, wachsartig glänzend, wenig bis matt, der faserige (Chrysotil genannte) seidenartig glänzend, durchscheinend bis undurchsichtig; Strich weiss oder grau. Härte = 3,0 bis 4,0; milde oder wenig spröde, dünne Fasern biegsam; specif. Gewicht = 2,5 bis 2,7; zum Theil etwas fettig anzufühlen, nicht an der Zunge hängend. Im Glasrohr erhitzt, giebt der Serpentin Wasser und schwärzt sich oft, vor dem Löthrohr brennt er sich meist weiss und schmilzt schwierig an den schärfsten Kanten; gepulvert ist er in Salzsäure, leichter in Schwefelsäure löslich.

Der Chrysotil genannte faserige Serpentin, welcher gewöhnlich heller gefärbt ist und sich in feine Fasern trennen lässt, wurde lange Zeit dem Asbest oder Amianth zugezählt und mit den faserigen Abänderungen gleichen Namens der Amphibole und Augite verwechselt, von denen er sich jedoch bald durch den Wassergehalt unterscheiden lässt; auch sind viele mit den Namen Bergflachs, Bergfleisch, Bergleder, Bergkork, Bergpapier u. s. w. benannte Vorkommnisse, welche verworren faserige Massen mit mehr oder minder fester oder lockerer Verbindung darstellen, dem Serpentin zugehörig, wenn auch andere Species bei gleicher faseriger Bildung ähnliche Gebilde darstellen können. Andere faserige Serpentine sind fest verwachsen und lassen die Fasern weniger leicht trennen, wie der Pikrolith und die sogenannten verhärteten Asbeste. Die Pseudomorphosen des Serpentin, so die von Snarum in Norwegen und Easton in Pensylvanien wurden auch für Krystalle des Serpentin gehalten, obgleich derselbe sich deutlich krystallisiert noch nicht gefunden hat. Als eine schieferige Varietät des Serpentin wurde neuerdings ¹⁾ durch Stockar-Escher und G. J. Brush der Antigorit nachgewiesen. K.

Kennigott's Uebersicht 1844 bis 49, S. 76 bis 82 u. 145; 1850 bis 52, S. 58 bis 60, 62 u. 63; 1853, S. 55 u. 186; 1854, S. 60 bis 62; 1855, S. 42 bis 43; 1856 bis 57, S. 72 u. 73; 1858, S. 57 bis 59 zusammengestellten Resultate zu verweisen. — ¹⁾ Kennigott's Uebers. 1856 — 57, S. 72.

Serpentin, getropfter, syn. Dermatın.

Serpentinasbest wird der Chrysotil zum Unterschiede von anderen Asbest genannten Vorkommnissen genannt, welche nicht zum Serpentin gehören. K.

Serpentindolomit, Gemenge von Serpentin und Dolomit. Für solche und ähnliche Gemenge des Serpentin mit Kalkspath, Dolomit, Magnesit u. a. schlägt T. S. Hunt¹⁾ den Namen Ophrolith vor, und unterscheidet den kalkigen, dolomitischen, magnesitischen u. a. Ophrolith von dem Serpentin, dem normalen Ophiolith. K.

Serpentinıt von Reichenstein in Schlesien, scheint eine weichere etwas specksteinartige Abänderung des Serpentin zu sein²⁾. K.

Serpentinsinter, syn. Dermatın.

Serpentinsteatit s. Serpentin.

Serratula tinctoria, Scharte, Sarrette, Saw-wort. Eine in Deutschland wildwachsende, früher zuweilen wegen ihres gelben Farbstoffs angebaute Pflanze, jetzt selten mehr in Anwendung, da der Farbstoff weniger schön ist als z. B. der des Wau. Fe.

Serum des Blutes, Blutwasser (s. 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 2, S. 106).

Serum der Milch, Molken. Die beim Gerinnen der Milch durch Einwirkung von Säuren, Lab u. s. w. sich abscheidende opalisirende Flüssigkeit, Milchzucker neben verschiedenen Salzen enthaltend (s. unter Milch, Bd. V, S. 277).

Sesamöl. Samenöl von *Sesamum orientale*, einer ursprünglich in Indien einheimischen Pflanze, die aber in wärmeren Gegenden gedeiht und häufig als Oelpflanze angebaut wird. In Indien sollen drei Varietäten der Pflanze unterschieden werden; *Suffed till* mit weissen Samen, *Kala till* mit zum Theil gefärbten, *Black till* mit braunschwarzen Samenkörnern; letztere sollen hauptsächlich das Oel des Handels liefern; sie sollen 40 bis 50 Proc. Oel enthalten. Der Sesamsamen kommt in grosser Menge aus Indien und aus Afrika nach Europa, nach Frankreich, Deutschland und England, wo man durch Auspressen das Sesamöl gewinnt. Nach Lefort ist die Zusammensetzung des Sesamöls $C_{20}H_{18}O_4$; Brom und Chlor wirken darauf ähnlich ein wie auf andere Oele, es bilden sich, nach seiner Angabe, Substitutionsproducte: $C_{20}H_{17}BrO_4$ und $C_{20}H_{17}ClO_4$.

