

sich auch beim Auflösen von Gusseisen in Salpetersäure, bei der Einwirkung der letzteren auf Indigo und des Kalis auf thierischen Leim erzeugen soll. Die in einer wässrigen Cyanlösung niederfallenden braunen Flocken sind leicht löslich in Alkalien und Essigsäure und bilden mit schweren Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Nach dem Glühen hinterlassen sie Paracyan. Nach der Analyse von Pelouze und Richardson lässt sich die Zusammensetzung der braunen Materie durch die Formel  $2 N_2 C_2 + H_2 O$  ausdrücken, was einer Verbindung von 2 At. Cyan mit 1 Atom Wasser entspricht. Die Flüssigkeit, aus der sich der braune Körper abgesetzt hat, enthält Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, Harnstoff und kleesaures Ammoniak (Wöhler) aufgelöst. Sättigt man wässriges Ammoniak mit Cyangas, so geht in der Flüssigkeit, wiewohl in einer viel kürzeren Zeit, eine ähnliche Zersetzung vor, wie mit Wasser; es scheidet sich eine braune Materie ab, die eine gewisse Menge Ammoniak in chemischer Verbindung enthält; die auflöslichen Producte sind dieselben. Nach Johnston hat dieser braune Körper die Formel  $C_6 N_8 H_{12} O_4 = C_6 N_6 O + N_2 H_6 + H_6 O_3$ , wornach es eine wasserhaltige Ammoniakverbindung einer Säure, die dreimal so viel Cyan enthält als die Cyansäure mithin der ersten Oxydationsstufe des Radikals der Cyanursäure wäre. Beim Glühen dieses braunen Niederschlags erhält man Paracyan, Wasser und kohlen-saures Ammoniak, welche Zersetzung sich leicht erklärt, wenn man erwägt, dass dieses Product als eine Verbindung von Cyan ( $C_4 N_4$ ) mit Ammoniak und Cyansäure sich betrachten lässt, von welchen letztere durch ihre Zersetzung mit 3 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak liefern kann.

Es ist nicht erwiesen, ob die aus der Einwirkung von Salpetersäure auf Gusseisen und Indigo, und von Kali auf Leim hervorgehenden Zersetzungsproducte mit den obigen braunen Materien etwas anderes mit einander gemein haben, als die Farbe und äusseren Eigenschaften. J. L.

**Azurit.** Synonym für Lazulith.

**Azurstein** s. Lasurstein.

## B.

**Babingtonit.** Ein in chemischer Beziehung noch wenig bekanntes Mineral, welches nach Children Kieselsäure, Kalkerde, Eisen, Mangan und eine Spur Titan enthalten soll (*Pogg. Ann.* V, p. 159).

**Bablah, Babulah.** Hiermit bezeichnet man die aus Ostindien und vom Senegal, unter dem Namen Neb-Neb zu uns kommende Frucht der *Mimosa arabica* oder nach Andern *M. cinerea*. Sie bildet flache, gegliederte Hülsen, die meistens aus zwei bis vier, fast kreisrunden, drei bis sechs Linien breiten Fächern bestehen. Die Farbe an sich ist dunkel oder hellbraun, ein kurzer erdgrauer Filz überzieht die Schale. Jedes Fach enthält einen runden, braunen, glatten, sehr harten, holzigen, geschmacklosen Kern.

Das Bablah wird, in Verbindung mit Thonerde oder Eisenbeizen in der Kattundruckerei zur Hervorbringung verschiedener Nüancen von Refarben verwendet, welche Anwendung sich auf seinen Gehalt an Gallussäure, Gerbesäure und eines röthlichen Farbestoffs gründet. Die Farbenüancen fallen mit dem Kern anders als mit der Hülse aus. Ostin-

disches Bablah verliert beim Ausziehen mit kochendem Wasser 49, senegalsches 57 Procent. Es steht als Farbematerial den Galläpfeln nach.

J. L.

**Bad.** Die Wärme, welche zur Temperaturerhöhung irgend eines Körpers dienen soll, wird bei den verschiedenen Vorrichtungen in den Laboratorien und im praktischen Leben überhaupt, immer durch Verbrennung erzeugt. In der Art ihrer Verwendung oder ihrer Application schlägt man je nach dem Bedürfniss zwei wesentlich verschiedene Wege ein. Entweder wird der zu erwärmende Gegenstand unmittelbar dem Strome der durch die Verbrennung gebildeten Gasarten, also der Weingeistflamme, der Kohlenoxydgasflamme, der Kohle und der Flamme der gewöhnlichen Brennmaterialien ausgesetzt; oder es wird die Wärme derselben zuerst gewissen Medien mitgetheilt und von da aus auf jenen Gegenstand übertragen, also dieser mittelbar erwärmt. — Der erste Fall ist die Erhitzung auf freiem Feuer; mit dem Vortheil der raschen Einwirkung der Hitze verbindet er den Nachtheil der ungleichen Vertheilung derselben und die Schwierigkeit einer sicheren Regulirung der Temperatur. So können z. B. die Wände eines Gefäßes, welches nur theilweise von einer Flüssigkeit angefüllt ist, eine Temperatur annehmen, die leicht bis zum Zersetzungspunkte jener steigen kann. Bei Analysen ist die Genauigkeit des Resultats durch Aufwallen, Stossen oder ähnliche Zufälle, wie sie die Anwendung des freien Feuers mit sich bringt, entschieden gefährdet. In Fällen also, wo man Ursache hat, bei dem Erhitzen von Stoffen eine möglichst gleichförmige Vertheilung der Wärme zu erzielen oder eine bestimmte Temperatur nicht zu überschreiten, um Zersetzung und Verlust jeder Art zu vermeiden, sucht man die angeführten Uebelstände auf dem zweiten Wege, durch mittelbare Erwärmung oder Anwendung der sogenannten Bäder zu umgehen. Die zu Bädern dienenden Media erfüllen theils beide Zwecke zugleich, theils nur den einen. In einem mit Sand angefüllten Gefäße wird die Hitze, wenn dasselbe dem Feuer ausgesetzt wird, sich allmählig, höchst gleichförmig, aber langsam von Korn zu Korn fortpflanzen, ohne gerade auf einen gewissen Temperaturgrad beschränkt zu bleiben. Am zweckmäßigsten werden diese sogenannten Sandbäder so eingerichtet, dass in einem gut ziehenden Heerde die aus Braunkohlen, Steinkohlen oder Holz erzeugte Flamme, gegen den Boden eines flachen, in die Mauerung eingesetzten Gefäßes von Eisenblech anschlügt, welches man mit Sand gefüllt hat. Eiserne Schalen zur Aufnahme von Retorten u. s. w. sind als mobile Sandbäder auf gewöhnlichen Windöfen ebenfalls höchst brauchbar. — In Fällen, wo man auf freiem Feuer das Zerspringen der Gefäße zu befürchten hat, was bei der ungleichförmigen Erwärmung und der daraus folgenden ungleichförmigen Ausdehnung des Glases u. s. w. nie mit Sicherheit vermieden werden kann, leistet das Sandbad wesentliche Dienste. Auch die Schwierigkeit der Regulirung der Temperatur ist durch die stetige und allmähliche Fortpflanzung der Wärme, wie sie hier immer stattfinden muss, größtentheils gehoben. Anstatt des Sandes bedient man sich zuweilen noch anderer Substanzen, die übrigens ganz in derselben Art wirken; dies sind leichtflüssige Metalle und Oel. Zu den Metallbädern gebraucht man leichtflüssige Metalle und Legirungen im geschmolzenen Zustande. Was von dem Sande gilt, ist noch in viel höherem Grade von flüssigen Metallen wahr, weil in allen Punkten ihrer Masse genau ein und dieselbe Temperatur herrscht. Zugleich gestattet der meist sehr große Abstand des

Schmelzpunktes vom Verflüchtigungspunkte, die Anwendung der Metalle in dem ganzen Umfange der zwischenliegenden Temperaturen. Zinn, Blei, Wismuth sind anwendbar, eben so Quecksilber, bis zu einer Temperatur von  $150^{\circ}$  —  $200^{\circ}$ , über welche hinaus der Arbeitende den schädlichen Dämpfen ausgesetzt seyn würde. Vorzüglich bequem ist die von Darcet angegebene leichtflüssige Legirung aus 2 Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn. Sie schmilzt bei  $100^{\circ}$  (noch früher bei Zusatz von Quecksilber) und erträgt eine der Weisglühhitze nahekommende Temperatur, ohne Dämpfe zu entwickeln. Für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der angeführten Metalle, wendet man mit Vortheil Oel, z. B. das Leinöl zum Oelbad an, welches bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig und erst bei  $300^{\circ}$  ungefähr zersetzt wird. Um die Metall- oder Oelbäder mit mehr Sicherheit zu gebrauchen, befindet sich ein in das Bad eingetauchtes Thermometer angebracht, welches man während des Gebrauchs beobachtet.

So vollkommen man auf die angeführte Weise zu einer gleichmäßigen Erwärmung gelangt, so wenig zureichend ist dieselbe dagegen, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Temperaturgrad nicht zu überschreiten. Flüssigkeiten von mehr oder weniger hohem Siedepunkt, so wie Salzlösungen, sind die Media, zu deren Anwendungen man alsdann schreitet. Bekanntlich findet über den Siedepunkt einer Flüssigkeit hinaus, keine weitere Temperaturerhöhung Statt; alle ihr weiterhin zukommende Wärme, wird lediglich zur Dampfbildung verwendet, indem sie die Anziehung der einzelnen Theile überwindet. Ist im Wasser z. B. ein Körper in Auflösung, so muss außerdem noch die Anziehung dieses zur Flüssigkeit überwunden werden, es erfolgt mithin Erhöhung des Siedepunktes, die bei verschiedenen Salzen sehr verschieden ausfällt. Es siedet:

Aether	bei	$35^{\circ},66$	C.
Alkohol	„	$78^{\circ},40$	„
Wasser	„	$100^{\circ},00$	„
eine gesättigte Auflösung von			
Schwefelsaurem Natron	bei	$100^{\circ},7$	„
Alaun	„	$101^{\circ},0$	„
Essigsäurem Blei	„	$102^{\circ},0$	„
Chlorsaurem Kali	„	$104^{\circ},2$	„
Chlorbarium	„	$104^{\circ},4$	„
Borax	„	$104^{\circ},4$	„
Schwefelsaurem Natron	„	$104^{\circ},6$	„
Chlorkalium	„	$108^{\circ},3$	„
Kochsalz	„	$108^{\circ},5$	„
Salmiak	„	$114^{\circ},4$	„
Neutralem weinsaurem Kali	„	$114^{\circ},7$	„
Kalisalpeter	„	$115^{\circ},9$	„
Chlorstrontium	„	$117^{\circ},9$	„
Natronsalpeter	„	$121^{\circ},0$	„
Chlorsaurem Kali	„	$135^{\circ}$	„
Salpetersaurem Kali	„	$151^{\circ}$	„
Chlorcalcium	„	$179^{\circ},5$	„
Salpetersaurem Ammoniak	„	$180^{\circ},0$	„
Chlorzink	gegen	$300^{\circ}$	„
Engl. Schwefelsäure	„	$336^{\circ}$	„

Durch Vermischen zweier Salzlösungen oder durch Verdünnen einer

concentrirten Lösung mit Wasser erhält man leicht Bäder von jeder zwischen den angegebenen liegenden Temperatur. Die häufigste Anwendung findet das Wasserbad oder eigentlich Dampfbad; setzt man zwei Gefäße über einander, wovon das untere Wasser enthält, so wird das obere und sein Inhalt eine constante Temperatur von 100° erfahren. Da man sich des Wasser- oder Marienbades in der Regel zum Trocknen von Substanzen oder Verdampfen von Flüssigkeiten bedient, besonders wässriger Lösungen, so findet hierbei der Missstand Statt, dass schon von dem Bade selbst aus die Atmosphäre mit Wasserdampf gesättigt, folglich zum Trocknen u. s. w. untauglich gemacht wird. Es lässt sich dieser Umstand leicht durch Anbringen eines Rohrs, welches den Dampf aus dem Boden wegleitet, und dampfdichtes Anpassen des oberen Gefäßes auf letzteres beseitigen. Zuweilen ist es bequem, anstatt des Wassers nur Dampf zu benutzen, ein Princip, welches, abgesehen von seiner industriellen Bedeutung, in dem für Laboratorien bestimmten sogenannten Beindorfschen Apparat (s. d. Art.), eine sehr glückliche Anwendung gefunden hat. Unter allen Formen der Bäder ist die von Gay-Lussac angegebene, vorzugsweise zum Trocknen von Substanzen bestimmte, bei Weitem die zweckmässigste. Ein solches Bad besteht aus zwei concentrisch in einander befestigten kupfernen Kasten, deren Fugen sämmtlich hart gelöthet sind. Der äufsere hat etwa 10" bis 12" im Würfel, der andere 1" bis 2" weniger, so dass ein entsprechender Zwischenraum bleibt, welcher mit Wasser (für höhere Temperaturen mit Oel oder Chlorzink) angefüllt wird und von allen Seiten geschlossen ist, mit Ausnahme zweier Tubulus, wovon einer zum Auffüllen, ein anderer zum Einsenken des Thermometers dient. Der innere Kasten ist zur Aufnahme der zu trocknenden Materien bestimmt und von fünf Seiten von der Flüssigkeit umgeben; an der sechsten geht er bis zum äusseren durch, ist offen und durch eine Thür verschließbar. Beim Gebrauch wird der ganze Apparat über Feuer gesetzt, und dieses im Falle des Oelbades gemässigt oder entfernt, wenn das Thermometer die gewünschte Temperatur zeigt.

J. L.

**Badeschlamm.** Wegen der Eigenschaft des Schlammes, einen eigenen Reiz auf der Haut hervorzubringen, wendet man ihn an manchen Orten zum Baden an. Die Art seiner Entstehung deutet im Allgemeinen auf eine große Uebereinstimmung seiner Bestandtheile mit denen der Dammerde. So giebt Lampadius in dem Badeschlamm von Kleinschirma bei Freiberg an: Unzerstörte Pflanzenfaser 4,32 Procent; quellsaure Kalkerde 1,33; quellsaure und quellsatzsaure, so wie huminsäure Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxydul 6,02; Huminsäure 2,01; kohlensaure Kalkerde 1,23; Granitsand 2,12; Wasser 82,06.

R. Brandes hat den Marienbader Badeschlamm untersucht, und in 1000 Th. des bei 100° getrockneten Schlammes gefunden: Erdharz 4; Erdwachs (Ozokerit ähnlich) 5; braunes Harz 56; in Wasser und Weingeist lösliches Extract 40; nur in Wasser lösliches Extract 46; braunen, in Chlorwasserstoffsäure auflöselichen Farbestoff 100; Huminsäure 451; Pflanzenfaser 190; schwefelsaures Eisenoxydul 14; Gips 10; salzsaure Thonerde 6; phosphorsaurer Kalk 20; Sand 25; Schwefel 1; Feuchtigkeit und Verlust 32 Theile. Der Schwefelgehalt lässt sich nicht genau angeben, und beim Erhitzen des Badeschlammes mit Wasser entwickelt sich anhaltendes Schwefelwasserstoffgas (*Archiv der Pharmacie XVII. 84.*).

Eine Untersuchung des Badeschlammes von Nenndorf verdanken wir

Wöhler, welcher indessen bemerkt, dass es bei der zusammengesetzten Natur und der fortschreitenden Veränderung des Schlammes nicht möglich sey, seine Bestandtheile einzeln und in dem richtigen Verhältnisse anzugeben. Der Neendorfer Schlamm ist schwarzgrau, und hat die Consistenz eines gleichförmigen Breies. Er riecht stark nach Schwefelwasserstoffgas, und hinterlässt nach dem Eintrocknen eine graue erdige Masse, die beim Erhitzen an der Luft anfangs mit Flamme verbrennt, und ähnlich wie verbrennender Torf riecht; er verliert dabei etwa 36 Proc. an Gewicht, und liefert einen hellgrauen Rückstand, welcher die gewöhnlichen unorganischen Bestandtheile der Dammerde und die Salze der Schwefelquellen enthält. Der Schlamm enthält Kohlensäure, und vielleicht eine größere Quantität Schwefelwasserstoffgas als die Quellen selbst. Jedenfalls enthält er ein Sulphydrat, denn, wenn nach längerem Kochen kein Schwefelwasserstoffgas mehr entweicht, so beginnt die Entwicklung auf Zusatz einer Säure von neuem. Außerdem enthält der Schlamm aber freien Schwefel. Seine humusartigen Bestandtheile lassen sich durch kautisches Kali ausziehen; auch die Gegenwart der Quellsäure lässt sich darthun. Bei der trockenen Destillation verhält er sich merkwürdigerweise, wie eine sehr stickstoffreiche, organische Substanz. Die flüssigen Destillationsproducte enthalten kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium. Auch bei der Behandlung des Schlammes mit Kalilauge zeigt sich eine lange anhaltende Ammoniakentwicklung, als Beweis eines Stickstoffgehalts, und da dies schon beim Befeuchten mit Kali augenblicklich der Fall ist, so lässt dies zugleich auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen schließen, welche im Schlamm präexistirten. Salpetersaure Salze liessen sich nicht entdecken; auch war schon an und für sich ihr Vorhandenseyn durch die Bildungsweise des Schlammes wenig wahrscheinlich. (*Ann. der Pharmacie XVII. 312.*)

Nach Simon ist der Badeschlamm von Gleisen in der Neumark eine junge Braunkohle, welche auf einem mächtigen Braunkohlenlager aufliegt; er stellt eine feuchte schwarze Masse dar, welche sich fettig anfühlt, aber keinen besonderen Geruch oder Geschmack besitzt. Er absorbirt eine große Menge atmosphärischer Luft, wenn man ihn im frischen Zustande der letzteren aussetzt; beim Trocknen verliert er 64,5 Procent am Gewicht; beim stärkeren Erhitzen riecht er aromatisch, bernstein- und steinölartig, dann wie erhitztes Fett, und nach dem Verbrennen lässt er nahe 14 Procent einer röthlichen Asche zurück, welche zur Hälfte aus Eisenoxyd besteht, und außerdem noch Kieselsäure, Thonerde, schwefelsaure Kalkerde, so wie außerdem kleine Mengen Kalkerde, Talkerde, Kali und Natron, an Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure gebunden. Aether und Alkohol ziehen aus dem Schlamm eine gelbe wachsartige Masse, welche theils aus einer Art Bergtalg, theils aus einem bernsteinähnlichen Harze besteht. Durch Digestion des Schlammes mit Kalilauge, erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche Humussäure, Quellsäure und Quellsatzsäure enthält. An in Wasser löslichen Substanzen enthält der trockene Schlamm 2 Procent, und durch einen annähernden Versuch wurden 0,5 Procent Schwefelkies darin gefunden. Das Resultat aller Versuche von Simon war, dass der feuchte Schlamm in 1000 Th. enthält: Humussäure, Quell- und Quellsatzsäure 255,7; Bergtalg 21,3; Harz 17,75; Eisenoxyd 23,31; Kieselsäure 7,04; Thonerde 6,01; schwefelsauren Kalk 5,1; Chlorcalcium 0,64; phosphorsauren Kalk 1,09; schwefelsaure Talkerde 0,34; Talkerde 0,5; Chlornatrium 0,84; schwefelsaures

Kali 1,32; Manganoxyd 0,05; Schwefeleisen 1,77. Ferner an Quell- und Quellsatzsäure gebunden: Eisenoxyd 0,23; Kalkerde 0,15; Talkerde 0,05; Thonerde 0,05; Wasser 645 (*Journ. f. pract. Chemie* XLIX). R.

**Badeschwamm.** Die Hauptmasse des Badeschwammes (*Spongia officinalis* Linn.), eines nach neueren Ansichten, wegen schwacher Aeußerungen thierischen Lebens, den Zoophyten beigezählten Meeresprodukts, besteht aus einer besonderen Art von Hornsubstanz, welche beim Erhitzen verkohlt, indem sich brennbare Gasarten entwickeln. Von mächtig starker Salpetersäure wird sie gelb gefärbt, ohne bedeutende Veränderung ihrer äußeren Eigenschaften. In Kalilauge löst sie sich nach längerer Digestion bis auf einen schleimigen Rückstand auf, und Chlorwasserstoffsäure fällt aus der alkalischen Flüssigkeit einen weissen flockigen Niederschlag. Schon längst hat man in der Medizin den verkohlten Schwamm, *Carbo spongiae*, als Mittel wider den Kropf u. s. w. angewendet, jedoch erst später gefunden, dass seine Wirksamkeit auf einem Jod- und Bromgehalt beruht. Winkler, Ragazzani, besonders aber Herberger untersuchten ihn; der Letztere fand: Kohle 38,2428, kohlensaure Kalkerde 26,664, Kieselsäure 9,492, Eisenoxyd 8,5772, kohlensaure Talkerde 3,868, phosphorsaure Kalkerde 3,8, schwefelsaure Kalkerde 6,64, Chlorcalcium 9,7376, Jodkalium 1,16, Bromkalium 0,702, und Spuren von Kupferoxyd. Preuss erhielt von dem Schwamm beim Verkohlen in einem bedeckten Tiegel 34,38 Procent Kohle, worin er 11,2 Procent Chlornatrium, 10,32 kohlensaure Kalkerde, 1,64 schwefelsaure Kalkerde 3,5, phosphorsaure Kalkerde, 0,47 Talkerde, 2,87 Eisenoxyd, 2,14 Jodnatrium und 0,76 Bromnatrium auffand. Bei der Destillation mit Wasser liefert der Schwamm, nach Sommer, ein von Jod freies Destillat, während das Wasser in der Retorte auflösliches Jodmetall enthält. Wird der so behandelte Schwamm ausgewaschen und verkohlt, so erhält man eine andere Quantität Jodür, welches wahrscheinlich erst bei dem Verkohlen aus einer unlöslichen Verbindung durch Austausch des Metalls entsteht. Aus 12 Unzen, welche schwach geröstet worden, erhielt Sommer 14 Gran Jod, und aus derselben Menge verkohlten Schwammes 19 Gran. Die in den Schwämmen enthaltenen Steine bestehen nach Bley aus: 48,4 kohlen-saurer Kalkerde, 39,4 kohlen-saurer Talkerde, 2,7 Eisenoxyd, 0,35 Chlorophyll; 3,5 in Wasser löslicher Pflanzensubstanz und Salze, und 5,58 Wasser (und Verlust). (*Hornemann, Untersuchung des Meerschwammes, im Berliner Jahrbuch f. d. Pharm.* 1828, II. 199; *Bley in Trommsdorffs Journ.* XXVI, 2, 287; *Sommer in d. Ann. der Pharm.* Bd. 12, S. 338). R.

Baikalit, synonym mit Diopsid. S. Augit.

Baldrianäther s. baldriansaures Aethyloxyd, Art. Baldriansaure Salze.

**Baldrianöl** (*Ol. Valerianae aethereum*). Durch Destillation der Baldrianwurzel (von *Valeriana officinalis* L.) mit Wasser, auf dem Destillate schwimmend, erhalten. Frisch bereitet ist es schwach gelblich oder grünlich, mit der Zeit färbt es sich braun. Es reagirt stark sauer, ist ein Gemenge von Baldriansäure (siehe diese) und einem indifferenten Oele. Zur Gewinnung dieses letztern wird das rohe Baldrianöl mit Wasser und Talkerde oder kohlen-saurer Talkerde geschüttelt und das Gemisch destillirt. Baldriansaure Talkerde bleibt zurück. Das indifferente Oel destillirt mit dem Wasser über. Es enthält keinen Sauerstoff und hat

die Zusammensetzung der übrigen sauerstofffreien Oele, seine Formel ist nemlich  $C_{10}H_{16}$  (Siehe ätherische Oele). Der Gehalt des Baldrianöls an Säure und indifferentem Oele ist sehr verschieden, und hiernach wird auch das specifische Gewicht desselben verschieden sein müssen. Trommsdorff fand dasselbe bei  $25^{\circ} = 0,934$ . Brandes und Roth fanden es  $15,6 C. = 0,966$ .

Baldriansäure (*Acidum valerianicum*, *Acide valerianique*)

Formel:  $C_{10}H_{18}O_3$  (Ettling). Zeichen:  $\bar{V}$ . Atomgewicht: 1176,68.

10 At. Kohlenstoff	764,37	64,9568
18 At. Wasserstoff	112,31	9,5446
3 At. Sauerstoff	300,00	25,4956
	<hr/>	<hr/>
	1176,68	100,0000

Von Grote entdeckt; Trommsdorff hat sie und ihre Salze näher untersucht.

Vorkommen und Bildung. Fertig gebildet in dem ätherischen Oel der Baldrianwurzel; sie kann nach Dumas künstlich mit allen ihren Eigenschaften aus dem Fuselöl der Kartoffeln erzeugt werden, wenn dieses mit überschüssigem Kalihydrat gelinde erwärmt wird; unter Entwicklung von Wasserstoffgas verwandelt es sich in baldriansaures Kali. Das Fuselöl ist ein dem Alkohol in seinem Verhalten ähnlicher Körper; die Baldriansäure entspricht der Essigsäure. Beim Hinzutreten des Sauerstoffs von 1 At. Wasser und Entwicklung von 4 At. Wasserstoff entsteht aus 1 At. Fuselöl 1 At. wasserfreie Baldriansäure.  $(C_{10}H_{20}O_2 + H_2O) - H_4 = C_{10}H_{18}O_3$ .

Man kennt die Baldriansäure nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen.

Baldriansäurehydrat =  $C_{10}H_{20}O_4 = \bar{V} + aq, \bar{V}_h$ ; Atomgewicht: 1289,166 (Ettling).

10 At. Kohlenstoff	764,37	59,29	1 At. Baldriansäure	1176,67	91,27
20 At. Wasserstoff	124,79	9,68	1 At. Wasser	112,48	8,83
4 At. Sauerstoff	400,00	31,03			

$\bar{V}_h =$	<hr/>	<hr/>	1289,16	100,00
---------------	-------	-------	---------	--------

Darstellung. Baldrianwurzel (die der cultivirten Pflanze ist besonders reich an Säure) wird mit Wasser so lange destillirt, als das Uebergehende noch saure Reaction zeigt. Von dem Destillate wird das darauf schwimmende *Oleum Valerianae* der Officinen zur Benutzung als Arzneimittel abgenommen, das stark saure Wasser mit Natronlauge oder mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Talkerde und zwar bei Anwendung der letzteren beiden, unter Erwärmen neutralisirt, dann bei mäßiger Temperatur verdampft. Beim Verdampfen scheidet sich eine, aus dem aufgelösten Baldrianöle entstehende harzige Substanz aus. Man trennt diese bei geeigneter Concentration durch Filtriren und verdampft hierauf die Lauge weiter bis zur dicklichen Consistenz. Sie wird dann in eine Retorte gegeben, eine der angewandten Menge der Base entsprechende Menge von Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, zugesetzt, und destillirt. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, die obere ist wasserhaltige Baldriansäure, die untere mit Baldriansäure gesättigtes Wasser.

Die wasserhaltige Säure wird bei gelinder Wärme rectificirt, es geht

zuerst eine wässerige milchichte Flüssigkeit über, und der Siedpunkt steigt fortwährend; sobald das Uebergehende klar ist und der Siedpunkt nicht mehr steigt, wechselt man die Vorlage, das nun Uebergehende ist Baldriansäurehydrat.

Will man auch die im abgenommenen Baldrianöle enthaltene Säure gewinnen, so schüttelt man dasselbe mit erwärmtem Wasser und kohlenaurer Talkerde und destillirt; indifferentes Baldrianöl (siehe Baldrianöl) und Wasser gehen über; aus dem Rückstande, welcher die baldriansaure Talkerde enthält, wird die Säure, wie vorhin gezeigt, durch Destillation mit Schwefelsäure geschieden und durch Rectificiren von dem nicht chemisch gebundenen Wasser befreit.

Aus Kartoffelfuselöl wird die Baldriansäure nach Dumas und Stafs dargestellt, indem 1 Th. Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gebranntem Kalk in einem verschließbaren Glasgefäß einer Temperatur von 170° so lange ausgesetzt wird, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man lässt das Gefäß im verschlossenen Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trockenen Zustande an die Luft gebracht, erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder; Dumas und Stafs), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure im schwachen Ueberschuss hinzu, bringt die ganze Masse in eine Retorte und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockene abgedampft und aus dem erhaltenen Rückstand von baldriansaurem Natron die Säure, wie oben erwähnt, oder durch Destillation mit wässriger Phosphorsäure abgeschieden.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet zwei Hydrate. Aus der concentrirten wässerigen Lösung von einem ihrer Salze durch eine stärkere Säure abgeschieden, enthält sie 3 At. Wasser, von denen sie 2 At. verliert, wenn sie für sich der Destillation unterworfen wird. Man erhält im Anfang reines Wasser, welches später milchig wird, zuletzt kommt reines farbloses Baldriansäurehydrat.

Das Baldriansäurehydrat ist eine farblose, öartige, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem, etwas saurem Geruch nach Baldrianwurzeln; es besitzt einen scharfen, sauren, stechenden, in der wässerigen Auflösung hintennach süßlichen Geschmack, macht auf der Zunge einen weißen Fleck, wird bei — 21° nicht fest, und löst sich in 30 Th. Wasser von 12° C. Das spec. Gew. des Baldriansäurehydrats ist 0,937 (Dumas), 0,944 (Trommsdorff); es siedet bei 175° (Dumas), (das wasserhaltige?) bei 132° (Trommsdorff); es ist entzündlich, brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 3,55 (Dumas und Stafs). Das zweite Hydrat der Baldriansäure,  $\bar{V} + 3 \text{ aq.}$  zerlegt bei der Destillation das Chlorcalcium; es mischt sich in jedem Verhältniss mit Aether, Alkohol und Eisessig; nicht mischbar (das zweite Hydrat?) mit Terpentin- und Olivenöl; es löst Jod und Campher auf. Wird durch Schwefelsäurehydrat braun, durch Kochen mit Salpetersäure dem Anschein nach nicht verändert; durch Chlor wird es in Chlorvalerosin- und in Chlorvalerisin-Säure (siehe diesen Artikel) verwandelt.

Baldriansaure Salze. — Die baldriansauren Salze sind größtentheils löslich, sie besitzen einen schwachen Geruch nach Baldriansäure und einen stechenden, hintennach süßlichen Geschmack.



## Zusammensetzung der analysirten baldriansauren Salze.

	Atomgewicht.	Säure.	Base.
$\bar{V} + \text{AcO}$	1644,82	71,54	28,46
$\bar{V} + \text{AgO}$	2628,29	44,77	55,23
$\bar{V} + \text{BaO}$	2133,56	55,15	44,85
$\bar{V} + \text{CaO}$	1532,70	76,50	23,50
$\bar{V} + \text{KaO}$	1766,59	66,26	33,74
$\bar{V} + \text{NaO}$	1567,57	74,77	25,23

Baldriansaures Ammoniak erhält man durch Sättigung der Säure mit trockenem Ammoniakgas; es ist weiß, federartig krystallisirt, verliert in der wässerigen Auflösung abgedampft Ammoniak und wird sauer.

Baldriansaures Aethyloxyd,  $\bar{V}$ , AcO. (Otto. Grote.) Unterwirft man eine mit Schwefelsäurehydrat versetzte Auflösung von Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes in Alkohol der Destillation und setzt dem Destillate Wasser zu, so scheidet sich eine reichliche Menge Baldrianäther ab, den man auf gewöhnliche Weise reinigt. Das baldriansaure Aethyloxyd ist eine farblose, öartige Flüssigkeit von durchdringendem Obst- und Baldriangeruch; sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist, bei 13°, 0,894, im Dampfzustande 4,534 (Otto); er ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

Baldriansaures Amyloxyd, Valerianaldehyd. — Entdeckt von Dumas und Stafs. Dieser Körper, dessen Constitution ungewiss ist, scheidet sich als öartige, neutrale Flüssigkeit aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat, Baldriansäurehydrat und saurem chromsaurem Kali ab. Seine Analyse gab für 100 Th.: 69,6 — 69,7 — 70,6 Kohlenstoff, 11,6 — 11,5 — 11,7 Wasserstoff, 18,5 — 18,8 — 17,7 Sauerstoff (Dumas und Stafs), was mit der Formel  $\text{C}_{20} \text{H}_{40} \text{O}_4 = \text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{O}_3 + \text{C}_{10} \text{H}_{22} \text{O}$  übereinstimmt. Das spec. Gew. seines Dampfes wich von dieser Formel ab. Dieser interessante Körper scheint ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl gebildet zu werden (Dumas und Stafs). Durch Behandlung mit Kalihydrat in der Wärme wird er unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt.

Baldriansaures Kali und Natron,  $\bar{V}$ , KO und  $\bar{V}$ , NaO, sind leicht löslich, zerfließlich, schwer krystallisirbar.

Baldriansaurer Kalk und Baryt,  $\bar{V}$ , CaO und  $\bar{V}$ , BaO (Trommsdorf, Ettling) sind leichtlöslich, krystallisirbar, an der Luft unveränderlich, in Alkohol sehr schwerlöslich, leichter in wässrigem Weingeist. — Baldriansaure Bittererde,  $\bar{V}$ , MgO; verwitternde, weiße Nadeln. — Mit Bleioxyd bildet die Baldriansäure ein neutrales und ein basisches Salz. — Das Kupfersalz ist nach der Formel  $\bar{V}$ , CuO zusammengesetzt (Ettling).

Baldriansaures Silberoxyd,  $\bar{V}$ , AgO (Ettling, Dumas). Dieses Salz erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn mäsig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd mit einander gemischt werden. Es ist in warmem Wasser löslich und krystallisirt daraus bei gelindem Verdampfen in feinen silberglänzenden Blättchen.

Quecksilberoxyd, in Baldriansäurehydrat getragen, löst sich darin zu einem rothen, durchsichtigen Oel auf, was in der Kälte erstarrt. Mit Wasser gekocht lässt die Flüssigkeit beim Erkalten zarte, weisse Nadeln fallen, und es bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge eine rothe, in Wasser unlösliche, in Baldriansäure lösliche, unbekannte Verbindung.

**Ballon**, ein kugelförmiges Glasgefäß, mit mehr oder weniger kurzem und weitem Halse. Sie dienen entweder als Vorlagen bei Destillationen oder zur Abwägung von Gasarten. Im ersten Fall unterscheiden sie sich von den Glaskolben nur durch beträchtlichere Gröfse und kürzeren Hals. Im letzteren Fall ist der kurze Hals zugleich von geringer Weite und mit einem Hahne versehen, der bisweilen noch ein schraubenförmiges Ansatzstück hat, um den Ballon mit anderen Apparaten luftdicht verbinden zu können. Zu gewissen Zwecken haben die Ballone aufser dem Halse noch eine oder die andere Oeffnung, die man Tubulaturen nennt, und entweder durch Glasstöpsel oder Pfropfen verschließt. Letztere nehmen dann in der Regel noch Glasröhren auf, um entweichende Gase dadurch fortzuführen.

P.

**Balsame** sind in der Natur vorkommende Gemische von ätherischen Oelen und Harzen, denen grofsentheils ein Gehalt von Benzoesäure oder Zimmtsäure eigenthümlich ist. In Frankreich ist die Anwesenheit dieser Säure ein nothwendiges Unterscheidungszeichen der Balsame, in der Art, dass man dort selbst feste Harze, wie das Benzoeharz, zu jenen rechnet, in Teutschland dagegen sind flüssige Gemische obiger Bestandtheile darunter begriffen. Die Balsame sind honigdicke sehr consistente Flüssigkeiten von ausgezeichnetem starken Geruch und brennend aromatischen Geschmack, die an der Luft unter allmählicher Verdunstung ihres ätherischen Oels mit der Zeit zähe und endlich fest werden. Ohne Ausnahme sind die Balsame Erzeugnisse der südlichen Himmelsstriche, wo sie theils von selbst, theils durch Einschneiden aus den verschiedenen Gewächsen gewonnen werden. Bei der Destillation liefern sie ätherisches Oel, Benzoesäure, und hinterlassen Harz, je nach den Bestandtheilen.

Im Gegensatz mit den eben beschriebenen »natürlichen Balsamen« nennt man in der Pharmazie »künstliche Balsame« gewisse Gemische, welche übrigens mit jenen kaum mehr als die Consistenz gemeinschaftlich haben. Es gehören hierher einige Harzsalben, einige gemengte Fettsalben und die Lösungen des Schwefels in fetten Oelen, z. B. *Balsamum sulphuris* u. a. —

J. L.

**Balsam de Mecca**, Mekkabalsam, *Opobalsamum*, *balsamum verum*, s. *gileadense* wird aus einem strauchartigen Gewächs (*Amyris gileadensis* L., *Balsamodendron gileadense*, Kunth) in einigen Theilen Arabiens gewonnen. Die feinere Sorte ist der von selbst ausfließende, der im Handel in bleiernen Flaschen vorkömmt und fast nur in dem Orient verwendet wird. Er ist anfangs von geringer Consistenz, wenig gefärbt und höchst angenehmen gemischten Geruch. Die zweite Sorte, die man vermittelst Wasser aus dem Holz und den Zweigen durch Sieden gewinnt, ist von geringem Werth, weniger feinem Geruch und gefärbter. An der Luft verändert sich der Mekkabalsam, wird nach und nach dickflüssiger und trocknet zuletzt vollkommen ein. Seines hohen Preises und der Verfälschung mit anderen Balsamen wegen ist von einer

Anwendung kaum die Rede, in seiner Wirkung ist er hingegen dem Copaivabalsam höchst ähnlich. — J. L.

Balsam de Tolu; Tolubalsam, wird nach *A. Richard* aus *Myrospermum toluiferum*, einem südamerikanischen Baum erhalten, soll aber nach anderen Angaben von ein und demselben Baum, wie der Peruvianische Balsam abstammen, indem der Unterschied in verschiedenem Standort, Einsammlungszeit etc. liegt. Der frische Tolubalsam hat die Consistenz von Terpentin, ist hell- bis goldgelb von Farbe und heist weißer Tolubalsam; der schwarze hingegen ist der ältere, mehr gefärbt, roth ins braungelbe und zäher. Sein Geruch ist gewürzhaft nach Jasmin oder Citronen, sein Geschmack brennend süßlich. Man erhält ihn im Handel von wechselnder Consistenz, oft ganz trocken in irdenen Flaschen, Kürbisschaalen und zum Theil in den Schalen der amerikanischen Wallnuss. — Früheren Angaben zufolge (nach *Hatchett* und *Planche*) soll der Tolubalsam Benzoesäure enthalten, neuerdings hat aber *Fremy* das Gegentheil erwiesen und dargethan, dass gerade dieser und der Peruvianische Balsam sich durch Abwesenheit der genannten Säure von den übrigen Balsamen unterscheiden. Nach diesem Chemiker ist der Tolubalsam aus denselben Bestandtheilen gemengt, wie der Perubalsam, nemlich einem Harz (70,8 Kohlenst., 6, 1 Wasserstoff 23, 1 Sauerst.), einem eigenthümlichen ölartigen Körper, dem Cinnamain (54 C. 52 H 8 O) und darin präexistirender Zimmtsäure; der Unterschied beider liegt in der längern Einwirkung der Luft, die der Tolubalsam erfahren hat, oder der letztere ist durch die oxydirende Einwirkung der Atmosphäre veränderter Perubalsam. In der That enthält das Harz jenes mehr Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss wie im Wasser. Bemerkenswerth ist die Reaction der Schwefelsäure auf das Tolubalsamharz, welche damit eine schön rothe Färbung hervorbringt, sowie die geringere Schmelzbarkeit desselben dem Perubalsamharz gegenüber. — Der Tolubalsam verharzt merklich langsamer als der Peruvianische. —

Verfälschungen sind häufig, besonders mit feinen Terpentinarten, Storax u. s. f. — Seine Anwendung ist sehr beschränkt; aufser zu Parfümerien dient er in der Pharmazie zur *tinctura* und *syrupus balsami de Tolu* und Brusttäfelchen. J. L.

Balsam, peruvianischer, *balsamum peruvianum*, *balsamium indicum*. — Stammt aus einem peruanischen Baum, *Myrospermum pedicellatum* Lam. (*Myroxylon peruiferum* L.) und ist seit 1580 (durch *Monardes*) in Europa bekannt. Ursprünglich unterscheidet man zwei Arten von Perubalsam, nemlich den weißen *bals. peruv. album*, den man für den freiwillig ausgeflossenen, und den schwarzen, *bals. peruv. nigrum*, den man für den durch Auskochen erhaltenen hält. Bei uns ist der letztere allein gebräuchlich. In Masse ist er undurchsichtig, tiefrothbraun aber klar, in dünnen Schichten dagegen durchsichtig und von hellerer Farbe; seine Consistenz ist der des Syrups ähnlich, ohne dass er zähe erscheint. Sein Geruch kommt dem der Vanille am nächsten, erinnert dabei an Storax, ohne so angenehm zu seyn als erster. Der Geschmack des Balsams ist anfangs scharf, reizend und bitterlich, hintennach aber anhaltend kratzend. Das sp. Gew. beträgt 1,15. — An der Luft trocknet er allmählich ein, ohne von seinem Oel durch Verdunsten zu verlieren. — Absoluter Alkohol lässt sich damit in allen Verhältnissen mischen,

ebenso Weingeist von 85—70 pCt, welche ihn beide mit Hinterlassung von einem Antheil schwerer löslichen Harzes auflösen. In Aether ist er zum Theil, in Terpentinöl wenig, in Mandelöl aber zur Hälfte löslich.

Fremy hat in einer besondern Untersuchung über die Balsame nachgewiesen, dass der Perubalsam, gegen die frühere Ansicht, frei ist von Benzoessäure, dagegen fertig gebildete Zimmtsäure und ausserdem mehrere Harze und eine eigenthümliche ölarartige Materie, das Cinnamein enthält. Die Krystalle, die man sich häufig nach langem Stehen aus dem Balsam absetzen sieht, sind nichts anders als jene Säure. Das Cinnamein ist, seinen Eigenschaften nach, mehr den fetten, als den ätherischen Oelen verwandt, es destillirt indessen bei einer Temperatur von ungefähr 300° zum grossen Theil unverändert über. Hieraus erklärt sich die Unmöglichkeit, aus dem Perubalsam mit Wasser durch Destillation ein Oel zu erhalten, sowie der hohe Siedepunkt des Balsams selbst.

Mit Kali behandelt, verwandelt sich das Cinnamein in Zimmtsäure, mit Schwefelsäure aber unter Aufnahme von Wasser in ein Harz. Zu den angeführten Bestandtheilen gesellt sich zuweilen noch ein vierter, von Fremy *Metacinnamein* genannt, der, obgleich nicht immer vorhanden, dennoch in Bezug auf die Zusammensetzung des Balsams eine wesentliche Rolle spielt. Das Metacinnamein, seiner Zusammensetzung nach mit dem Cinnamylwasserstoff identisch, verwandelt sich durch die Einwirkung der Luft in Zimmtsäure. Daher die Anwesenheit der letztern im Perubalsam und das Verschwinden des erstern nach vollendeter Einwirkung der Luft. Was das im Balsam vorhandene Harz betrifft, so ist es mit dem aus Cinnamein erhaltenen seiner Zusammensetzung nach gleich und es ist hiernach wahrscheinlich, dass dasselbe aus Cinnamein, mehr oder weniger mittelbar durch Aufnahme von Wasser entsteht.