Dieses Oel gehört zu den nicht trocknenden, es ist gelblich, in reinem Zustande geruchlos und geschmacklos, ganz frisch gepresst, soll es etwas scharf schmecken, dieser Geschmack verliert sich aber bald vollständig; war es einige Zeit der Luft ausgesetzt, so zeigt es oft einen hanfähnlichen Geruch. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,9230 bei 15° C., beim Erwärmen vermindert sich das Gewicht um 0,00075 für je 1° C., bei — 5° C. erstarrt es und erhält eine Consistenz wie Palmöl; auf 150 bis 200° C. erhitzt, wird es etwas heller.

Das Sesamöl findet eine sehr ausgedehnte Anwendung als Speiseöl, als Brennöl, zur Seifenfabrikation und für viele andere technische

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 150. — ²⁾ Glocker's Handb. d. Min. S. 2005.

Zwecke; es wird ähnlich wie Olivenöl verwendet und dient auch häufig zur Verfälschung desselben, leider giebt es kein Mittel, beide mit Sicherheit von einander zu unterscheiden¹⁾; nach Brande und Reich ist das specifische Gewicht des Olivenöls bei 15°C. = 0,9135, es soll sich beim Erwärmen etwas weniger stark ausdehnen als Sesamöl; setzt schon bei + 10°C. etwas festes Fett ab und erstarrt bei 2,5°C. Das Sesamöl soll beim Mischen mit etwas concentrirter Schwefelsäure schnell sich rothbraun färben, während das Olivenöl grüngelb oder bräunlich gelb werden soll (Pohl²⁾). Welchen Einfluss die Beschaffenheit, das Alter des Samens und die Art des Pressens auf die Eigenschaften des Oels hat, ist noch zu ermitteln.

Fe.

Sesleria coerulea, Seslerie. Eine zu den Gramineen gehörende Pflanze, enthält nach C. Sprengel in 100 Thln. 55 Wasser, 10,1 durch Wasser ausziehbare Stoffe, 19,0 durch verdünnte Kalilauge lösliche Theile, 0,8 Wachs und Harz, 14,9 Eisen. 100 Thle. der getrockneten Pflanze enthalten nach C. Sprengel³⁾ 5,67 Asche, nach Hruschauer⁴⁾ = 4,65; die Asche enthält in 100 Thln. nach Abzug von Kohlensäure:

	Sprengel	Hruschauer
Kali	14,8	9,2
Natron	4,3	8,7
Kalk	22,6	17,2
Magnesia	Spur	6,4
Thonerde	2,5	—
Eisenoxyd	1,2	5,9
Manganoxyd	0,6	—
Schwefelsäure	5,5	5,9
Phosphorsäure	3,7	15,5
Kieselerde	44,8	27,3
Chlornatrium	Spur	3,8

Fe.

Sesquichloride, Sesquioxyde u. s. w., s. unter Chloride u. Oxyde (Sesquioxyde, Bd. V, S. 825).

Sevenbaum s. Sadebaumkraut.

Severgin, syn. Baikalit (s. Diopsid).

Severit von Saint-Sevère in Frankreich, nach Léon Dufour in sandigen Massen über tertiärem Gyps vorkommend, nach Pelletier⁵⁾ 50 Proc. Kieselsäure, 22 Thonerde, 26 Wasser enthaltend, scheint dem Halloysit und Lenzin verwandt zu sein. Ueberhaupt ist die specif. Gültigkeit solcher Vorkommnisse sehr fraglich, wenn auch die Analysen solche als verschieden zusammengesetzt erscheinen lassen, weil man nicht weiss, in wie weit Beimengungen darauf einwirken. So enthielt ein dem Severit ganz ähnliches Mineral von Saint-Sevère nach C. v. Hauer⁶⁾ 44,42 Proc. Kieselsäure, 36,00 Thonerde, 18,4 Wasser, 0,65 Kalk.

K.

¹⁾ Nach der Mittheilung eines Kaufmanns, der längere Zeit in Mexiko lebte, soll man dort die Gegenwart von Sesamöl in anderen Oelen durch das stärkere Schäumen erkennen, welches sich zeigt, wenn man das Oel in einem dünnen Strahl mehrere (4 bis 5) Fuss hoch herunter fallen lässt. — ²⁾ Wien. acad. Bericht. Bd. XII, S. 98; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 400. — ³⁾ Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. X, S. 51. — ⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 204. — ⁵⁾ Beudant traité de min. T. II, p. 36. — ⁶⁾ Kenngott's Uebers. 1853, S. 51.