Das Verhalten seiner Bestandtheile berechtigt hinreichend zur Annahme, dass die Zimmtsäure in dem Balsam nicht ursprünglich enthalten, sondern ein Oxydations-Product von Metacinnamein ist, welches als anfänglicher Bestandtheil in dem Maasse abnimmt, in welchem die Säure sich bildet, und endlich ganz verschwindet. Auf ähnliche Weise möchten die Harze ebensoviele Produkte der Wasseraufnahme des Cinnameins seyn.

Nach Stoltz und Wernher trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gew. ersterer in zwei Flüssigkeiten, in ein gelbes oder gelbbraunes Oel (Perubalsamöl), welches auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, im Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere (Fremy's Cinnamein) wird durch Destillation, wo ein schwachkohliges Rückstand bleibt, farblos und rein erhalten. — Nach Plantamour und Fremy verwandelt sich dieser, wie schon erwähnt, den fetten Oelen nahe stehende Körper beim Kochen mit Alkalien in Zimmtsäure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt und in einem andern neutralen Körper, das Peruvin (siehe dieses), ähnlich wie beim Verseifen der Fette.

Nach Richter besteht das Perubalsamöl aus zwei verschiedenen Oelen, welche man durch Schütteln mit 2 Th. 75procentigem Alkohol trennen kann. Das in Weingeist lösliche Oel nennt derselbe *Myriospermin*, das zurückbleibende unlösliche *Myroxylin* (s. diesen Artikel).

Verfälschungen des Perubalsams mit Terpentinöl etc. lassen sich aus der Verschiedenheit des Siedepunktes beider Flüssigkeiten leicht nach-

weisen; ein Gehalt von Copaivabalsam verräth sich durch den Geruch des Harzes, wenn man dieses durch Behandlung mit Alkohol, Vermischen der Tinktur mit Ammoniak und Wasser und Eindampfen abscheidet.

Außer dem nicht unbedeutenden Verbrauch in den Parfümerien, Chocoladefabriken u. s. f. findet er in der Pharmazie Anwendung, wo er theils in Substanz in Form von Pillen, in Emulsionen, theils auch als Bestandtheil von Salben und anderen zusammengesetzten Arzneimitteln äußerlich und innerlich verordnet wird (*Mixtura oleosa-balsamica, balsamum Locatelli, Commendataris etc.*)

J. L.

Bandjaspis, ein Fossil, welches wohl mit Unrecht gewöhnlich zum Quarz gestellt wird, da es, wenigstens nach älteren Versuchen, ein Thonerde-Silikat zu seyn scheint.

R.

Barbatimao. (*Casca s. Cortex de Barbatimao*). Nach Martius die Rinde von *Acacia adstringens*, welche sehr adstringirend und der *Cortex adstringens brasiliensis* nahe verwandt, vielleicht damit identisch ist. Der röthlichgelbe Auszug derselben wird von Gallustinktur nicht verändert, von kohlen-saurem Kali röthlichbraun gefärbt, von schwefelsaurem Eisenoxyd schmutzig dunkelgrün gefärbt, von Bleizucker stark schmutzig fleischfarbig und von salpetersaurem Quecksilberoxydul stark schmutzig graugelb getrübt. In Brasilien werden von mehreren Acacien die Rinden unter dem Namen von Barbatimao zum Lohen des Leders angewendet. —

J. L.

Baregin (Baré-gine; Glairin n. Chaptal; Zoogen n. Gimbernat). Gallertartiger Absatz aus den Quellen von Baréges in Frankreich und anderen Thermen.

Das Baregin und ähnliche Gebilde sind von Saussure, Longchamps, Robiquet, Daubeny u. Turpin untersucht und beschrieben worden. *S. Ann. d. Pharm. Bd. X, p. 333, 336, u. Bd. 17. p. 344.* Man findet dasselbe als Ueberzug, an den Wänden der Behälter und Leitungen der Quellen, welche zeitweise von Wasser erfüllt, zeitweis leer sind. Es findet sich nie an den stets von Wasser bedeckten Stellen. Es bildet gallertartige Massen oder Lappen, welche meist farblos sind, zuweilen auch gefärbt, vom Hellgrauen bis ins Dunkelgraue und Schwarze. Beim Ausfließen der Quelle an der Luft bildet das Baregin weisse, im Wasser schwimmende Filamente, die bisweilen sich grünlich färben. Es ist geruchlos und ohne Geschmack. Nach Longchamp enthält das Baregin 98 Proc. Wasser und nur 2 Proc. fester Materie. Es ist in Wasser, kaustischen Alkalien und starken Mineralsäuren nur sehr wenig löslich. Bei der trocknen Destillation liefert es Oel, kohlen-saures Ammoniak und hinterlässt einen beträchtlichen schwer einzüschernenden Rückstand.

Nach Turpin's Beobachtungen stellt das Baregin bei 300facher Vergrößerung eine gallertartige, durchsichtige Substanz dar, die beinahe farblos und ohne Spur sichtbarer Organisation ist. Diese angehäuften Schleimmasse, die aus der Zersetzung von Infusorien und der niedersten Vegetabilien hervorgegangen ist, betrachtet er als das Chaos des organisirten Reichs, aus welchem alle Wesen, direkt oder indirekt ihre Nahrung ziehen und mit welchem sie sich in der Folge wieder vermischen. In dieselbe gleichsam eingehüllt und daraus sich hervorbildend, beobachtete er eine ziemlich beträchtliche Anzahl kugelliger und eiförmiger

ger Sporen, welche bei mehr vorgeschrittener Entwicklung aufserordentlich feine, weisse, durchsichtige Fäden, ohne Zellen und Aeste bilden, die später unter gewissen, der Vegetation günstigen Umständen grün werden mögen.

Turpin untersuchte ferner eine ähnliche Bildung, welche Robiquet in den Wassern von Neris beobachtet und ebenfalls Baregin genannt hatte. Er fand dasselbe theils aus häutigen Geweben, theils aus rosenkranzförmigen Geweben bestehend und erklärt dieselben für ein wohlorganisirtes, unter dem Namen der Tremella Nostoc bekanntes Vegetabil.

Daubeny, der Gebilde derselben Art in vielen Thermen Frankreichs, Englands und Deutschlands beobachtete, und dem die grösste Masse derselben als eine Anhäufung von Conferven und Oscillatorien erschien, schreibt ihr Vorkommen und ihre Verbreitung diesen organischen Wesen und ihrem raschen Wachstum zu.

Mit dem Baregin nahe verwandt, wo nicht identisch, ist eine Substanz, welche sich zuweilen bei der Schnellseigfabrikation bildet und in gallertigen Lappen an der innern Seite des durchlöchernten Fassdeckels anhängt. Es scheint demnach, als ob Flüssigkeiten von 30° — 36°, bei Berührung mit Luft, das Entstehen solcher Vegetationen besonders begünstigen. Schödler fand dieselben in ihrem Ansehen und Verhalten ganz übereinstimmend mit dem von Longchamp beschriebenen Baregin. Nach Entfernung des eingeschlossenen Wassers blieb eine pergamentartige Haut, welche 42 Proc. Kohlenstoff, 6 Proc. Wasserstoff u. ausserdem Sauerstoff, Stickstoff enthielt und alkalische Asche hinterliess.

J. L.

Barilla, barille, nennt man im Handel die beste, in der Umgegend von Alicante, Malaga, Carthago u. s. w. aus cultivirter Salsole Soda durch Einäschern bereitete Soda. Die beste Sorte von Alicante heisst in Frankreich Barille, Soude douce; sie ist gleichförmig, gut geschmolzen; eine zweite dunklere, porösere Sorte heisst barille, soude melangée, und eine dritte, kohlenhaltige, zu deren Darstellung verschiedene Salzpflanzen genommen werden, führt den Namen bourde.

J. L.

Barium. Radical der Baryterde. (Ba). Atg. = 856,88. Nicht reducirbar aus letzterer durch Kohle oder Eisen, noch aus dem Chlorhydrat und Wasser auf Quecksilber, verbindet jenes durch einen Platindrath mit dem positiven, dieses mit dem negativen Pole einer kräftigen Voltaschen Säule, und unterwirft das erhaltene Bariumamalgam in einer gläsernen, mit Wasserstoffgas oder Steinöldampf gefüllten Retorte der Destillation. Die Temperatur darf hierbei nicht bis zur Glühhitze gesteigert werden, weil in diesem Falle das Barium sich auf Kosten des Glases oxydirt. Nach Trommsdorff wird geschmolzenes und angefeuchtetes Baryhydrat auch ohne Quecksilber durch die Voltasche Säule zerlegt, (Gilb. Ann. Bd. 30, S. 336). Oder man bringt ätzende Baryterde in einem eisernen Rohre zum Glühen, und leitet Kaliumdämpfe darüber, behandelt sodann das hierdurch erhaltene Gemenge von Barium und Kaliumsuboxyd mit Quecksilber, welches jenes auflöst, und destillirt das entstandene Amalgam. Nach Clarke erhält man Barium aus ätzendem oder salpetersaurem Baryt, welche man auf einer Unterlage von Kohle einem

Strome von ganz trockenem Knallgas aussetzt, bestehend aus 3 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas (*Gilb. Ann. Bd. 62, S. 363*; ferner *Schweigger's Journ. Bd. 21, S. 382*). Diese Angaben bedürfen der Bestätigung, sie beruhen wahrscheinlich auf Täuschung.

Das Barium besitzt eine silberähnliche, nach anderen Angaben eine dunkelgraue Farbe, ist etwas dehnbar, glänzend, schwerer als Schwefelsäure; zersetzt das Wasser mit Lebhaftigkeit, und oxydirt sich auch an der Luft, indem es sich mit einer Schicht von Baryterde überkleidet. Es schmilzt vor dem Glühen und ist feuerbeständig. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit rothem, vor dem Knallgasgebläse, nach Clarke, mit grünem Licht, zu Baryterde.

Bariumamalgam. *S. Amalgam. Bd. I. S. 275.*

Bariumsuperoxyd.  $BaO_2$ . Zusammensetzung: 81,08 Barium und 18,92 Sauerstoff. Atg. = 1056,88. Darstellung: Man verbrennt Barium in überschüssigem Sauerstoffgas; oder besser, man leitet reines (wasser- und kohlenstofffreies) Sauerstoffgas über kaustische Baryterde, welche in einer Porcellan- oder Glasröhre schwach glüht, und setzt, nachdem aus dem offenen Ende der Röhre schon Sauerstoffgas herauströmt, die Operation noch eine Zeitlang fort. Mit Baryt gemengt, erhält man Bariumsuperoxyd durch mäßiges Glühen von salpetersaurem Baryt. *Quesneville* hat zwar angegeben, dass sich das Superoxyd durch bloßes Glühen von salpetersaurem Baryt bereiten lasse, wenn man denselben nur so lange glühe, als sich Stickstoff und Stickstoffoxydgas entwickeln, und die Retorte sogleich vom Feuer entfernt, wenn die Entwicklung von Sauerstoff beginnt. Allein da er aus 2 Pfd. Salz  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Superoxyd erhalten haben will, was bei der bekannten Zusammensetzung des letztern zu viel ist, so ist dasselbe wahrscheinlich mit salpetersaurem Baryt gemengt gewesen. (*Poggend. Ann. Bd. 10 S. 620.*) Es stellt eine hellgraue Masse dar, wird in starker Glühhitze zu Baryt reducirt, und soll sich, älteren Angaben zufolge, an der Luft nach und nach in kohlen-sauren Baryt verwandeln. In Wasserstoffgas erhitzt, wird es unter Funkensprühen in Barythydrat verwandelt (ich bemerkte, dass dies unter einer glänzenden Feuererscheinung, mit grünem Licht, geschieht, und dass dabei stets eine gewisse Menge Wasser frei wird. *S. Poggend. Ann. Bd. 44 S. 589*); in kohlen-saurem Gase liefert es Sauerstoffgas und kohlen-sauren Baryt. Auch von Phosphor, Kohle, Bor, von Metallen wird es in der Hitze, von Schwefelwasserstoff in der Kälte schon reducirt. (*Gay-Lussac und Thénard.*) In Wasser zerfällt das Bariumsuperoxyd ohne Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver, welches ein Hydrat ist. Dieses Hydrat erhält man, nach *Liebig* und *Wöhler*, leicht auf folgende Art: Man erhitzt kaustischen Baryt in einem Platintiegel bis zum kaum merkbaren Glühen über der Spirituslampe, und streut nach und nach in kleinen Antheilen chlorsaures Kali darauf. Unter Erglühen verwandelt sich dadurch die Baryterde in Superoxyd. Aus der völlig erkalteten Masse wäscht man das Chlorkalium mit kaltem Wasser aus; das Superoxyd verwandelt sich dabei in Hydrat, und bleibt als weisses Pulver zurück. Es lässt sich in der Luft trocknen, doch darf man dabei keine Wärme zu Hülfe nehmen. *Th. de Saussure* hat die Beobachtung gemacht, dass sich Krystalle von Bariumsuperoxydhydrat erzeugen, wenn man Barytwasser längere Zeit mit kohlen-säurefreier atmosphärischer Luft in Berührung stehen lässt. Er goss eine dünne

Schicht Barytwasser auf den Boden einer großen Flasche, und liefs dieselbe verschlossen 3 bis 4 Wochen in einer Temperatur stehen, die von 2° bis 10° differirte; nach Verlauf dieser Zeit war das Superoxydhydrat in Krystallen von 3 bis 4 Millimetern Durchmesser angeschossen. Auch dadurch kann man es, nach *Thénard*, erhalten, dass man einen Ueberschuss von Barytwasser zu Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt; es fällt dann in perlmutterglänzenden Schuppen nieder, welche sich schon durch Wasser von 10° in Sauerstoffgas und Barytwasser zersetzen sollen, und in kälterem Wasser wenig löslich sind.

Die wichtigste Eigenschaft des Bariumsuperoxyds ist unstreitig die, bei der Behandlung mit verdünnten Säuren die Hälfte seines Sauerstoffs an das Wasser dieser Säure zu übertragen, und letzteres dadurch in Wasserstoffsuperoxyd zu verwandeln. Uebergießt man das Hydrat mit einer Auflösung von salpetersaurem Zinnoxid, Kupferoxyd, Nickeloxyd, oder Manganoxyd, so bildet sich salpetersaurer Baryt und ein Superoxyd dieser Metalle. Von kochendem Wasser wird es mit Leichtigkeit zersetzt, und man darf es überhaupt nicht in der Wärme trocknen. Es schmeckt und reagirt alkalisch, aus dem Grunde, weil es sich dabei zu Baryt reducirt.

Nach einer approximativen Bestimmung von *Liebig* und *Wöhler* scheint das Hydrat 6 At. Wasser zu enthalten; es würde in diesem Fall aus 61,03 Superoxyd und 38,97 Wasser bestehen. *R.*

**Bariumbromür, Brombarium.** Formel:  $BaBr_2$ . Zusammensetzung: Barium 46,69, Brom 53,31. Atomgewicht 1835,19. Es kann theils durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit Barythydrat oder kohlsaurem Baryt, theils durch Behandlung von Brom mit Barytwasser erhalten werden, nachdem im letzten Fall der gleichzeitig entstandene sehr schwerlösliche bromsaure Baryt durch Krystallisiren entfernt ist. Auch wenn man Bromdämpfe über glühenden Baryt leitet, bildet sich Brombarium, während Sauerstoffgas frei wird. Endlich kann man auch Schwefelbarium durch Bromwasserstoffsäure oder Eisenbromid durch kohlsauren Baryt zerlegen.

Das Brombarium sondert sich aus seiner Auflösung in zusammengegruppirtten nadelförmigen Krystallen aus, welche herber als Chlorbarium schmecken, und in Wasser leicht auflöslich sind. Nach *Löwig* wird diese Auflösung durch Kohlensäure zersetzt und etwas Brom dabei frei. Nach *Balard* und *Henry* sind sie auch in Alkohol löslich; nach *Hünfeld* ist dies nicht der Fall. In der Hitze schmelzen sie unter Verlust ihres Krystallwassers, wovon sie, nach *Löwig*, 5,57 Procent enthalten, was 1 At. entspricht. *R.*

**Bariumbromür — Quecksilbercyanid, s. letzteres.**

**Bariumchlorür, Chlorbarium,  $BaCl_2$ .** Zusammensetzung: Barium 65,94. Chlor 34,06. Atomgew. 1299,53. Dies entsteht, wenn man, wie *Davy* zuerst beobachtete, reinen wasserfreien Baryt in Chlorgas erhitzt, wobei Sauerstoff frei wird. *Chevreul* fand, dass bei Anwendung von trockenem Chlorwasserstoffgas eine schnelle Absorption unter Feuererscheinung und eine Abscheidung von Wasser eintritt, während das gebildete Chlorbarium schmilzt.

Gewöhnlich bereitet man aber dieses Salz durch Zersetzung von Schwefelbarium oder kohlsaurem Baryt mittelst Chlorwasserstoffsäure; der letztere kann durch Schmelzen von Schwerspathpulver mit kohlsaurem



rem Alkali gewonnen werden. Die durch Abdampfen erhaltenen Krystalle bringt man in glühenden Fluss, oder erhitzt sie wenigstens sehr stark, und löst sie dann von neuem auf, wobei das verunreinigende Eisenoxyd zurückbleibt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren werden sie vollkommen rein erhalten. Es ist nicht zweckmäfsig, die Auflösung statt dessen mit Ammoniak zu versetzen, um das Eisenoxyd abzusondern, weil man hierbei durch Abscheidung von kohlensaurem Baryt einen Verlust erleidet. Sollte der angewandte Schwerspath strontianhaltig gewesen seyn, was man daran erkennt, dass die Krystalle des Chlorbariums die Alkoholflamme nicht rein grünlich-, sondern mehr röthlichgelb färben, so können dieselben, zerrieben, durch Digestion mit Alkohol vom Chlorstrontium befreit werden.

Buchholz hat vorgeschlagen, den schwefelsauren Baryt mit der Hälfte Chlorcalcium gemengt, bei Rothglühhitze vollkommen zusammenzuschmelzen. Es entstehen hierbei Chlorbarium und schwefelsaurer Kalk. Die gepulverte Masse wird in 6 bis 8 Theile kochenden Wassers eingetragen, und nach kurzem Aufkochen schnell filtrirt, und diese Operation mit dem Rückstande nochmals wiederholt. Schnelles Filtriren ist hierbei Hauptsache, weil Chlorbarium und schwefelsaurer Kalk sich im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gegenseitig wieder zersetzen. Duflos wendet 15 Theile Schwerspath und 9 Theile Chlorcalcium an, und setzt  $3\frac{1}{2}$  Th Kohlenpulver hinzu, glüht das Ganze, so lange sich noch die Flamme des Kohlenoxydgases zeigt, und laugt alsdann mit kochendem Wasser aus. Das erhaltene Salz wird umkrystallisirt. Der Zusatz von Kohle bezweckt die Bildung von Schwefelcalcium, welches ungelöst zurückbleibt. Zu gleichem Zweck hatte D. früher Eisenfeile im Vorschlag gebracht.

Um das Chlorbarium bei der Zersetzung von Schwefelbarium und Chlorwasserstoffsäure sogleich eisenfrei zu erhalten, lässt man, nach Oenicke einen geringen Ueberschuss des ersteren, und filtrirt, wobei alles Eisen als Schwefeleisen zurückbleibt. Zur Zersetzung von 10 Th. Schwefelbarium sind nach demselben 12 bis  $12\frac{1}{2}$  Th. Säure von 1,18 spec. Gewicht erforderlich und man erhält 13 bis 14 Th. Chlorbarium.

Eine vortheilhafte Bereitungsweise des Chlorbariums besteht darin, dass man Schwefelbarium mit Salmiak und Wasser destillirt, wobei Schwefelammonium als Nebenproduct übergeht. Das zurückbleibende Chlorür muss, wenn es überschüssigen Salmiak enthält, geglüht werden.

Die Krystalle des wasserhaltigen Chlorbariums gehören dem 2 und 2 gliedrigen System an, und zeigen in der Ausbildung und gegenseitigen Neigung der Flächen eine große Aehnlichkeit mit dem Schwerspath. Specielle Beschreibungen haben Haidinger (*Brewster's Edinb. J. of Sc.* 1824 I. p. 101.) und v. Kobell (*Schweigg. J.* LXIV. 298.) geliefert. Sie besitzen einen muschlichen Bruch, 2 Axen doppelter Strahlenbrechung, Glasglanz, und ein spec. Gewicht von 2,825. Sie sind luftbeständig, schmecken bitter und scharf, wirken in größerer Menge auf den thierischen Organismus als Gift, und verlieren beim Erhitzen ihren Wassergehalt, indem sie sich in wasserfreies Chlorbarium verwandeln, welches bei Rothglühhitze schmilzt. In diesem geschmolzenen Zustande ist es, nach Faraday, ein Elektrolyt.

Der Grad der Auflöslichkeit des krystallisirten Chlorbariums ist von Gay-Lussac, von R. Brandes und von Legrand bestimmt worden.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Theile Wasser

bei 15°,64	43,50 Th. Salz	oder 1 Th. Salz	in 2,3 Th. Wasser.
» 49°,31	55,63 Th.	» » 1 Th.	» in 1,8 Th. »
» 74°,89	65,51 Th.	» » 1 Th.	» in 1,52 Th. »
» 105°,48	77,89 Th.	» » 1 Th.	» in 1,28 Th. »

Nach Legrand lösen 100 Theile Wasser im Maximum 60,1 Th. Chlorbarium, und der Siedepunkt dieser Auflösung ist = 104°,4. Nach Kopp löst sich bei 17°,4 1 Th. des Salzes in 2,72 Th. Wasser.

In einem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser ist es viel weniger auflöslich, und kann durch jene Säure aus seiner wässerigen Auflösung niedergeschlagen werden. 400 Theile wasserfreier Alkohol lösen 1 Theil Chlorbarium auf.

Nach der Beobachtung von Kraus erleidet das Chlorbarium beim Schmelzen an der Luft, und besonders beim Erhitzen in Wasserdämpfen, eine partielle Zersetzung, indem es alkalisch, und Chlorwasserstoffsäure frei wird.

Im krystallisirten Zustande enthält es 2 At. Wasser. (14,75 Proc.)

Nach v. Blücher zieht das entwässerte Salz an der Luft diese 2 At. Wasser wieder an.

Mit Schwefel erhitzt bildet das Chlorbarium etwas Schwefelbarium. Wasserfreie Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das wasserfreie Salz. Es absorbirt kein Ammoniakgas, (H. Rose). R.

Bariumcyanür,  $BaCy_2$ , erhält man, nach Berzelius, am leichtesten durch Erhitzen von Cyaneisenbarium in verschlossenen Gefäßen, wobei nur das Cyaneisen zersetzt wird. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das Eisencarburet zurück. Auch durch Sättigen von Cyanwasserstoffsäure mit Baryhydrat, oder, nach Nimmo und Rodgers, durch Zersetzung von einfach Schwefelbarium mittelst Quecksilbercyanid kann es dargestellt werden. Die alkalisch reagirende Auflösung lässt sich ohne Zersetzung nicht abdampfen; es scheidet sich kohlenaurer Baryt zugleich mit dem etwas schwerlöslichen Salze ab. Beim Sieden entwickelt sie, (wahrscheinlich durch die Gegenwart von überschüssiger Basis dazu veranlasst und unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure), Ammoniak und Kohlensäure. R.

Bariumeisencyanür s. Ferrocyanbarium.

Bariumfluorür  $BaFl_2$ . Zusammensetzung: Barium 78,56. Fluor 21,56. Atomgew. 1090,68. Es lässt sich durch Digestion von frisch gefälltem, und noch feuchtem kohlensaurem Baryt mit einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure darstellen. Auch kann man eine Auflösung von Fluornatrium durch salpetersauren Baryt fällen. Dieses Salz ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Die Auflösung setzt es beim Verdunsten als eine körnige Masse ab. Es verbindet sich weder mit Fluorwasserstoffsäure noch mit Baryterde. Enthält es Kieselsäure, so erhitzt es sich oft, wenn es im trockenen Zustande mit jener Säure befeuchtet wird, und erhärtet alsdann zu einer festen Masse. In Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, und wird durch Ammoniak wieder gefällt, doch enthält es dann, bei Anwendung der zuletzt genannten Säure, stets etwas Chlor-Fluorbarium. Beim Glühen erleidet es keine Zersetzung.

Die Verbindung dieses Salzes mit Chlorbarium, das Chlor-Fluorbarium, erhält man bei der Fällung von Fluornatrium durch Chlor-

barium. Es ist im Wasser auflöslicher als das vorige, und setzt sich beim Verdampfen in körnigen Krystallen ab. Durch Wasser wird es beim längeren Auswaschen partiell zersetzt, so dass die Flüssigkeit vorherrschend Chlorbarium, der Rückstand vorherrschend Fluorbarium enthält. Nach Berzelius enthält es 1 At. von jedem Salze. *R.*

Bariumjodür.  $Ba J_2$ . Zusammensetzung: Barium 35,17. Jod 64,83. Atomgew. 2436,38. Baryterde, in trockenem Jodwasserstoffgas erhitzt, bildet Jodbarium und Wasser. Man stellt das Salz im wasserhaltigen Zustande dar, indem man Barythydrat oder kohlen sauren Baryt in Jodwasserstoffsäure auflöst, oder indem man Eisenjodür durch jene zersetzt, oder, wie Henry vorgeschlagen hat, indem man eine Auflösung von Schwefelbarium so lange mit gesättigter alkoholischer Jodauflösung versetzt, als noch Schwefel sich abscheidet. Das wasserfreie Salz ist eine unsmelzbare beim Glühen in verschlossenen Gefäßen sich nicht zersetzende Substanz; geschieht letzteres aber beim Zutritt der Luft, so bildet sich kohlen saurer Baryt und freies Jod, und löst man dann das Salz in Wasser auf, so erhält man eine braune Auflösung von jodhaltigem Jodbarium. Das krystallisirte Salz, welches in dünnen Nadeln anschießt und sich leicht in Wasser löst, erleidet an der Luft eine ähnliche Zersetzung. *R.*

Bariumsulfocyanür.  $Ba Cy_2 S_2$ . Zusammensetzung: Barium 53,92, Schwefelcyan 46,08. Atomgew. 1589,12. Lässt sich durch Erhitzen von Bariumeisencyanür mit Schwefel, oder durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlen saurem Baryt darstellen. Es ist, nach Porret, ein in glänzenden Prismen krystallisirendes zerfließliches Salz, welches ihm bei der Analyse 68,9 Procent Baryt gab. (Dies würde einen bedeutenden Fehler in der Analyse voraussetzen.) *R.*

Barometer, Schwermesser (Luft-Schwermesser), heißt das allgemein bekannte physikalische Werkzeug, dessen man sich bedient, um die Größe des atmosphärischen Luftdrucks zu messen.

Die Luft hat mit allen andern Flüssigkeiten die Eigenschaft gemein, dass der vermöge ihres Gewichts entstehende Druck sich nach jeder Richtung gleichförmig fortpflanzt. Aus diesem Grunde ist es möglich, den Luftdruck mit dem von andern Flüssigkeiten, z. B. Quecksilber oder Wasser ausgeübten, nach dem Gesetze der communicirenden Röhren zu vergleichen.

Man denke sich ein Gefäß von beliebiger Gestalt und Weite, das am Boden Quecksilber enthält, übrigens aber mit Wasser angefüllt ist (*Fig. 1*). In das Quecksilber tauche man ein offenes Glasrohr *ab*, so dass nur dieses flüssige Metall, aber kein Wasser eindringen kann; so lehrt das angeführte Gesetz: dass sich das Quecksilber im Rohr über sein Niveau *gc* im Gefäße erheben muss, bis zur Höhe *n*, welche beiläufig  $\frac{1}{14}$  von der Wasserhöhe *dc* ausmacht, weil das Quecksilber beiläufig 14 Mal schwerer ist als das Wasser.

Aus demselben Grund muss in dem heberförmig gebogenen Rohr *abcd* (*Fig. 2*), dessen einer Schenkel Quecksilber, dessen anderer Schenkel Wasser enthält, für die Bedingung des Gleichgewichts das Wasser eine 14 Mal größere Höhe als das Quecksilber einnehmen.

Nun ist die Luft eine Flüssigkeit und besitzt Gewicht; kann man sie daher aus dem Rohr *ab* entfernt halten, während ihr eine freie Wirksamkeit auf die Quecksilberfläche im Gefäße oder Rohr *dc* gestattet bleibt;

so muss das Quecksilber im Rohr *ab*, nunmehr in Folge des Luftdrucks sich gerade so erheben, wie es vorher vermöge des Wasserdrucks gestiegen ist, und die Höhe, bei welcher es ins Gleichgewicht kommt, wird ein Maass für die Grösse des Luftdrucks seyn.

Aus dem Gebrauche der Pumpe waren schon die Alten mit der That- sache bekannt, dass das Wasser in einer luftleeren Röhre aufsteigt. Aristoteles glaubte zur Erklärung dieses Phänomens ein eigenthümliches Empfindungsvermögen der Natur, nämlich einen Abscheu derselben gegen leere Räume zur Hülfe nehmen zu müssen, und mit dieser sonderbaren Erklärung begnügte man sich 2000 Jahre lang, bis zufällig zu Lebzeiten Galilei's die Entdeckung gemacht wurde, dass jener Scheu nicht weiter als auf die Höhe von 32 Pariser Fufs reiche. Die richtige Erklärung wurde gleichwohl erst später im Jahre 1643 von Evangelista Torricelli gegeben, in Folge eines Versuchs, den er erdachte und Viviani zuerst ausführte.

Viviani schützte den inneren Raum eines Glasrohrs von etwa 30 Zoll Höhe vor dem Zutritt der äussern Luft, indem er es an einem Ende zuschmolz, mit Quecksilber ganz antüllte und dann in ein weiteres, mit derselben Flüssigkeit gefülltes Gefäss, umstürzte. Er sah nun, dass die Quecksilbersäule in dem senkrecht stehenden Rohr herabsank und sich bei 28 Zoll Höhe ins Gleichgewicht stellte. 28 Zoll ist aber der 14te Theil von 32 Fufs oder von der Höhe, zu welcher das Wasser in der Saugpumpe aufsteigen kann. Augenscheinlich halten also beide flüssige Säulen ein und demselben äussern Drucke das Gleichgewicht, und dieser Druck, so folgerte Torricelli, kann nur von der Luft herrühren. Diese Erklärung, welche nicht sogleich allgemeinen Beifall fand, wurde einige Jahre später durch eine Beobachtung, die man Pascal verdankt, über jeden Zweifel erhoben. Pascal sagte sich nämlich: da der Druck, den eine schwere Flüssigkeit ausübe, von der senkrechten Höhe der über der gedrückten Fläche stehenden flüssigen Säule abhängig sey, so müsse sich die Quecksilbersäule im Torricelli'schen Rohre erniedrigen, wenn es auf einen Berg getragen werde, und zwar, um den Druck der ganzen Luftschicht, über welche man sich erhob. Der Apparat wurde auf den Gipfel des Puy de Dôme (1649) in der Auvergne gebracht, und wirklich fand man dort einen um mehrere Zoll erniedrigten Quecksilberstand.

Die Lehre vom *horror vacui* wurde seitdem überall verlassen und das Toricelli'sche Rohr oder das Barometer, als Hülfsmittel zur Bestimmung des Luftdrucks in allen physikalischen Kabinetten eingeführt.

Man hat dem Barometer, theils in der Absicht, seine Empfindlichkeit zu vermehren, theils um seine Anzeigen mit grösserer Bequemlichkeit oder Sicherheit und Schärfe beobachten und messen zu können, im Laufe der Zeit sehr mannigfaltige Formen gegeben. Wir werden jedoch hier nur diejenigen Arten näher betrachten, deren Zweckmässigkeit sich durch die Erfahrung bewährt hat, und die sich daher dauernd im Gebrauche erhalten haben.

Das Barometer wird in seiner ursprünglichen Gestalt unter dem Namen Gefässbarometer noch heute angewendet. Dasselbe besteht aus einem Glasrohr von erforderlicher Höhe, welches in ein etwas weiteres Gefäss, am besten ebenfalls von Glas, eingetaucht ist. Beide sind mit Quecksilber gefüllt, denn dieses behauptet fortwährend seinen Rang als einzig brauchbare barometrische Flüssigkeit, weil es bei genügender Reinheit, äusseren verändernden Einflüssen nur wenig ausgesetzt ist, weil es zu Folge seiner

großen Dichtigkeit gestattet, dem Instrumente einen für den Gebrauch bequemen Umfang zu geben, und weil man mit andern Flüssigkeiten die Bedingung, im oberen Theile des Rohrs einen leeren Raum zu erhalten, nicht mit gleicher Vollkommenheit erreichen kann. Wollte man z. B. ein Wasser-Barometer verfertigen, so würde dazu ein Rohr von mehr als 32 Fufs Höhe genommen werden müssen, und im oberen Raume desselben würden sich zu jeder Zeit Dämpfe befinden, die eine nach Beschaffenheit der Temperatur veränderliche Spannkraft besitzen und gemäß derselben die flüssige Säule herabdrücken müssten. — Aus diesen Gründen ist man von wiederholten Versuchen, Wasser oder andere Flüssigkeiten bei dem Barometer zu verwenden, stets wieder auf das Quecksilber zurückgekommen. Zwar bildet auch dieses bei den meisten Temperaturen, wobei die Barometersäule gemessen wird, schon Dämpfe; allein die Spannkraft, welche sie ausüben, steigt zu keiner für unsere Werkzeuge messbaren Gröfse.

Das Quecksilber des Handels ist häufig nicht rein genug, um zum Füllen des Barometers unmittelbar benutzt werden zu dürfen. Seine Flüssigkeit erscheint verringert, es hängt stark an den Wänden der Gefäße, und lässt, wenn es sich endlich losreißt, insbesondere aber, wenn man es durch Papier filtrirt, etwas Schmutz zurück. Es muss in diesem Falle einem Reinigungsprocess unterworfen werden. Das einfachste Reinigungsmittel besteht darin, das flüssige Metall mit chemisch reiner, jedoch stark verdünnter Salpetersäure wiederholt zu schütteln. Um indessen auf diesem Wege alle fremdartigen Beimischungen zu entfernen, scheint es nothwendig, das Quecksilber wenigstens einige Wochen hindurch mit der Säure in Berührung zu lassen. Nachher zieht man die Auflösung ab und befreit das Quecksilber durch Auswaschen, zuletzt mit distillirtem Wasser, aufs sorgfältigste von aller anhängenden Säure.

Durch einfache Destillation oder durch Reduction aus Zinnober mittelst Eisenfeilspähnen, erhält man niemals ganz reines Quecksilber. Es enthält in diesem Falle aufgelöstes Quecksilberoxyd, ist zähe-flüssig und öfters schmutzend. Durch Schütteln mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff oder mit verdünntem Schwefelammonium und nachheriges sorgfältiges Auswaschen kann es indessen leicht und schnell von dieser Beimengung befreit und dadurch ebenfalls in genügend reinem Zustande gewonnen werden.

Das auf die eine oder andere Art behandelte Quecksilber wird getrocknet und in das ebenfalls trockne, ganz reine Barometerrohr, durch einen Trichter mit feiner Oeffnung eingefüllt.

In der Regel gelingt es übrigens auf diese Weise nicht, weder Glasrohr noch Quecksilber von aller anhängenden Luft und Feuchtigkeit zu befreien. Man pflegt daher die flüssige Säule ihrer ganzen Länge nach über Kohlenfeuer bis zum Sieden zu erhitzen, wodurch das Wasser als Dampf, theils schon wegen seiner so sehr verminderten Dichte aufsteigt, theils durch die gebildeten Quecksilberdämpfe mit Gewalt vertrieben wird. Es erfordert indessen große Geübtheit und mehrmaliges Auskochen, um hierdurch Luft und Feuchtigkeit aus dem inneren Raume des Rohrs vollständig zu vertreiben. Man wird deshalb häufig finden, dass Barometer kurze Zeit nach der Verfertigung in eine geneigte Lage gebracht, die leere Kammer nicht vollständig ausfüllen, zum Beweise, dass eine geringe Menge Luft darin enthalten ist. Indessen sollte dies auch in der ersten Zeit nicht der Fall seyn, so lässt sich doch das Emporsteigen geringer Spuren von Luft durch die Quecksilbersäule bis zu der oberen Leere auf

die Dauer kaum vermeiden. Auch schadet dies wenig, wenn der kubische Inhalt der leeren Kammer nur einiger Mafsen beträchtlich ist. Es sey z. B. die Höhe des leeren Raumes 60 Millimeter, sein Querschnitt 13 bis 14 Mill., was einem kubischen Inhalt von 8000 Kubik-Mill. entspricht. Die eingedrungene Luftmenge betrage, auf den mittleren Luftdruck von 336 P. L. reducirt, bis zu einem K.-Mill.; so kann die Spannkraft derselben bei der 8000fachen Ausdehnung doch nur  $\frac{336}{8000} = 0,042$  Linien ausmachen; und gerade um so viel wird die Barometersäule zu niedrig stehen. Man ersieht aus diesem Beispiel den Nutzen einer geräumigen leeren Kammer, um eine Unvollkommenheit des Barometers, welche auch bei den besten Instrumenten dieser Art, auf die Dauer selten ausbleibt, einigermaßen auszugleichen.

Das Auskochen der Quecksilbersäule wird in der neuesten Zeit häufig ganz unterlassen. Man wählt aber Glasröhren von wenigstens 6 P. Lin Durchmesser, welche aufs sorgfältigste gereinigt, ausgetrocknet und vor dem Einfüllen erhitzt werden. Auch das Quecksilber wird, am besten unter einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche die Oxydation desselben verhindert, bis zum Sieden erhitzt, um Luft und Feuchtigkeit zu verjagen, und dann noch warm, durch einen langen, engen Trichter, der bis zum Boden des Barometerrohrs hinabreicht, eingefüllt. Bei einiger Übung gelingt es auf diese Weise, das Barometer von Luft fast eben so gut wie durch das sorgfältigste Auskochen zu befreien.

Man hat früher geglaubt, ein Barometer sey nur dann von anhängender Luft ganz frei anzunehmen, wenn der obere Quecksilberspiegel eine ebene Fläche bilde und ringsum an den Wänden des Glases anhänge. Dulong hat aber zu zeigen gesucht, dass diese Voraussetzung nicht richtig ist, und dass das Verschwinden der Quecksilberkuppe von einem kleinen Antheil in der metallischen Flüssigkeit aufgelösten Oxyds herrührt, welches sich während des Auskochens gebildet hat. Neuere Versuche haben diese Ansicht bestätigt.

Hieraus erklärt sich nun sehr einfach, warum die nicht ausgekochten Barometer, wenn auch ganz frei von Luft, doch die gekrümmte Oberfläche niemals ganz verlieren. In der That ist die Luft ganz ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des Meniskus, und kann in trockenem Zustande weder zur Erhöhung noch zur Erniedrigung desselben beitragen. Dagegen findet man, dass die Höhe der Quecksilberkuppe sich vermindert in dem Grade als man die Feuchtigkeit fortschafft, ohne übrigens, mag man nun streng oder leicht schmelzbares Glas anwenden, jemals in eine ganz ebne Fläche überzugehen.

Die senkrechte Höhe, zu welcher sich das Quecksilber im Rohr über den Spiegel des Gefäßes erhebt, ist, wenn man nur das Princip ins Auge fasst, ganz unabhängig von der Gestalt und Stellung von Rohr und Gefäß. Diese Dinge hören jedoch auf gleichgültig zu seyn, wenn es sich darum handelt, die senkrechte Erhebung genau zu messen.

Um diesen Zweck bequem und mit Sicherheit erreichen zu können, ist es erstlich klar, dass die Quecksilbersäule eine genaue vertikale Stellung erhalten muss. Das Rohr muss daher seiner ganzen Länge nach geradlinigt, möglichst cylindrisch und in der Mitte des cylindrischen Gefäßes befestigt seyn.

Das fertige Barometer darf während des Gebrauchs nicht stehen, sondern muss hängen, am besten so, wie man die Fortin'schen Gefäß-

barometer aufhängt, nämlich an zwei sich rechtwinklich durchkreuzenden Achsen, wodurch das Rohr durch das eigene Gewicht des Werkzeugs genöthigt ist, sich in senkrechter Lage zu erhalten.

Neben der Quecksilbersäule ist ihrer ganzen Länge nach ein Maßstab angebracht, vermittelt dessen die Höhe des Quecksilberstandes, gewöhnlich nach dem Pariser Zoll und Unterabtheilungen desselben, bestimmt werden kann. Zuweilen findet man diese Theilung auf dem Glasrohr selbst aufgetragen; diese übrigens ganz bequeme Anordnung erfordert jedoch ein vollkommen gerades cylindrisches Rohr. Häufiger umgiebt man dasselbe mit einer Hülse von Messing, die zugleich als Schutz für das Glas dient, und worauf sich die Theilung befindet.

Die Hülse ist dem grösseren Theile der Länge nach mit Leder gefüttert, zwischen welches das Glasrohr mit mässiger Reibung einpasst, und am oberen Ende, da wo die Schwankungen der Quecksilbersäule stattfinden, an zwei gegenüberstehenden Seiten 2 bis 2,5 Linien breit und 12 bis 13 Zoll hoch ausgeschnitten. Durch diesen Spalt, den man zwischen Fenster und Auge richtet, lässt sich der Stand des Quecksilbers bequem beobachten.

Unten endigt die Hülse in eine damit zusammenhängende Kappe von demselben Metall, *ab* (Fig. 3), die nach der Weite des Gefässes gebildet ist, und in welche das letztere vermittelt eines daran befestigten Ringes eingeschraubt wird.

Diese Kappe ist, um die Berührung des Quecksilbers mit dem Messing zu verhindern, mit Holz und Leder gefüttert, an welches letztere der abgeschliffene Rand des Glasgefässes mittelst der Schraube festgedrückt wird. Hierdurch ist das Quecksilber vor Staub und anderen Unreinigkeiten geschützt. Der äusseren Luft wird der Zutritt nur durch eine einzige Oeffnung gestattet, die, wenn das Instrument nicht gebraucht wird, verschlossen werden kann.

Der Ausgangspunkt oder der Nullpunkt der Messung ist der Quecksilberspiegel im Gefässe. Um nun diesen Punkt in genaue Beziehung zu der Theilung bringen zu können, ist der untere Rand *ab* der Messingkappe vollkommen eben, und so abgedreht, dass wenn die Kappe auf eine horizontale Fläche gesetzt wird, die daran befestigte Hülse vertikal steht.

Bei dieser Anordnung ist es begreiflich, dass, während das Barometer an seinem Gestelle hängt, der untere Rand der Kappe eine horizontale Ebene bilden muss. Man giebt nun dem Auge eine solche Stellung, dass der hintere Theil des kreisförmigen Randes von dem vorderen eben verdeckt wird, und gießt durch die Oeffnung *o* Quecksilber zu, so lange bis die Ebene des Quecksilberspiegels mit der geraden Linie *ab* zusammentfällt, oder bis zwischen beiden nur noch eine verschwindende Lichtlinie bleibt.

Durch dieses Verfahren, welches Horner angegeben hat \*), erhält man eine homogene Skale, deren wahrer Anfangspunkt sich stets mit vollkommener Sicherheit bestimmen lässt und deren Richtigkeit ohne grosse Mühe einer Controle unterworfen werden kann.

Das zu einer gewissen Zeit regulirte Niveau bleibt aber, wie man leicht einsieht, nicht immer dasselbe; denn mit den Aenderungen des Barometerstandes muss sich das Gefäss bald mehr anfüllen, bald muss sich sein Inhalt vermindern; das Niveau desselben muss folglich bald steigen, bald sinken; je nachdem die Quecksilbersäule gesunken oder gestiegen ist.

\*) Gehl. Wörterb. neue Ausg. Bd. I, S. 784.

Der hierdurch entstehende Fehler ist jedoch leicht in Rechnung zu nehmen, wenn man die Durchmesser von Gefäß und Rohr, sowie denjenigen Barometerstand kennt, bei welchem die Ebene des Quecksilbers mit dem Nullpunkte des Maasses übereinstimmt.

Gesetzt jener Barometerstand, auf die Temperatur von  $0^{\circ}$  reducirt, war  $b$ . Die beiden Durchmesser seyen  $D$  und  $d$ , so verhalten sich die Querschnittsflächen beider Cylinder wie  $D^2 : d^2$ , und der wirkliche Inhalt der Quecksilberfläche im Gefäße zu derjenigen im Rohr wie  $D^2 - d^2 : d^2$ .

Jede Höhenveränderung  $h$  der Quecksilbersäule muss folglich eine entgegengesetzte Veränderung  $h \frac{d^2}{D^2 - d^2}$  im Niveau des Gefäßes nach sich ziehen. Diese GröÙe wird dem zuletzt beobachteten und auf  $0^{\circ}$  reducirten Barometerstande  $B$  zugefügt, wenn die Höhendifferenz  $h = B - b$  positiv ist, oder man zieht sie ab, wenn sie negativ ist. Es sey z. B. das Verhältniss der Durchmesser wie  $1 : 6$ ; und die Quecksilbersäule gegen ihre normale Höhe um 7 Linien gesunken, so muss von dem beobachteten Barometerstande  $\frac{7}{32} = 0,2$  Linien abgezogen werden.

Zur Vermeidung dieser übrigens einfachen Rechnung hat man vorgeschlagen, sehr weite GefäÙe, von einem wenigstens 10fachen Durchmesser des Rohrs zu wählen. Dieses Auskunftsmittel ist aber wenig zweckmäÙig, weil es das Barometer vertheuert und schwerfällig macht, und weil gleichwohl die Rechnung häufig nicht umgangen werden kann, ohne der Genauigkeit zu schaden.

Besser ist es, dem BarometergefäÙe einen beweglichen Boden zu geben, und durch Verrücken desselben das richtige Niveau vor jeder Beobachtung zu reguliren. Verschiedene Barometer dieser Art sind in Gebrauch gekommen und beschrieben worden. Wir begnügen uns, die von Fortin, bei den von ihm benannten Barometern gewählte Einrichtung hier näher zu betrachten. Sie ist ziemlich einfach und hat sich seit vieljährigem Gebrauche als ihrem Zwecke ganz entsprechend in Achtung erhalten.

Ein Glasylinder von 15 Linien Weite und 12 Linien Höhe (*Fig. 4, c*) dessen oberer und unterer Rand gut abgeschliffen ist, wird an dem Deckel des Gefäßes angedrückt. Der untere Rand sitzt auf einem ausgehöhlten Cylinder von Buchsbaumholz, vermittelt eines dazwischen gelegten Lederings luftdicht auf. Der Holzylinder ist unten durch einen Beutel von Handschuhleder  $l$  abgeschlossen, welcher den äußeren Umfang des Holzes umfasst und daran festgeleimt und gebunden ist. Beutel, Holz- und Glasylinder sind zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmt, und bilden zusammen das eigentliche Gefäß. Der Cylinder von Buchsbaum ist in eine denselben umschließende Hülse von Messing eingekittet, deren oberer hervorstehender Rand dazu dient, eine Verrückung des Glascyinders unmöglich zu machen. Diese Hülse wird in einen hohlen Metallcylinder  $h$  eingeschraubt, und durch Hülfe einer durch den Boden des letzteren eindringenden Schraube, die oben mit einem abgerundeten Knopfe versehen ist, lässt sich das Leder und folglich auch der Quecksilberspiegel auf- und niederbewegen. Auf diese Weise hat man einen beweglichen Boden erhalten, der ungeachtet seiner Geschmeidigkeit und Dünne bei dem vorhandenen Drucke kein Quecksilber durchlässt, und wie man aus Erfahrung weiß, sich viele Jahre lang brauchbar und genügend dicht erhält. Die



verschiedenen Theile des Gefäßes werden durch die drei auferhalb angebrachten Metallstäbe zusammengehalten und mit dem Deckel verbunden.

Gefäße mit beweglichem Boden werden insbesondere bei Höhenmessbarometern angewendet. Soll ein solches Instrument transportirt werden, so neigt man das Rohr so, dass es sich ganz mit Quecksilber anfüllt und schraubt dann die Bodenschraube aufwärts, bis das Leder an der Mündung des Rohrs, welches eigends zu dem Ende ziemlich tief hinunterreicht, konisch zuläuft und einen eben abgeschliffenen Rand erhalten hat, fest anliegt und dadurch jede Bewegung des Quecksilbers hemmt. Die Elasticität des Leders, und eine mäfsige im Schraubenknopfe angebrachte Vertiefung gestatten den in Folge des Einflusses der Temperatur eintretenden Volumsänderungen des Quecksilbers einen genügenden Spielraum.

Die Quecksilbermenge im Gefäß wird gewöhnlich so regulirt, dass, in dem Augenblicke, da das Leder die Oeffnung des Rohrs schließt, das Gefäß ganz angefüllt ist. Nachtheiligen Erschütterungen während des Transportes, lässt sich hierdurch am sichersten begegnen.

Um das Quecksilber einbringen zu können, befindet sich im Deckel eine kleine Oeffnung, von nicht vielmehr als einer Linie Durchmesser. Dieselbe bleibt in der Regel durch einen Stöpsel von Holz oder Elfenbein geschlossen, der eingeschraubt ist, aber nicht so hermetisch schließt, um der Luft den Eintritt zu versperren, wiewohl dicht genug, um dem Quecksilber keinen Ausweg zu gestatten.

Weil das Barometer Fortin hauptsächlich als Reisebarometer dienen soll, und man nicht an jedem Beobachtungsorte einen bequemen Aufhängepunkt findet, so pflegt man demselben ein Gestelle mit drei beweglichen Füßen beizugeben (*Fig. 5*). Diese sind zur Sicherung der Stellung unten mit Metallspitzen versehen, und werden auferdem durch drei Drähte zusammengehalten. Zwischen denselben hängt das Barometer auf einer in der Mitte seiner Länge angebrachten Axe. Eine ganz ähnliche Axe befindet sich am oberen Ende des Rohrs.

Die Gestellfüße sind nach innen ausgehöhlt, so dass sie das an seiner oberen Axe hängende Barometer beim Zusammenlegen ganz umschließen, und nunmehr das Ansehen eines Stabs von  $1\frac{1}{2}$  Zoll Dicke gewinnen. Soll derselbe transportirt werden, so wird oben eine Art Kappe von Messing aufgeschraubt, unten ein Ring übergeschoben, damit die Füße nicht auseinander gehen können, und das Ganze in ein Futteral von Leder gesteckt.

Als eine Eigenthümlichkeit des Fortin'schen Barometers, muss noch die Art erwähnt werden, den Nullpunkt seiner Skale zu fixiren. An der inneren Wand des Gefäßdeckels ist nämlich ein nach unten zugespitzter Stift von Elfenbein *n* (*Fig. 4*) befestigt, dessen unterste haarfeine Spitze genau mit dem Nullpunkte der Theilung übereinstimmt. Soll nun eine Beobachtung gemacht werden, so richtet man mit Hülfe der Schraube das untere Niveau, bis dass die Quecksilberfläche mit der Spitze in Berührung kommt.

Ungeachtet diese Einrichtung viel gebraucht wird, so steht sie doch der früher beschriebenen an Zweckmäfsigkeit nach; weil das Maafs nicht ganz homogen ist, weil das Elfenbein von den Einflüssen der Witterung nicht ganz unabhängig ist und weil, sobald der Quecksilberspiegel seinen Glanz verliert, was in der Regel in kurzer Zeit geschieht, das genaue Einstellen erschwert wird.

Um den Stand des oberen Quecksilberspiegels genau bestimmen zu

können, trägt die das Barometerrohr umgebende Messinghülse ein cylindrisches Stück, *m* (*Fig. 5*), das mit einiger Reibung leicht auf und nieder bewegt werden kann. Es ist, wie die Hülse selbst, und an derselben Stelle mit zwei gegenüberstehenden, jedoch nur in seiner unteren Hälfte eingeschnittenen Spalten versehen, durch die sich die Quecksilbersäule leicht beobachten lässt. Die oberen Ränder dieser beiden gegenüberstehenden Spalten, welche genau in derselben horizontalen Ebene liegen, werden nun so gerückt, dass die Ebene, welche sie erzeugen, die Gipfel der Quecksilberkuppe berührt. Die genauere Einstellung geschieht hierbei vermittelt einer Mikrometerschraube, welche einen Theil des cylindrischen Stücks ausmacht. Der vordere Spalt ist weit genug ausgeschnitten, um die Theilung der Skale nicht zu bedecken, und trägt an dem neben dieser hinlaufenden Rande einen Nonius, der je nach seiner Einrichtung, Zehntel oder Hunderttel der Theilung abzulesen, möglich macht.

Die eben beschriebene Vorrichtung befindet sich an jedem Fortin'schen Gefäßbarometer, ist jedoch demselben nicht eigenthümlich.

Das auf der Barometerskale aufgetragene Längenmaafs ist meistens die altfranzösische Linie, und muss, wie sich eigentlich von selbst versteht, von einem durchaus zuverlässigen Normalmaafsstab abgenommen seyn. Oft wird auch das Metermaafs oder auch beide neben einander angewendet. Ein anderes als diese Maafse zu wählen, ist nicht zu empfehlen, theils weil man gewöhnlich nicht eine gleich sichere Garantie für die Richtigkeit desselben haben wird; theils weil fast alle wissenschaftlichen Bestimmungen, bei welchen die Kenntniss des Barometerstandes von Interesse ist, sich auf das französische Maafs beziehen.

Ein Gefäßbarometer, mit Rücksicht auf die hier mitgetheilten Vorschriften ausgeführt, ist nicht nur ein sehr empfindlicher Anzeiger jeder Veränderung des Luftdrucks, sondern gestattet auch, denselben mit großer Schärfe zu messen. Es eignet sich deshalb vorzugsweise, um die täglichen Schwankungen des Luftdrucks an demselben Orte zu vergleichen. Auch lässt es sich mit derselben Sicherheit als Normalbarometer gebrauchen; d. h. als ein Werkzeug, das niemals seinen Ort verändert und dessen wichtigste Bestimmung ist: die Richtigkeit des Standes anderer Barometer zu controliren. Das Rohr muss jedoch für diesen Zweck einen inneren Durchmesser von wenigstens 6 P. L. erhalten.

Zum Gebrauche als Mittel zum Höhenmessen ist das Gefäßbarometer, wegen seines beträchtlichen Gewichts, etwas unbequem. Ein Barometer Fortin, so wie sie von Schiek in Berlin sehr geschmackvoll verfertigt werden, wiegt über  $5\frac{1}{2}$  Pfund.

Als Abart des Gefäßbarometers lässt sich das gemeine Barometer, auch Kugelbarometer, Flaschenbarometer und Wetterglas genannt, betrachten. Dieses Werkzeug, welches in neuer Zeit beinahe den Rang eines nothwendigen Hausgeräthes behauptet, unterscheidet sich von dem Gefäßbarometer nur dadurch, dass Rohr und Kapsel bei demselben ein einziges Stück ausmachen, und dass die letztere wegen ihrer geringen Weite und unregelmäßigen Gestalt ein genaues Messen der Quecksilbersäule nicht leicht mehr zulässt. Dies ist aber auch gar nicht die Bestimmung des Wetterglases; es dient vielmehr, wie schon sein Name zu erkennen giebt, den Beobachter in den Stand zu setzen, aus einer annähernden Kenntniss der eintretenden Schwankungen des Luftdrucks, mehr oder weniger sichere Folgerungen auf die bevorstehenden Witterungsverhältnisse zu ziehen. Ein eigentlicher

Maafsstab ist daher an dem Kugelbarometer in der Regel gar nicht angebracht, und nur an dem oberen Theile des Brettes, worauf das ganze Instrument befestigt ist, befindet sich ein getheilter Papierstreifen aufgeklebt, der jedoch, wenn auch seine Stellung vermittelt eines Normalbarometers berichtigt seyn sollte, keinen andern Zweck haben kann, als den, die Gröfse der vorkommenden Schwankungen mit gröfserer Bequemlichkeit zu schätzen.

Zu diesem Zwecke als Apparat zu oberflächlichen meteorologischen Beobachtungen, genügt die gewöhnliche Einrichtung des Wetterglases vollkommen. Nur das wäre vielleicht noch zu bemerken, dass Barometersäulen von weniger als einer Linie Durchmesser, den oft rasch vorübergehenden Aenderungen des Luftdrucks nicht gehörig folgen, und dass daher weitere Röhren bei verhältnissmäfsig weiteren Kapseln, den etwas höheren Preis durch eine gröfsere Empfindlichkeit in ihren Anzeigen ersetzen.

Da die Form des offenen Theiles eines Barometers zu dem eigentlichen Princip desselben in keiner Beziehung steht, so musste man bald auf die Idee kommen, das Gefäfs dadurch zu ersetzen, dass man das Barometerrohr unten heberförmig umbog, es übrigens wie gewöhnlich mit Quecksilber füllte (Fig. 6). In der That musste in dem so veränderten Instrumente, die Höhendifferenz des oberen und unteren Quecksilberspiegels, die Gröfse des Luftdrucks eben so bestimmt anzeigen, als dies durch das Gefäfsbarometer geschieht. Nur zeigte sich jede einzelne Schwankung jetzt dem Auge weniger auffallend, indem eine Senkung des oberen Spiegels ein gleichmäfsiges Steigen des unteren und umgekehrt, zur Folge haben musste, also der Effect der eintretenden Veränderungen sich auf beide Endpunkte vertheilte.

Wenn hierdurch das Barometer an Brauchbarkeit zu den gewöhnlichen meteorologischen Beobachtungen verlor, so gewann es andererseits an Werth als Höhenmessinstrument, weil Umfang und Gewicht, unbeschadet seiner Güte, jetzt beträchtlich vermindert werden durfte. Das Heberbarometer hat daher vorzugsweise den Namen Reisebarometer erhalten.

Es versteht sich von selbst, dass jede Messung der Barometersäule zugleich oben und unten vorgenommen werden muss. Zu diesem Behufe geht ein Messingstreifen \*) von wenigstens 3 Linien Breite und 1 Linie Dicke, auf dem die Theilung aufgetragen ist, der ganzen Länge des Rohrs herab. Er ist mit dem Rohr auf demselben Brette, aber nur an einem einzigen Punkte, etwa in der Mitte seiner Länge befestigt. Dieser Punkt kann zugleich der Anfangspunkt der Theilung seyn, welche alsdann von hier aus aufwärts und abwärts zählt. An diesem unverrückbaren Maafsstabe befindet sich unten wie oben ein beweglicher Zeiger mit Nonius, der zur genaueren Einstellung dient. Damit aber nicht der untere Zeiger rechts, der obere links von dem Maafse absteht, wie es bei einem gewöhnlichen heberförmig gebogenen Rohre der Fall seyn würde, und wodurch, wenn beide Zeiger nicht genau parallel gerichtet sind (eine Bedingung unter diesen Umständen schwer zu erreichen und noch schwieriger zu

\*) Man findet zuweilen die Theilung auf dem Heberrohr selbst angebracht. Dieses Verfahren ist jedoch unsicher; denn da die Theilstriche aufgetragen werden, während das Rohr liegt und leer ist, so kann es, vermöge seiner Elasticität und dem Gewichte des Quecksilbers, später in der stehenden Lage leicht eine von der aufgetragenen verschiedene Länge erhalten.

controliren), nothwendig ein constanter Fehler in der Messung herbeigeführt werden müsste, ist es nothwendig, dem Rohr eine Gestalt zu geben, wie sie *Fig. 7* zeigt. Dieselbe ist zuerst von *Gay-Lussac* eingeführt worden. Der untere und obere Quecksilberspiegel stehen, wie man sieht, bei diesem Barometer senkrecht unter einander. Hieraus erwächst der Vortheil, dass die Skale beiden Flächen der Quecksilbersäule möglichst nahe gebracht werden kann, und dass die beweglichen Zeiger nach derselben Seite hin von dem Maafsstabe abstehen, wodurch ein genaues Richten derselben, so wie eine Prüfung ihrer richtigen Stellung ungemein erleichtert wird.

Man findet noch häufig Heberbarometer, bei welchen das Rohr auf dem Maafsstab selbst befestigt ist. Hierdurch kann allerdings der Zeiger ganz vermieden und auch an Raum bedeutend gespart werden. Das Erfassen der wahren Höhe der Quecksilberfläche wird jedoch bei dieser Anordnung nicht im geringsten mehr gesichert, als mit Hülfe des auf die gewöhnliche Art eingerichteten Zeigers, der sich einem kleinen Theile der Krümmung des Glasrohrs anschliesst.

Es ist nämlich einleuchtend, dass, wohin man auch den Zeiger gerückt haben mag, es eine Stellung des Auges giebt, in welcher Quecksilberfläche und Zeiger (oder an dessen Stelle irgend ein Theilstrich des Maafsstabs) mit der Axe des Auges in dieselbe gerade Linie fallen. Welche von diesen verschiedenen Lagen des Zeigers nun der wahren Quecksilberhöhe entspricht, wird um so schwieriger zu ermessen seyn, je mehr es dem Beobachter an Uebung gebricht, je näher er das Auge halten muss und je weiter der Zeiger von der Quecksilberkuppe absteht.

Man hat mancherlei Mittel eronnen, um dieser Fehlerquelle zu entgehen. Eins der zweckmässigsten besteht darin, dass man in dem Brette, worauf das Barometer festliegt, an jedem der beiden Beobachtungsorte einen länglichten Spalt fast von der Breite des Rohrs einschneidet, so dass man durch denselben, wenn die Quecksilbersäule zwischen Auge und Licht hängt, die Schwankungen bequem beobachten kann. Oben und unten ist das Rohr von einem 5 bis 6 Linien hohen Messingcylinder umgeben, der mit dem Metallstreifen, welcher den Nonius trägt, zusammenhängt und mit diesem leicht auf und nieder bewegt werden kann. Der untere Rand der cylindrischen Hülse ist eben geschliffen und so gerichtet, dass die Verlängerung seiner Ebene in den Nullpunkt des Nonius fällt und die Skale rechtwinklig durchschneidet. In dem Metallstreifen selbst, welcher die Skale bildet, befindet sich ein Einschnitt, worin die Platte des Nonius sitzt und nur in vertikaler Richtung auf und nieder bewegt werden kann. Die feinere Einstellung geschieht mittelst eines Mikrometers.

Man richtet nun dieses bewegliche Stück ganz so wie die ähnliche Vorrichtung bei dem Gefäfsbarometer, bis die Ebene des unteren Randes der Hülse den Gipfel der Quecksilberkuppe berührt. Man begreift, dass eine falsche Stellung des Auges unter diesen Umständen unmöglich ist. Die cylindrische Hülse muss eine Höhe von 5 bis 6 Lin., theils um der Festigkeit willen, theils darum erhalten, damit sie den Quecksilberspiegel beschattet; denn hierdurch wird die richtige Einstellung sehr erleichtert.

Ein anderes Verfahren, um jeder Täuschung, veranlasst durch eine unrichtige Stellung des Auges, vorzubeugen, ist vor mehreren Jahren von *Wilh. Weber* in Anwendung gebracht, und in *Pogg. Ann. Bd. 40 S. 28* beschrieben worden. »Man wählt einen Streifen von dickem Spiegelglase zur Barometerskale, und foliirt diesen auf der einen Seite seiner ganzen Länge

und halben Breite nach, so, dass er in zwei lange schmale Streifen zerfällt, von denen der eine einen Spiegel bildet, der andere durchsichtig ist. Auf der andern Seite, der Gränze des Spiegels und des durchsichtigen Glases gegenüber, wird mit dem Diamanten auf der Glasoberfläche die Skale aufgetragen, so, dass alle Theilstriche zur Hälfte auf der durchsichtigen, zur Hälfte auf der undurchsichtigen Seite liegen. Diese Skale wird, die getheilte Glasfläche nach vorn, vor dem Barometerrohr befestigt, und man stellt das Auge so davor, dass, während man durch den durchsichtigen Streifen die Quecksilberkuppe des Barometers erblickt, dicht daneben im Spiegel das Bild des Auges erscheint. Hängt nun die Skale genau vertikal und sind beide Flächen des Glasstreifens parallel geschliffen, so wird das Auge die richtige Stellung haben, sobald seine Axe sich in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe befindet; denn in diesem Falle muss die letztere mit dem Augenpunkte und dessen Bild in derselben Horizontalebene liegen. Im Allgemeinen wird man alsdann die Quecksilberkuppe zwischen zwei Theilstrichen der Skale erblicken, und es kommt nur darauf an, diesen Bruchtheil zu bestimmen.

Bei einiger Uebung bringt man es bald dahin, ein Zehntel einer halben Linie ziemlich genau abzuschätzen, mithin in der Längenmessung keinen Fehler zu begehen, der die Gränze von ein Zehntel Linie überschreitet, und dieser Grad der Genauigkeit ist in den meisten Fällen vollkommen genügend. Er wird, wie man sieht, bei dem Weber'schen Barometer erreicht, ohne Beihülfe des Nonius, ohne dass Skale oder Rohr berührt oder etwas daran verrückt wird, durch die bloße Ansicht des Instruments. Die Construction desselben wird hierdurch bedeutend vereinfacht, und der Preis, unbeschadet seiner Güte, verringert. In der That lässt sich diesem Instrumente, abgesehen von einer größeren Zerbrechlichkeit, mit Grund kein anderer Vorwurf machen.

Bei denjenigen Barometern, die mit Mikroskopen versehen sind, ist ebenfalls die richtige Stellung des Auges gesichert, und insofern ein haarscharfes Abmessen der Quecksilbersäule die Zuverlässigkeit der aus barometrischen Messungen gezogenen Resultate zu erhöhen vermag, geschieht es ohne Zweifel durch die Anwendung der Mikroskope. Zu den vollkommensten Barometern dieser Art, gehören die von Schiek in Berlin verfertigten \*). Sie sind mit einer sehr weiten Röhre versehen, deren Durchmesser nie unter 6 P. L. beträgt, damit das Quecksilber die nöthige Beweglichkeit besitzt. Diese Röhre ist so gebogen, dass beide Quecksilberkuppen senkrecht unter einander stehen. Der Messapparat besteht aus einem starken Messinglineale von der Länge der ganzen Quecksilbersäule. Dasselbe ist verschiebbar, trägt unten ein festes, oben ein mit dem Nonius verschiebbares Mikroskop mit Fadenkreuz und ist leicht von dem Instrument zu trennen, um auf einem eigends dazu verfertigten Etalon geprüft zu werden. Dieser Etalon, von Messing, und wie die Stäbe für 13° R. ajustirt, enthält auf zwei eingelassenen Silberplatten zwei Striche in dem Abstände von 28 Zoll; mit diesen bringt man die Fadenkreuze der beiden Mikroskope in Coincidenz, indem man zuerst, das mit dem Nonius verbundene auf 28 Zoll stellt, und dann an dem festen Mikroskope mit einer dazu angebrachten Stellschraube nachhilft. Nonius und Skale, die beide auf Silber getheilt sind, liegen in einer Ebne und geben Hundertel der Par. Linie; beiden wird die feine Bewegung durch Mikrometerschrauben

\*) Pogg. Ann. Bd. 26, S. 451 Anmerk.

ertheilt. Endlich ist das Instrument so aufgestellt, dass man die Skale genau vertikal stellen und in dieser Stellung unverrückbar erhalten kann. Von einer an der Mauer durch tief eingelassene und eingegypste Schrauben wohl befestigten dicken Bohle, gehen horizontal zwei starke eiserne Arme ab, von denen der untere eine konische Pfanne von Glockengut und der obere einen Ring trägt. In der Pfanne ruht das ganze Instrument mittelst eines eisernen konischen Zapfens; oben wird es mittelst des Ringes durch einen, mit einem Scharniere versehenen Stift gehalten. Durch Stellschrauben kann der Stift so lange verschoben werden, bis die Prüfung mit dem Senkblei zeigt, dass die Skale vertikal stehe. Die Einrichtung des Stativs erlaubt nicht nur das Instrument, unbeschadet seiner senkrechten Stellung, nach allen Seiten zu drehen, sondern auch es aus der Pfanne zu heben und bis zu einem gewissen Grade zu neigen.

Heberbarometer, welche mit dieser Sorgfalt ausgeführt sind, stehen bei gleicher Weite der Röhren, den besten Gefäß-Normalbarometern in keinem wesentlichen Punkte nach, sind aber eben so wenig wie diese transportabel.

Das Einfüllen des Quecksilbers lässt sich bei einem heberförmig gebogenen Rohr nicht ganz so leicht wie bei einem geraden Rohr bewerkstelligen. Um den Austritt der Luft zu befördern, empfiehlt Gay-Lussac, einen feinen Eisendraht durch die ganze Länge des Rohrs zu schieben. Da nämlich das Eisen von dem Quecksilber nicht benetzt wird, so bildet sich zwischen der Oberfläche des Drahts und der eindringenden Flüssigkeit eine Art Kanal, wodurch die Luft entweichen kann.

Indessen bei aller Umsicht, die man anwenden mag, enthalten die Heberbarometer in der Regel doch etwas Luft. Um den etwa hieraus entspringenden Fehler theils zu vermeiden, theils denselben in Rechnung nehmen zu können, empfiehlt Kupffer \*) beide Schenkel des Barometers zu trennen und in eine mit Quecksilber ganz angefüllte Kapsel von Guss-eisen einzulassen. Der Boden dieser Kapsel ist beweglich und gestattet daher das Quecksilber in beiden Röhren beliebig in die Höhe zu treiben, wodurch der Einfluss der eingeschlossenen Luft deutlich werden muss.

Derselbe Zweck kann übrigens auch ohne einen solchen Aufwand von Hilfsmitteln dadurch erreicht werden, dass man in dem offenen Schenkel etwas reines Quecksilber zusetzt oder nach Befinden herausnimmt. Gesetzt, die kürzere Säule ist dadurch um  $n$  Linien erhöht worden, so muss die längere Säule um eben so viel höher gestiegen seyn; wo nicht, so ersieht man hieraus die Wirkung der in der leeren Kammer enthaltene Luft, die nunmehr auf folgende Art in Rechnung genommen werden kann: Der kubische Inhalt der Kammer entspreche dem eines Cylinders von der Weite des Rohrs und von  $V$  Linien Höhe; die unbekannte Elasticität der eingeschlossenen Luft sey  $x$ ; bei dem Zusatze des Quecksilbers habe sich die Säule statt um  $n$  Linien, nur um  $m$  Linien gehoben, oder es habe eine Depression der Säule von  $n - m = e$  Linien stattgefunden; der verminderte Raum der leeren Kammer  $V - m$  besitzt, mithin die vergrößerte Elasticität  $x + e$  und es ist:

$$V : (V - m) = (x + e) : x$$

Eben so findet man durch einen neuen veränderten Versuch:

$$V : (V - m') = (x + e') : x$$

\*) Pogg Ann. Bd. 26, S. 446.

Aus diesen Gleichungen ergibt sich

$$x = \frac{(V - m) e}{m}$$

und für den Fall, dass  $V$  durch directe Messung nicht genau genug bestimmt werden kann:

$$V = \frac{(e - e') m m'}{e m' - e' m}$$

Der Werth  $x$  würde jedem beobachteten Barometerstande zuzufügen seyn, wenn  $V$  eine unveränderliche Gröfse vorstellte. Aber  $V$  bezieht sich auf eine bestimmte Höhe der Quecksilbersäule. Ist nun diese bedeutenden Schwankungen unterworfen, so kann auch  $x$  eine bemerkbare Veränderung erliden; deren Gröfse dann nach der Formel:

$$x \pm e = \frac{V x}{V \mp m}$$

leicht ermessen werden kann.

Man hat das Eindringen der Luft in das Barometer auf mancherlei Weise zu verhindern gesucht. Eins der sichersten Mittel ist sorgfältiges Auskochen, wodurch das Quecksilber zähe-flüssiger wird und am Glase fester anhängt. Im physikalischen Cabinet zu Gießen befindet sich ein Heberbarometer von 3 Lin. Durchmesser, welches G. G. Schmidt schon vor mehr als 30 Jahren verfertigen liefs, und das bis zum Augenblicke noch nicht eine Spur Luft enthält. Der obere Quecksilberspiegel bildet eine vollkommne Ebne, zum Beweise des häufig wiederholten Auskochens und der starken Adhäsion des Quecksilbers. — Gleichwohl ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen, weil, wie schon bemerkt wurde, durch zu starkes Auskochen das Quecksilber mit Oxyd verunreinigt wird, und weil die zu starke Anziehung des Glases die Beweglichkeit der flüssigen Säule beeinträchtigt, das Ablesen erschwert und die wahre Höhe derselben in Folge eines capillaren Einflusses leicht zweifelhaft macht.

Da wie bekannt, eine reine Platinfläche vom Quecksilber benetzt wird, so ist der Vorschlag gemacht worden, da wo beide Schenkel in einander übergehen, ein kurzes Platinrohr einzuschalten, welches, indem es sich benetzt, der zutretenden Luft den Weg zwischen Röhrenwand und Quecksilber versperrt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass durch diese Vorkehrung der gehoffte Zweck wenigstens für einige Zeit erreicht wird.

Gay-Lussac gelang es, die Luft aus den nach ihm genannten Barometern, dadurch auf ziemlich lange Zeit abzuhalten, dass er die Verbindung zwischen beiden Schenkeln durch ein Rohr von kaum mehr als haarröhrchen Dicke bewerkstelligte (s. Fig. 8). Bei diesen Barometern wird auch der kurze Schenkel zugeschmolzen und dann bei 0 eine haarfeine Oeffnung angebracht, welche wohl die Luft eindringen, aber kein Quecksilber herauslässt. Die Theilung ist auf dem Glase aufgetragen, und so oft eine Beobachtung geschehen soll, fasst man das Rohr am oberen Theile zwischen zwei Finger, oder man hängt es auf, um demselben eine genügend vertikale Stellung zu geben. Das Messen geschieht ohne Nonius; bedeutende Fehler können dabei nicht begangen werden, weil Quecksilbersäule und Skale so dicht neben einanderstehen. Die einfache Construction und die Leichtigkeit dieses Instruments, machen es zum Gebrauche auf Reisen ganz vorzüglich tauglich. Soll es transportirt werden, so neigt man es langsam, bis das obere Ende ganz angefüllt ist; kehrt man es nun

um, so bleibt der lange Schenkel bis zu der sehr verengten Stelle bei *c*, *Fig. 9* gefüllt, und ein kleiner Rest wird in dem verschlossenen Ende des kurzen Schenkels zurückgehalten.

Bunten, ein geschickter Pariser Glasbläser hat mit dem Gay-Lussac'schen Barometer eine Vorrichtung verbunden, wodurch das Eindringen von Luft in den langen Schenkel unmöglich wird. Der obere weitere Theil desselben wird nämlich nach unten zu einer feinen offenen Spitze ausgezogen, und in einem kurzen, etwas weiteren Rohr, so wie es *Fig. 10, a* zeigt, eingelöthet. Mit dem letzteren hängt das, beide Schenkel verbindende Haarröhrchen zusammen. Es ist klar, dass kleine Luftblasen, welche einen Weg durch das enge Rohr gefunden haben sollten, bei *a* zwischen beiden Glaswänden zurückgehalten werden müssen.

Um die Höhenmessbarometer vor dem Zerbrechen zu schützen, ist es durchaus nöthig, die Quecksilbersäule während des Transports festzustellen. Bei dem vorher beschriebenen Instrumente wird diese Bedingung so ziemlich, jedoch nicht vollständig erfüllt. Weit sicherer ist es, das Quecksilber mittelst eines elastischen Stöpsels abzuschließen. Zu dem Ende befestigt man an einem dünnen Fischbeinstab einen Stöpsel von Kork, oder besser von Gummi-elasticum und umwickelt denselben mit Seide, so dass er nach unten eine etwas konische Gestalt erhält und in dem offenen Rohr mit mäfsiger Reibung eingeht. Ein zweiter ähnlicher Stöpsel wird, in einigen Linien Abstand über dem ersten angebracht. Soll nun das Barometer zum Transport eingerichtet werden, so neigt man es, um den langen Schenkel auszufüllen. Hierdurch senkt sich das flüssige Metall im offenen Rohr, bis zu der Stelle *c*, *Fig. 10*, wo die Biegung beginnt und wo man das Rohr etwas konisch verengert hat. In diese Verengung wird der Stöpsel fest eingedrückt und sodann der Fischbeinstab ausserhalb des Rohrs durch eine passende Vorrichtung unbeweglich gemacht. — Der Stöpsel hat zugleich den Nutzen, dass er Quecksilber und Glaswände rein erhält. Auch ist er nachgiebig, um bei etwaiger Vermehrung des Quecksilbervolums durch Erhöhung der Temperatur etwas ausweichen zu können.

Man findet noch oft, dass Reisebarometer, um sie leichter zu machen und ihren Umfang zu verringern, mit sehr engen Röhren versehen werden. Weil jedoch hierdurch die Beweglichkeit der Quecksilbersäule leidet, ist es nicht rathsam, Röhren von weniger als zwei Linien Durchmesser zu wählen. Selbst bei Barometern von dieser Weite wird es noch erforderlichlich, vor jeder Beobachtung durch gelindes Anschlagen oder mäfsiges Neigen die Säule in Bewegung zu setzen.

Ueberdies müssen alle Barometer dieser Art, um sich auf ihre Anzeigen verlassen zu können, von Zeit zu Zeit mit einem Normalbarometer verglichen werden.

Durch directe, wenn auch mit der grössten Genauigkeit angestellte Messung der Quecksilberhöhe erhält man in der Regel keinen vergleichbaren Ausdruck für das Gewicht der Luftsäule; weil Skale und Quecksilber dem verändernden Einflusse der Temperatur unterworfen sind, und weil ausserdem die Capillarität auf das Quecksilber eine gewisse, sich nicht immer gleichbleibende Wirkung ausübt.

Diese verschiedenen Einflüsse erfordern nun jedesmal eine Berichtigung des unmittelbaren Resultats der Beobachtung.

Die Skale, worauf das Pariser Fufsmaafs aufgetragen ist, ist nur richtig für die Temperatur von  $13^{\circ}$  R. oder  $16,25^{\circ}$  C. Bei höheren Tempe-



raturen wird sie länger, bei niedrigen kürzer als das wahre Maafs. Im ersteren Fall muss daher die abgemessne Höhe zu kurz, im anderen zu lang ausfallen. Kennt man indessen das Ausdehnungsgesetz der Materie, woraus die Skale besteht, so wie die Temperatur, welche sie während der Beobachtung behauptete, so lässt sich dieser Fehler leicht berichtigen. Um die letztere bestimmen zu können, wird auf dem Gehäuse eines jeden guten Barometers und am besten in unmittelbarer Berührung mit der Skale selbst, ein richtig gehendes Thermometer befestigt.

Die Ausdehnung des Messings beträgt für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers  $\frac{1}{53300}$  der Länge bei  $0^\circ$ ; setzt man daher die bei  $t^\circ$  gefundene Skalenlänge gleich  $b$ , so findet man die corrigirte Länge aus der Proportion:

$$(53300 + 16,25) : 53300 + t = b : x$$

Da diese Rechnung, wenn sie oft vorkommt, sehr aufhaltend und die berichtigte Länge von der beobachteten nicht sehr abweichend ist, so thut man besser, die Correction nach einer Näherungsformel vorzunehmen, die hinreichende Genauigkeit gewährt und auf folgende Art berechnet wird.

Man setzt die corrigirte Skalenlänge

$$x = \frac{53316,25 + (t - 16,25)}{53316,25} b = b + m(t - 16,25)$$

und findet  $m = \frac{b}{53316,25}$

Dieser Coëfficient  $m$  ist nun zwar eine mit dem abgemessenen Barometerstande veränderliche Gröfse; allein die Veränderungen sind so unbedeutend, dass man nur einen unmerklichen Fehler begeht, wenn man innerhalb der Gränze der Schwankungen von 4 bis 5 Zoll  $m = 0,006$  annimmt. Man erhält hierdurch die corrigirte Höhe

$$x = b + 0,006(t - 16,25)$$

Indem man sich dieser Näherungsformel bedient und unter der Voraussetzung, dass die Temperatur um  $20^\circ$  über die Normaltemperatur der Skale gestiegen ist (d. h.  $36,25^\circ$  beträgt), findet man für die gemessene Länge von

336 Linien, die corrigirte zu 336,12 Linien,

für die Länge von

300 Linien, die corrigirte zu 300,12 Linien.

Die genauere Correction würde aber gegeben haben, im ersten Falle 336,126 Linien, im zweiten 300,113 Linien; d. h. man hat in einem Falle um  $\frac{6}{1000}$ , im andern um  $\frac{7}{1000}$  Linien gefehlt; ein Fehler, der geringer ist, als die mögliche Genauigkeit der Abmessungen.

Wenn sich die Skale auf dem Barometerrohr selbst befindet, so kann man die Correction nach der Näherungsformel:

$$x = b + 0,003(t - 16,25)$$

vornehmen. Dieselbe ist nach der Annahme berechnet, dass die Ausdehnung des Glases, für jeden Thermometergrad  $\frac{1}{116100}$  der Länge bei  $0^\circ$  beträgt.

Geschehen die Messungen nicht nach dem Par. F., sondern nach dem neuen französischen Maafse, so hat man sich zu erinnern, dass dieses nur für  $0^\circ$  richtig ist. Man erhält dann die Correctionsformeln:

für Messing  $x = b + 0,014 t$

für Glas  $x = b + 0,0065 t$

Der so berichtigte Barometerstand muss wegen der Temperatur des Quecksilbers eine zweite Correction erfahren, denn diese Flüssigkeit ist bei hohen Temperaturen ausgedehnter und leichter, mithin die Höhe der Säule, welche sie dem Luftdruck entgegensezt, gröfser als bei niedrigen Temperaturen. Um daher verschiedene Beobachtungen ganz vergleichbar zu machen, müssen sie alle auf dieselbe Temperatur des Quecksilbers reducirt werden. Zu dieser Temperatur pflegt man gegenwärtig die von 0° zu nehmen. Nun beträgt die Verlängerung der Barometersäule nach der directen Bestimmung von Dulong und Petit, für jeden Thermometergrad  $\frac{1}{5550}$  der bei 0° gemessenen Länge.

Der auf 0° reducirte Barometerstand ist folglich:

$$x = \frac{5550 b}{5550 + t}$$

Auch für diese Berichtigung bedient man sich mit Vortheil einer Näherungsformel von der Gestalt  $x = b - nt$ , wo  $nt$ , je nachdem das Thermometer über oder unter 0 steht, von dem beobachteten Barometerstande abgezogen oder demselben zugefügt werden muss. Wegen der stärkeren Ausdehnung des Quecksilbers reicht jedoch hier ein einziger Coëfficient  $n$  nicht mehr aus.

Die folgende Tabelle enthält die verschiedenen Werthe, welche diesem Coëfficienten, je nach dem beobachteten Stande des Barometers gegeben werden müssen, um die auf 0° reducirte Höhe zu finden, ohne dabei die Gränzen der für Barometermessungen überhaupt möglichen Genauigkeit zu überschreiten.

Par. Linien.	$n$	$n - m$	Par. Linien.	$n$	$n - m$
342	0,062	0,055	308	0,055	0,050
340	0,061	0,055	306	0,055	0,049
338	0,061	0,054	304	0,055	0,049
336	0,060	0,054	302	0,054	0,049
334	0,060	0,054	300	0,054	0,048
332	0,060	0,054	298	0,054	0,048
330	0,059	0,053	296	0,053	0,048
328	0,059	0,053	294	0,053	0,047
326	0,059	0,053	292	0,053	0,047
324	0,058	0,052	290	0,052	0,047
322	0,058	0,052	288	0,052	0,046
320	0,058	0,052	286	0,051	0,046
318	0,057	0,051	284	0,051	0,046
316	0,057	0,051	282	0,051	0,045
314	0,057	0,051	280	0,050	0,045
312	0,056	0,050	278	0,050	0,045
310	0,056	0,050	276	0,050	0,044

Der Gebrauch dieser Tabelle ist einfach. Gesetzt, die gemessene Barometerhöhe stimmt ganz nahe mit einem der in der ersten Spalte angegebenen Werthe überein, und die Temperatur des Quecksilbers liegt zwischen 0° und 20°, so nimmt man für  $n$  die nebenstehende Zahl der zweiten Spalte; liegt die Quecksilbertemperatur über 20°, so wählt man für  $n$  die nächst folgende, liegt sie aber unter 0, die nächst vorhergehende Zahl.

Fällt der beobachtete Barometerstand zwischen zwei in der ersten Spalte stehenden Werthe, so liegt auch der zugehörige Coëfficient zwi-

schen den beobachteten Coëfficienten, wenn die Quecksilbertemperatur eine mittlere ist. Dagegen für hohe Temperaturen ist es wieder die nächstfolgende, für niedrige Temperaturen die nächstvorhergehende Zahl.

Z. B. der beobachtete Barometerstand ist 331,3; so nimmt man

für  $t = 15^\circ$ ,  $n = 0,0595$  und findet  $x = 331,3 - 0,89 = 330,41$

für  $t = 22^\circ$ ,  $n = 0,059$ ;  $x = 331,3 - 1,30 = 330$

für  $t = -6^\circ$ ;  $n = 0,058$ ;  $x = 331,3 + 0,36 = 331,66$

Man hat durch dieses Näherungsverfahren im ersten Falle einen Fehler von  $0,007'''$ , im zweiten von  $0,008'''$  und im dritten von  $0,001'''$  begangen. Dieser Fehler beträgt zuweilen eine Kleinigkeit mehr, meistens aber weniger als in dem berechneten Beispiele, und man wird von der Wahrheit niemals weiter als um  $0,01'''$  entfernt bleiben.

In der Regel werden Quecksilber und Skale nicht genau gleiche Temperatur besitzen. Will man jedoch von dieser immer nur kleinen Differenz absehen, und die Quecksilbertemperatur zugleich für die der Skale nehmen, so lassen sich beide Temperaturcorrectionen zusammen vornehmen. Es ist nämlich, der wahre Barometerstand

$$\begin{aligned} x &= b + m(t - 16,25) - nt \\ &= b - 16,25m - (n - m)t \end{aligned}$$

Die verschiedenen Werthe für  $n - m$  sind nun in der dritten Spalte enthalten. Sie werden ganz so wie die Zahlen der zweiten Spalte gebraucht, nur muss noch ferner wegen des Ausdrucks  $-16,25m$  von allen Barometerständen, die zwischen 342 und 312 Linien liegen  $0,1'''$ , von allen tiefer liegenden aber  $0,09'''$  abgezogen werden.

Die Reduction der Barometerbeobachtungen auf eine bestimmte Temperatur mittelst der angegebenen Näherungsformeln, wird um so mehr eine für alle Fälle ausreichende Genauigkeit gewähren, als eine absolut genaue Bestimmung der Quecksilbertemperatur bis jetzt zu den Unmöglichkeiten gehört, und man sich selbst selten versichert halten darf, nicht einen Fehler von einigen Zehntel Grad gemacht zu haben; ein Fehler, der mehr beträgt, als man durch die weidläufigere, aber theoretisch genauere Rechnung gewinnen kann.

Die Temperatur des Quecksilbers stimmt nur in einem verschlossenen Zimmer und bei sehr gleichförmiger Temperatur mit derjenigen der Luft überein. In luftigen Räumen und besonders im Freien wird meistens der Wärmegrad des Quecksilbers hinter dem eines frei aufgehängten Thermometers zurückbleiben, d. h. dieses Thermometer wird bei steigender Temperatur höhere, bei sinkender niedrigerer Grade als das Quecksilber zeigen.

Um nun den Temperaturgrad des letzteren in jedem Augenblicke erfahren zu können, pflegt man ein kleines Quecksilberbehälter, in welches ein empfindliches Thermometer Quecksilberdicht eingesetzt ist, in der Mitte der Höhe des Barometergehäuses zu befestigen. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann untadelhaft, wenn der Behälter aus einem Stücke des Barometerrohrs gefertigt ist, denn nur in diesem Falle besitzt die Flüssigkeit in beiden gleiche Empfänglichkeit für äussere Einflüsse.

Vermittelst eines Quecksilberbehälters ohne Wahl lässt sich der Wärmegrad des Barometerquecksilbers um so weniger sicher verbürgen, je weiter es ist und je dickere Wände es besitzt. Aus diesem Grunde giebt auch ein Thermometer das in das Gefäß eines Gefässbarometers getaucht ist, niemals brauchbare Anzeigen für die Temperatur der Säule. Directe Versuche in dieser Beziehung angestellt, haben gelehrt, dass der

Wärmegrad des oberen Theils der Säule der äusseren Temperatur immer näher stand, als derjenige der unteren Masse. Der Unterschied betrug nicht selten 0,5 — 0°,7.

Es ist wahrscheinlich, dass selbst in Heberbarometern die Temperatur des unteren und oberen Theils der Säule nicht immer ganz gleich ist. Jedenfalls reicht schon der kurze Aufenthalt vor dem Instrumente und die Berührung desselben, welche nöthig ist, den Nonius zu rücken, hin, bemerkbare Aenderungen des Wärmegrads zu erzeugen. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, indem man ein Glasrohr mit Quecksilber füllt, ein feines Thermometer hineinschiebt, und nach Herstellung des Gleichgewichts, die Beobachtung eine Minute lang fortsetzt.

Wenn das Rohr eines Heberbarometers an den Beobachtungsstellen von gleicher Weite und cylindrisch ist, so lässt sich die mittlere Quecksilbertemperatur aus der beobachteten Länge der Säule, und zwar mit einer den Messungen selbst entsprechenden Genauigkeit herleiten. Zu diesem Zwecke muss die Skale festliegen, ihr Nullpunkt muss tiefer stehen als die tiefste Lage des unteren Spiegels und es müssen von diesem Punkte aus die Längen beider Quecksilbersäulen gemessen werden. Ihre Differenz giebt den jedesmaligen Barometerstand. Ihre Summe aber bezeichnet eine Gröfse, welche bei gleichbleibender Temperatur unveränderlich ist, so viel auch der Luftdruck sich verändern mag. Ein von einer Beobachtung zur andern eingetretene Veränderung dieser Gröfse giebt uns folglich den Einfluss des Temperaturunterschiedes auf die ganze Masse des Barometerquecksilbers zu erkennen. Angenommen, bei einer ersten Beobachtung und bei der Temperatur  $0^{\circ}$ , fand man die Summe beider Säulenlängen  $= c$ ; eine spätere Messung gab  $c'$ ; so ist  $c' - c$  die Volumsänderung des Quecksilbers von einer Temperatur zur andern.

Es sey  $q$  der kubische Inhalt der ganzen Quecksilbermaafse,  $f$  der Querschnitt des cylindrischen Theils des Rohrs, so giebt  $q/f = h$  die Höhe eines cylindrischen Raums, der bei einer gewissen Temperatur, z. B. der von  $0^{\circ}$  von dem Quecksilber ausgefüllt wird. Bei einer andern Temperatur  $t$  würde diese Höhe eine kleine Aenderung erleiden, die man, wenn  $\alpha$  den Coëfficienten der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefäfsen vorstellt, durch  $h\alpha t$  bezeichnen kann. Nun lässt sich dieselbe Veränderung nach den vorhergehenden Voraussetzungen auch durch  $c' - c$  ausdrücken; es ist daher

$$\alpha h t = c' - c \text{ und } t = \frac{c' - c}{\alpha h}$$

Dieses Verfahren, den Wärmegrad des Barometerquecksilbers zu bestimmen, wenn es auch nicht empfohlen werden kann, die Stelle des Thermometers ganz zu vertreten, bietet sich doch als ein vortreffliches Hilfsmittel, um die Temperaturbestimmungen bei einer Reihe von Barometerbeobachtungen zu controliren; denn es ist klar, dass, was auch für Veränderungen eingetreten seyn mögen, der Ausdruck

$$\alpha h = \frac{c' - c}{t}$$

eine constante Gröfse bleiben muss, so oft man die Quecksilbertemperatur richtig beobachtet hat.

Die auf den Gefrierpunkt des Wassers reducirte Barometersäule erfordert gewöhnlich noch einer ferneren Berichtigung wegen der Capillardepression oder wegen des Niederdrucks, den eine Quecksilbersäule in

engen Röhren erleidet. Nun weiß man zwar, dass die Größe dieser Depression eine Function der Röhrenweite ist und zu derselben in einem nahe umgekehrten Verhältnisse steht. Auch hat man Tabellen entworfen, aus deren Anblick sogleich ersichtlich ist, um wie viel das Quecksilber für einen gewissen Durchmesser des Rohrs niedergedrückt wird. Allein da diese Rechnungen sich auf Quecksilber in offenen Röhren beziehen, die also dem Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit unmittelbar ausgesetzt sind, so können sie für die in einem Barometerrohr eingeschlossene Säule nicht gebraucht werden; denn die Adhäsion des Quecksilbers zu, den Glaswänden, nimmt bei gänzlichem Abschluss der Feuchtigkeit auffallend zu und in gleichem Grade vermindert sich die Capillardpression. Außerdem hat hierauf, wie schon früher bemerkt wurde, der Zustand der Reinheit, worin sich das Quecksilber befindet, einen entschiedenen Einfluss. Schleiermacher und Eckhart haben deshalb den Vorschlag gemacht, die Depression durch gleichzeitige Berücksichtigung des Röhrendurchmessers und der Höhe der Quecksilberkuppe zu bestimmen. Sie haben zu diesem Behufe, gestützt auf eigene genaue Versuche nach der Formel von La Place die folgende Tabelle berechnet \*):

Depression in Millimetern.

mm.	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
0,5	4,975	8,912	12,560	12,616							
1,0	1,262	2,450	4,377	5,581	6,098	6,171					
2,0	0,299	0,595	1,152	1,643	2,037	2,338	2,541	2,658	2,681	2,699	2,712
3,0	0,121	0,242	0,476	0,695	0,839	1,066	1,206	1,316	1,397	1,449	1,473
4,0	0,068	0,120	0,240	0,354	0,460	0,546	0,530	0,702	0,758	0,805	0,838
5,0	0,034	0,069	0,138	0,205	0,247	0,299	0,308	0,390	0,428	0,468	0,476

Man findet für die verschiedenen in der ersten vertikalen Spalte enthaltenen Röhrenweiten, die entsprechenden Depressionen in derselben horizontalen Linie. Die derselben Vertikalspalte zugehörige Höhe der Quecksilberkuppe ist in der obersten Horizontallinie enthalten. Alle Abmessungen sind in Millimetern gegeben.

Von den in dieser Tabelle enthaltenen Werthen ziemlich abweichende Resultate hat Bohnenberger aus einigen, wie es scheint, ebenfalls mit großer Genauigkeit angestellten Versuchen gezogen \*\*). Da nun der Einfluss der Capillarität in weiten, wenigstens 6 Linien weiten Gefäßbarometern als verschwindend angesehen werden darf, so bleibt vor der Hand noch immer das sicherste, die Depression in engeren Barometerrohren durch Vergleichung mit einem zuverlässigen Normalbarometer zu berichtigen. Ein solches Instrument ist daher überall, wo es sich darum handelt, ein absolutes Maafs des Luftdrucks zu erhalten, unentbehrlich.

Man begreift in Folge der vorhergehenden Erörterungen, dass die Capillarität auch bei den Heberbarometern nicht ohne Einfluss ist; denn selbst dann, wenn beide Schenkel genau einerlei Weite besitzen, wird man doch in der Regel in dem offenen Rohr, weil hier die Feuchtigkeit freien Zutritt hat, eine bedeutend stärkere Wölbung wahrnehmen. Da hierdurch die Depression vermehrt wird, so folgt, dass Heberbarometer, deren Röhren nicht sehr weit sind den Luftdruck zu hoch angeben.

B.

\*) Gehler's phys. Wörterbuch. Neue Auflage. Bd. 1, S. 909.

\*\*) Pogg. Ann. Bd. 26. S. 461.

**Barsowit**, ein in losen Blöcken mit Korund, Zeilanit und Glimmer zu Barsowskoj bei Kyschtimsk im Ural vorkommendes, von G. Rose zuerst beschriebenes Mineral, welches nur dort vorgekommen ist, eine weisse Farbe, und ein spezifisches Gewicht = 2,74 — 2,75 besitzt. Vor dem Löthrohr ist es sehr schwer schmelzbar, und seine Zusammensetzung kann nach der Untersuchung von Varrentrapp durch  $[3(\text{CaO}, \text{MgO}) + 2\text{SiO}_3] + 3[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3]$  bezeichnet werden. Der Barsowit nähert sich einerseits dem Skapolith, andererseits dem derben Gehlenit v. Kobell's.

**Baryt**, **Baryterde**, **Schwererde**, **Bariumoxyd**.  $\text{BaO}$ . Zusammensetzung: 89,55 Barium, 10,45 Sauerstoff. Atg. = 956,88. Zur Darstellung der reinen Baryterde wählt man am besten das salpetersaure Salz, dessen Krystalle man zerreibt, scharf trocknet, und dann in einer Porzellanretorte so lange der Weisglühhitze aussetzt, als sich noch Gas entwickelt. Wendet man eine minder hohe Temperatur an, so erhält man stets ein Gemenge von Baryt und Bariumsuperoxyd; auch soll sich, wenn die Hitze nicht hinreichend war, eine Verbindung von Baryt mit Stickstoffoxydul bilden. Statt der Porzellanretorte kann man sich auch eines bedeckten Porzellantiegels bedienen, wiewohl dann unvermeidlich etwas kohlsaure Baryt entsteht. Ein Uebelstand ist jedoch jedenfalls das Aufblähen des schmelzenden Salzes, wodurch ein Uebersteigen und Verlust gewöhnlich die Folge ist. Mohr hat gezeigt, dass dieser Uebelstand vermieden wird, wenn man den salpetersauren Baryt mit einem gleichen Gewicht schwefelsaurem Baryt vermischt; man kann die Arbeit selbst in einem hessischen Tiegel vornehmen, wenn man die Wände desselben zuvor mit Schwerspathpulver ausstreicht. Auch bei Anwendung der doppelten Menge Schwerspaths kann man das Gemenge unter einer Decke dieses Materials in einem Tiegel im Sefströmschen Windofen bei dem heftigsten Feuer einschmelzen, ohne dass es steigt. Allein begrifflicher Weise ist dieser Handgriff nur anwendbar, wenn es sich um die Darstellung des Hydrats handelt.

Oder man vermischt 100 Theile kohlsauren Baryt mit 6 — 10 Th. Kohlenpulver, bildet daraus mit Hülfe von Tragantschleim Kugeln, welche man, in Kohlenpulver eingehüllt, in einem bedeckten Tiegel  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde lang vor einem guten Gebläse erhitzt. Die so erhaltene Baryterde enthält jedoch etwas Kohle, und zuweilen unzerlegten kohlsauren Baryt.

Die reine Baryterde besitzt eine grauweiße Farbe, und schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses oder im Focus des Brennspiegels. Nach Fourcroy hat sie ein spec. Gewicht = 4,0.

**Baryt**, Bestimmung desselben. Wenige Substanzen können so scharf von anderen getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden, wie der Baryt. Man fällt ihn stets durch Schwefelsäure, und hat nur darauf zu sehen, dass sich der schwefelsaure Baryt vollkommen absetzt, ehe man zu filtriren anfängt, weil im entgegengesetzten Fall die Flüssigkeit häufig trübe durchs Filtrum geht; jedoch ist dies weniger der Fall, wenn man Baryt durch Schwefelsäure bestimmt, als umgekehrt, und besonders, wenn die Flüssigkeit neutral ist, und noch Natronsalze enthält. Nach Gräger vermeidet man diesen Uebelstand, wenn man den schwefelsauren Baryt sich völlig absetzen lässt, alsdann die klare Flüssigkeit mit einer Pipette abzieht, und dem Niederschlage starken Alkohol hinzufügt, worauf man das Ganze auf ein mit verdünntem Alkohol benetztes Filtrum

bringt, und den Niederschlag später mit Wasser vollständig auswäscht. Weniger zweckmäfsig ist die Bestimmung des Baryts im kohlen-sauren Zustande, weil er in diesem nicht ganz unlöslich in Wasser ist; sollte es aber nöthig seyn, so wendet man am besten ein Gemenge von kohlen-saurem und kaustischem Ammoniak an. Der Niederschlag kann nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht werden.

1,00 schwefelsaurer Baryt = 0,65628 Baryt.

1,00 kohlen-saurer Baryt = 0,77586 Baryt.

R.

**Baryhydrat.** Die Baryterde verbindet sich mit dem Wasser zu einem Hydrat; feuchtet man sie mit Wasser an, so erhitzt sie sich sehr stark, so dass sie dabei zuweilen ins Glühen geräth, (*Döbereiner*). Ist die Menge des Wassers nicht sehr grofs, so zerfällt sie zu einem feinen Pulver; ist sie gröfser, so bildet sich eine harte krystallinische Hydratmasse. Im reinen Zustande erhält man das Baryhydrat durch Schmelzen seines krystallisirten Hydrats im Silbertiegel bei Rothglühhitze. In diesem Zustande bildet es beim Erstarren eine weifse, stark alkalische Masse von krystallinischem Gefüge, welche auch in sehr hoher Temperatur ihr Wasser nicht verliert. Mit Krystallwasser verbunden erhält man es durch Abdampfen seiner Auflösung bis zum Krystallisationspunkt. Unter den übrigen Methoden, diese Verbindung darzustellen, verdient zunächst jene von *Darcet* und *A. Vogel* Erwähnung, wonach man eine Auflösung von Schwefelbarium mit Kupferoxyd kocht, bis die Flüssigkeit Bleisalze nicht mehr schwarz fällt, worauf man sie vom Schwefelkupfer abfiltrirt, und zum Krystallisiren bringt. *Anfrye* und *Darcet* haben vorgeschlagen, ein Barytsalz durch Kalihydrat zu fällen, den Niederschlag mit kaltem Wasser oder Weingeist zu waschen, ihn in heifsem Wasser aufzulösen und zu krystallisiren. Sehr gute Resultate erhält man, wenn man nach *Mohr* ätzenden Baryt darstellt, und das Gemenge desselben mit Schwerspath mit Wasser auskocht, und heifs filtrirt. *W. Artus* vermischt 130 Thle. krystallisirten salpetersauren Baryt mit 87½ Thlen Eisenfeile, und glüht diese Mischung entweder in einem Porzellan- oder Platintiegel, oder selbst in einem hessischen Tiegel so lange, bis das Ganze ruhig zu fliefsen anfängt; die schwarzgraue Masse wird nach dem Erkalten gepulvert und mit kochendem Wasser ausgezogen. *Mohr* bemerkt zu dieser Methode, dass sich dabei stets ein Theil des Baryts mit Eisenoxyd zu einer unlöslichen Verbindung vereinige.

Dieses krystallisirte Baryhydrat besitzt einen ätzend alkalischen Geschmack, und wirkt giftig. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, und erstarrt hierauf zu wasserfreiem Baryhydrat. An der Luft ziehen die Krystalle Kohlensäure an, werden weifs, und zerfallen zu Pulver. Sie lösen sich nach *Davy* in 20 Theilen kaltem, und 2 Thlen kochendem Wasser auf; nach *Th. de Saussure* enthalten 100 Th. Wasser, welche bei 18° C. mit Baryhydrat gesättigt sind, 2,5 Thle desselben; bei 1° C. enthält dieselbe Menge Wasser 1,45 Baryt; hiernach würde 1 Thl. Baryhydrat sich in 39 Thlen Wasser von 18°, und in 68 Thlen von 1° auflösen.

Das Baryhydrat enthält 1 At. Wasser oder 10,52 Proc.

Ueber die Menge des Krystallwassers sind die Angaben verschieden. Nach *Bucholz* enthalten die Krystalle im Ganzen 50 Procent Wasser, nach *Dalton* 70 Proc., nach *Noad* 53,06 Proc.; nach *Phil-*

lips 52,72 Proc.; nach Smith 51,72 Proc. Abgesehen von Daltons Angaben, schwanken die übrigen zwischen 8 und 9 Atomen Wasser, denn 8 At. würden = 51,41 Proc., 9 At. hingegen = 54,04 Proc. seyn.

Barythydrat im Ueberschuss mit Kohle erhitzt, liefert kohlsauren Baryt und freies Wasserstoffgas; in Kohlenoxydgas erhitzt, erhält man Kohlensäure und Wasserstoffgas. (Pelouze und Millon.) R.

Barytsalze. Sie besitzen ein beträchtliches spec. Gewicht, sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, haben im auflöselichen Zustande einen unangenehmen bitteren Geschmack, und giftige Wirkung auf den thierischen Organismus. Vorzüglich charakterisirt sind sie dadurch, dass in ihren Auflösungen, selbst bei der stärksten Verdünnung, Schwefelsäure einen in Chlorwasserstoffsäure unauflöselichen Niederschlag erzeugt. Von den ihnen in vieler Beziehung ähnlichen Strontiansalzen unterscheiden sie sich theils dadurch, dass ihre concentrirten Auflösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure, so wie von Kaliumeisencyanür gefällt werden, theils durch die Eigenschaft des Chlorbariums, der Flamme des Alkohols, welcher darüber abgebrannt wird, eine grünlichgelbe Färbung zu ertheilen. Niederschläge entstehen in den (neutralen) Auflösungen von Barytsalzen außerdem durch kohlsaure, oxalsaure, phosphorsaure, chromsaure, bernsteinsaure, jodsaure, bromsaure, arseniksaure, borsaure Alkalien u. s. w., allein sie sind sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöselich. R.

Barytspath hat man die krystallisirten Abänderungen des Schwerspaths genannt.

Barytocalcit, ein in zwei- und eingliedrigen Krystallen vorkommendes Mineral, welches vor dem Löthrohre kaum schmilzt, nur in starkem Feuer an der Oberfläche grünlich verglast, und nach der Formel  $(\text{BaO} + \text{CO}_2) + (\text{CaO} + \text{CO}_2)$  zusammengesetzt ist. R.

Basalt, ein Gebirgsgestein, welches ein sehr inniges Gemenge mehrerer Mineralgattungen, jedoch mit sehr bestimmtem Charakter, darstellt. Darunter sind Augit oder Hornblende, Labrador oder Nephelin, Magnet- und Titaneisen, Olivin und ein oder mehrere Zeolithe die vorzugsweise charakteristischen. Alle diese Fossilien kommen auch häufig in größeren Massen ausgeschieden im Basalt vor. Seine chemische Untersuchung erhielt erst einen gewissen Werth, als C. Gmelin zeigte, dass man durch Säure das Gestein in einen zersetzbaren und einen nicht zersetzbaren Antheil sondern könne, und alle späteren Untersuchungen sind auf diese Art ausgeführt worden. Doch genügt dies für die genauere Bestimmung der einzelnen Mineralgattungen noch keineswegs, deren Trennung mittelst chemischer Mittel allerdings sehr schwierig seyn dürfte, denn bei Anwendung schwacher Säuren werden Olivin und Magnet-eisen nur theilweise zersetzt und aufgelöst, und durch stärkere erleidet auch ein Theil des Labradors und Augits eine Zersetzung. Zwar hat Girard in neuester Zeit einige Versuche über die Einwirkung verschiedener Säuren auf die den Basalt bildenden Mineralien angestellt, ohne jedoch daraus eine hinlängliche scharfe Trennungsmethode der einzelnen ableiten zu können. Aus diesem Grunde gelingt es auch fast niemals, die Art des Zeoliths aus der Analyse zu bestimmen.

Girard hat gezeigt, dass der Wassergehalt des Basalts, welcher im



Mittel 2,5 Procent ausmacht, ihn sogleich von den Laven unterscheidet, welche nur eine geringe Menge hygroskopischen Wassers einschließen.

R.

Base nennt man allgemein jede Substanz, welche die Fähigkeit besitzt, sich mit einer Säure oder einem säurewerthigen Körper zu verbinden. Der Begriff von Base ist aus dem vom Alkali (s. dieses) entstanden; es ist die Verallgemeinerung von diesem. In jeder Verbindung spielt der eine Bestandtheil die Rolle der Säure, der andere die der Base. Jenen nennt man auch den electro-negativen, diesen den electro-positiven Bestandtheil, weil, wenn die Verbindung von der Art ist, dass sie durch den Strom einer Volta'schen Säule zersetzt wird, der erstere zum positiven, der letztere zum negativen Pole wandert. So ist im Wasser der Wasserstoff die Base, der Sauerstoff die Säure oder der säurewerthige Körper. In diesem Sinne fällt die Bedeutung des Wortes Base mit dem von Radical zusammen. Häufig beschränkt man aber den Begriff von Base auf den einen Bestandtheil salzartiger Verbindungen. Die Base heisst dann speciell Salzbase, und der ganze Unterschied zwischen ihr und einem Alkali läuft daraus hinaus, dass sie nicht wie diese auf Pflanzenfarben zu wirken braucht. Bis auf diesen Unterschied halten auch Basicität und Alkalinität zusammen. Ein Körper ist um so basischer, je besser und fester er Säuren zu binden vermag. Basische Salze sind solche, die mehr Base enthalten, als zum Constituiren der neutralen Salze erforderlich ist.

P.

Basenbilder und Säurebilder oder *Corpora amphigenia* hat Berzelius die Gruppe von einfachen Körpern genannt, welche sowohl Säuren als Salzbasen bilden. Diese Körper sind Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. Die Verbindungen des Schwefels z. B. mit denjenigen Metallen, deren proportional zusammengesetzte Oxyde Basen sind, verhalten sich wie Basen gegen solche Schwefelmetalle, deren entsprechende Oxyde Säuren sind. Gleich wie also die Sauerstoffsäuren oder electro-negativen Oxyde die Eigenschaft haben, sich mit basischen oder electro-positiven Oxyden zu verbinden, so verbinden sich die Sulfide, Selenide und Telluride, d. h. die Säuren, die an der Stelle des Sauerstoffs das Radical mit Schwefel, Selen oder Tellur verbunden enthalten, mit Schwefel-, Selen- oder Tellur-Basen, d. h. mit Basen, worin der Sauerstoff durch einen jener drei Körper vertreten ist. Die hieraus entspringenden Salze werden Amphidsalze genannt.

Wr.

Basen, organische. Unter organischen Basen begreift man im engeren Sinne eine Klasse von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxyde besitzen, Materien also, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden und die Metalloxyde in ihren Verbindungen zu vertreten vermögen. Die Oxyde des Aethyls und Methyls sind ebenfalls organische Basen, aber von besonderer Art, sie vereinigen sich mit Säuren und heben ihre sauren Eigenschaften völlig auf, allein diese Verbindungen besitzen nicht den Charakter der Salze. Der allgemeinste Charakter von allen Salzen ist die Vertretbarkeit ihrer Säure durch eine andere Säure und der Basis durch eine andere Basis. Nehmen wir schwefelsaures Natron und salpetersauren Baryt und mischen sie zusammen, so wissen wir, dass Baryt und Natron ihre Säuren, oder was das nemliche ist, dass Schwefelsäure und Salpetersäure ihre Basen tauschen; sie vertreten sich gegenseitig. Dieser Charakter fehlt

den Verbindungen des Methyls und Aethyls, ihre Säuren können auf diese Weise nicht vertreten werden durch andere Säuren, und die genannten Basen sind unfähig, ein Metalloxyd aus einer Salzverbindung auszuscheiden und zu vertreten, diese Fähigkeit besitzen aber die stickstoffhaltigen Verbindungen, die man organische Basen nennt.

Die gröfsere Anzahl der organischen Basen findet sich fertig gebildet in Pflanzen und Pflanzensäften vor, sie heifsen vegetabilische oder Pflanzenbasen, andere können künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den Pflanzenbasen, welche in ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung gerötheten Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcumapapier braun färben, heifsen auch organische Alkalien, Alkaloide.

Die in der Natur vorkommenden organischen Basen sind folgende: Aconitin, Aricin, Atropin, Brucin, Chelerythrin, Chelidonium, Chinin, Cinchonin, Codein, Colchicin, Coniin, Corydalin, Curarin, Daturin, Delphinin, Emetin, Hyoscyamin, Jervin, Morphin, Narcein, Narcotin, Nicotin, Pelosin, Pseudomorphin, Sabadillin, Solanin, Strychnin, Thebain und Veratrin.

Minder gut bekannte, noch problematische organische Basen sind: Apirin, Azaridin, Blanchinin, Buxin, Carapin, Castin, Chioccin, Crotonin, Cynapin, Daphnin, Digitalin, Eisenbeckin, Eupatorin, Euphorbin, Fumarin, Glaucin, Glaukopicin, Jamaicin, Menispermin, Paramenispermin, Pitayin, Sanguinarin, Staphisain, Surinamin und Violin. Ferner zwei Basen in der Carthagen Chinarinde und der Chinovarinde.

Künstlich dargestellte organische Basen besitzen wir im Ammelin, Ammelid, Melamin, Krystallin, im Harnstoff, in dem durch Entschwefelung des Senfölammoniaks erhaltenen basischen Körper und den von Unverdorben in dem flüchtigen Thieröl (Ol. animal. Dippel.) entdeckten, übrigens noch problematischen Basen, dem Odorin, Ammolin und Animin.

In dem Opium wurde von Sertürner 1804 die erste vegetabilische Base, das Morphin, entdeckt, aber die Darlegung ihrer merkwürdigen Eigenschaften erregte damals keineswegs die Aufmerksamkeit, die sie in so hohem Grade verdiente; sie kam zu der Zeit, wo alle Kräfte und Ideen sich der anorganischen Chemie mit außerordentlichem Erfolg zugewendet hatten, wo man kaum erst die metallische Natur der Alkalimetalle bewiesen hatte. Die Entdeckung zusammengesetzter Verbindungen, die mit den Metalloxyden so viele Eigenschaften gemein haben, kam zu früh, um das Interesse der Chemiker zu erwecken. Um den Werth einer Entdeckung zu beurtheilen, muss man stets einen Maafsstab haben, welcher damals fehlte, wo die Grundlagen unserer gegenwärtigen Vorstellungen sich erst ordneten. Dieser Maafsstab ist das Eingreifen der Entdeckung in die Forschungen der Zeit; wenn die für die Wissenschaft erfolg- und einflussreichste Thatsache zu einer Zeit aufgefunden wird, wo sie isolirt mit keiner bekannten in Verbindung gebracht werden kann, so geht sie für diese Zeit nutzlos vorüber und gewinnt erst dann ihren wahren Werth, wenn die Ideen zu ihrer Schätzung vorbereitet, man kann sagen, wenn sie reif zur Auffassung geworden sind, während eine bei weitem minder wichtige Entdeckung, minder wichtig nemlich für das Ge-

bände der Wissenschaft, wenn sie grade zu einer Periode gemacht wird, wo sie zur Lösung gewisser Fragen beiträgt, mit denen man sich grade beschäftigt, ihrem Urheber eine ephemere Berühmtheit sichert.

Es ist in der That zu merkwürdig, um nicht der Erwähnung zu verdienen, dass vierzehn Jahre vergingen, ehe die Entdeckung der ersten organischen Basis Früchte trug, ehe sich aus ihr neue Entdeckungen entwickelten, und dies geschah erst, als Gay-Lussac auf ihre Wichtigkeit aufmerksam machte. In Deutschland war alles gethan worden, um ihren Einfluss zu schwächen, und es blieb ausländischen Chemikern vorbehalten, sie zum Vortheil der Wissenschaft und zu ihrem eigenen auszubeuten. Dies ist denn auch mit grossem Erfolg geschehen.

Nachdem man nemlich beobachtet hatte, dass dem Morphin ein grosser Theil der arzneilichen oder giftigen Wirkungen des Opiums angehörte, so lag die Vorstellung nahe, Substanzen von ähnlichen Eigenschaften in anderen wirksamen Arzneistoffen anzufuchen. Die Zweifel über die Existenz des Morphins waren von Robiquet beseitigt worden. Indem sie genau den von Sertürner eingeschlagenen Weg verfolgten, gelang es Pelletier und Caventou, in den Chinarinden, den Strychnosarten, und in anderen Pflanzenstoffen neue organische Basen aufzufinden, welche bemerkenswertherweise die Arzneiwirkungen derselben in concretem Zustande in sich schlossen, in der Art, dass die Pflanzenstoffe, die Rinden, Saamen oder Wurzeln, nachdem die organische Base daraus entfernt worden, keine Art von Wirksamkeit mehr darbot.

Die Chemie wurde durch diese Entdeckungen nicht allein durch eine Reihe von Stoffen der merkwürdigsten Art bereichert, sie waren in gleichem Grade für die Arzneikunde und für den Handel von Wichtigkeit. Die Chinarinden verdanken ihre Wirksamkeit ihrem Gehalt an Chinin und Cinchonin, aber die verschiedenen Chinasorten enthalten diese Basen in sehr ungleichen Verhältnissen, vor ihrer Auffindung war natürlich dieser Maassstab ihres Werthes unbekannt. Daher kam es denn, dass die durch Erfahrung der Aerzte ausgemittelte Wirkung einer gewissen Dosis, von einer Sorte Chinarinde, dieser einen Sorte einen vorzüglichen Werth gab, welcher, der ausschliesslichen Nachfrage wegen, den Werth anderer, wie man später fand, weit wirksamerer Rinden um's Dreifache oder Vierfache überstieg. Die Kennzeichen dieser einen Rinde, ihre Form, Beschaffenheit und Farbe bestimmten, als Waare betrachtet, ihren Preis, und alle anderen Sorten Chinarinde, welche die Eigenschaften der gesuchten nicht besaßen, sie hatten und erhielten einen weit geringeren Handelswerth. Jetzt, wo man aus den Rinden den wirksamen Bestandtheil auszieht, steht ihr Werth im Verhältniss zu ihrem Gehalte daran, und kein Stück der abgeschälten Rinde des Baumes wird verloren gegeben, sobald sie nur eine Spur ausziehbaren Chinins oder Cinchonins enthält. Dieselbe Aenderung in der Beurtheilung des Werthes der Opiumsorten und anderer Arzneistoffe hat sich durch die Entdeckung der in denselben enthaltenen wirksamen Bestandtheile ergeben.

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung der vegetabilischen Basen, die, wie das Morphin, im Wasser unlöslich sind, besteht darin, dass der Pflanzenstoff mit einer verdünnten Säure ausgezogen wird, die mit denselben ein lösliches Salz bildet. Diese Auflösung wird nach der Concentration durch Abdampfen oder gradezu mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo denn die Pflanzenbase, wiewohl gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Aufgabe

besteht jetzt darin, die niedergeschlagene Basis von den beigemischten fremden Materien zu befreien, und dies geschieht, wenn sie in der Wärme und Kälte ungleich in Alkohol löslich ist, durch Krystallisation aus Alkohol, oder wenn sie mit einer Säure ein leicht krystallisirbares Salz bildet, so wird sie damit genau gesättigt, und nachdem das Salz durch wiederholte Krystallisation, Behandlung mit Kohle etc. gereinigt und weiß geworden ist, so erhält man daraus durch Praecipitation mit reinem kohlen-saurem Natron die reine Pflanzenbase.

Diese Darstellungsmethode setzt, wie sich von selbst versteht, voraus, dass die Pflanzenbasis unlöslich oder sehr schwerlöslich im Wasser ist, eine Eigenschaft, die allerdings den meisten, aber nicht allen zukommt.

Die Gewohnheit, Eigenschaften von bekannten Verbindungen, ähnlichen, wiewohl unbekannt, bei Untersuchungen zu unterlegen, ist der Grund gewesen, warum manche organische Basen erst sehr spät entdeckt wurden. Bei der Darstellung von salzsaurem Morphin nach der Methode von Robertson und Gregory erhielt Robiquet ein weißes krystallisirtes Salz, aus dem er durch Fällung mit einem löslichen Alkali bemerklich weniger Morphin erhielt, als er nach der bekannten und ausgemittelten Zusammensetzung des Salzes hätte erhalten müssen. Das hier dem Anschein nach verlorne Morphin, es musste in der Flüssigkeit nach der Fällung enthalten seyn; indem er sie einer genauern Untersuchung unterwarf, entdeckte er darin das Codein, eine der interessantesten, im Wasser leicht löslichen organischen Base.

Bei der Darstellung der im Wasser nicht löslichen vegetabilischen Basen ist schon früh beobachtet worden, dass manche davon in den alkalischen Fällungsmitteln leichtlöslich sind; so ist z. B. Chinin in warmem Ammoniak leicht löslich, und Morphin in Kalk und kaustischen fixen Alkalien; man muss deshalb zur Fällung des Chinins sich der kohlensauren fixen Alkalien, und zu der des Morphins sich des Ammoniaks bedienen, wenn man Verlust vermeiden will.

In dem Opium sind drei organische Basen enthalten, welche durch die Verschiedenheit in dieser Eigenschaft entdeckt wurden. Wird ein schwachsaurer Auszug von Opium mit Kalkmilch übersättigt, so schlägt sich Thebain nieder, Codein und Morphin bleibt gelöst; vermischt man nun die alkalische, von dem Thebain getrennte Flüssigkeit mit Salmiaklösung, so entsteht Chlorcalcium und freies Ammoniak, in welchem Morphin nicht löslich ist, es scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages aus und Codein bleibt in Auflösung.

Es giebt organische Basen, welche löslich im Wasser und dabei flüchtig sind; die erste dieser flüchtigen Basen, das Coniin, ist von Geiger entdeckt worden; die Darstellung dieser Klasse von Basen ist sehr einfach. Das Kraut, die Blüten, Wurzeln oder Samen, worin die flüchtige Basis enthalten ist, werden mit einer schwachen Kalilauge der Destillation unterworfen. Das übergehende Wasser ist gesättigt mit der Basis und gewöhnlich milchicht getrübt von einem Ueberschuss davon, es enthält gewöhnlich freies Ammoniak, dessen Gegenwart von einer Portion der zersetzten Basis herrührt. Wird das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, im concentrirten Zustande mit Aetzkali vermischt, und die Masse in einem verschließbaren Gefäße mit Aether digerirt, so löst dieser die abgeschiedene vegetabilische Basis und das Ammoniak auf, und diese aetherische Lösung hinterlässt, in einer Retorte im Was-

serbade abgedampft, indem Aether und Ammoniakgas entweichen, die vegetabilische Basis in reinem Zustande.

Zu den organischen Basen, welche bis jetzt in der Natur nicht angetroffen wurden, sondern in Laboratorien künstlich erzeugt werden, gehören Ammelid, Melamin, Krystallin (Anilin), sowie einige von Unverdorben in den Destillationsprodukten thierischer Körper entdeckte Körper, deren Existenz übrigens von Reichenbach zweifelhaft gemacht worden ist (s. Destillationsprodukte thierischer Körper).

Als eine der merkwürdigsten organischen Basen muss der selten fehlende Bestandtheil des Harns der Thiere, der Harnstoff, angesehen werden. Wie man weiß, kann der Harnstoff künstlich durch Zusammenbringen von Cyansäurehydrat mit Ammoniak hervorgebracht werden; indem sich diese Körper mit einander vereinigen, treten ihre Elemente zu einer neuen Form zusammen, in der die Cyansäure und das Ammoniak ihre Haupt-eigenschaften gänzlich verlieren. Der Harnstoff bildet mit Säuren krystallisirbare Verbindungen, in denen die Säuren vertreten werden können durch andere Säuren, und obwohl er für sich keine alkalische Reaction besitzt und alle seine Salzverbindungen sauer reagiren, so muss er nichts desto weniger zu den organischen Basen gerechnet werden.

Das flüchtige Oel des Senfsamens, ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Stickstoff und Schwefel und durch die Abwesenheit des Sauerstoffs, verhält sich mit Ammoniak in Berührung ähnlich wie Cyansäurehydrat; der durchdringende Geruch des Oels und des Ammoniaks beide verschwinden, es entsteht ein weißer, krystallinischer, in Wasser, Aether und Alkohol löslicher Körper, welcher frei ist von Sauerstoff, und wie das Ammoniak mit Platinchlorid und Sublimat unlösliche Verbindungen bildet. Das merkwürdigste bei dieser Verbindung ist, dass sie, mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd oder Bleihyperoxyd in Berührung, ohne die geringste Ammoniakentwicklung ihren Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und in einen neuen Körper übergeht, welcher nicht flüchtig ist, eine stark alkalische Reaction und die Fähigkeit besitzt, Säuren zu neutralisiren, sich mit Quecksilberchlorid zu einer weißen, dem Chlorquecksilberamid in seiner Beschaffenheit ähnlichen und mit Platinchlorid zu einer gelben Verbindung zu vereinigen (Robiquet). Es ist hier offenbar eine organische Basis entstanden, an deren Bildung, ähnlich wie beim Harnstoff, die Elemente des Ammoniaks Antheil genommen haben.

Es ist von einigem Interesse, sich mit einer Vorstellung bekannt zu machen, die man sich geschaffen hat, um die Eigenschaften der stickstoffhaltigen organischen Basen zu erklären. Es lässt sich mit genügender Sicherheit darthun, dass der Sauerstoff dieser Basen an ihren alkalischen Eigenschaften keinen Antheil hat, und alles scheint darauf hinzudeuten, dass diese Eigenschaften abhängig sind von ihrem Stickstoffgehalte.

Diese Vorstellung ist hervorgegangen aus dem chemischen Verhalten des Ammoniaks, das man als den Typus aller organischen Basen und als diejenige betrachten kann, welche die einfachste Zusammensetzung besitzt.

Aus dem Verhalten des Ammoniaks zu Kalium, zu Quecksilberchlorid und zu gewissen organischen Säuren geht unläugbar hervor, dass eine gewisse Quantität seines Wasserstoffs ersetzbar ist durch einfache Körper und durch zusammengesetzte, welche die Rolle von einfachen spielen. Wir wissen in der That, wenn Kalium und Natrium in Ammoniakgas erhitzt werden, dass beide 1 Aequivalent Wasserstoff daraus abscheiden, welcher vertreten wird durch 1 Aeq. Kalium oder Natrium;

diese Verbindungen nehmen, wenn wir  $N_2 H_4$  mit Amid = Ad bezeichnen, folgende Form an:

Wasserstoffamid (Ammoniak)	Kaliumamid	Natriumamid
$H_2 + Ad$	$K + Ad$	$Na + Ad$

Wenn man die Verbindung  $N_2 H_4$ , nemlich das Amid, als ein zusammengesetztes Radikal betrachtet, welchem die Eigenschaften von Radikalen zukommen, die den Eigenschaften der Säure-Radikale entgegengesetzt sind, so ist es klar, dass das Ammoniak eine Wasserstoffverbindung eines basischen Radikals darstellt, in seiner Zusammensetzung ähnlich dem Cyanwasserstoff ( $H_2 + Cy_2$ ), aber entgegengesetzt in allen seinen Eigenschaften. Der Cyanwasserstoff verhält sich wie eine Säure, der Amidwasserstoff besitzt alkalische Eigenschaften, eine Verschiedenheit, welche abhängig ist von dem Charakter der zusammengesetzten Radikale, die sie enthalten. Wir wissen nun, dass das Amid (das zusammengesetzte Radikal im Ammoniak) den Sauerstoff in vielen organischen Säuren, Aequivalent für Aequivalent, vertreten kann, und wir finden, dass die neuen Verbindungen, welche auf diese Weise entstanden sind, den Charakter als Säure gänzlich eingebüßt haben, es entstehen ganz indifferente Stoffe, deren Zusammensetzung aus folgender Uebersicht erhellt:

Oxalsäure	Bernsteinsäure	Fumarsäure	Benzoessäure
$C_2 O_2 + O$	$C_4 H_4 O_2 + O$	$C_4 H_2 O_2 + O$	$C_6 H_{10} O_2 + O$
$C_2 O_2 + Ad$	$C_4 H_4 O_2 + Ad$	$C_4 H_2 O_2 + Ad$	$C_6 H_{10} O_2 + Ad$
Oxamid	Succinamid	Fumaramid	Benzamid

Wenn die Radikale der Oxalsäure, Bernsteinsäure, die, mit Sauerstoff vereinigt, Verbindungen bilden von entschieden sauren Eigenschaften, wenn diese Radikale, mit Amid vereinigt, ihren Charakter als Säureradikale gänzlich einbüßen, so ist auf der andern Seite der Schluss nicht widersinnig, dass das Amid, mit zusammengesetzten Radikalen vereinigt, die ihm in seinen Eigenschaften näher stehen, dass es mit diesen Verbindungen bildet, die den Charakter des Ammoniaks besitzen, welche also organische Basen sind, dass selbst Säureradikale übergehen können in organische Basen, wenn das Amid damit höhere (an Amid reichere) Verbindungen eingeht. Nach der Ansicht von Dumas muss die Constitution des Harnstoffs durch die Formel  $C_2 O_2 + 2 Ad$  ausgedrückt werden; wenn wir diese Formel nun mit der des Oxamids vergleichen, so ist es augenfällig, dass beide dadurch von einander verschieden sind, dass der Harnstoff doppelt soviel Amid enthält, wie das Oxamid; das letztere ist aber ein neutraler Körper, der erstere ist eine organische Basis.

Erinnern wir uns ferner an die Zusammensetzung einer sauerstofffreien organischen Basis, an das Melamin, das zu der Cyanursäure in der nämlichen Beziehung steht, wie Oxamid zu Oxalsäure, vergleichen wir die Zusammensetzung beider mit einander, so ergibt sich, dass das Melamin Cyanursäure ist, in welcher aller Sauerstoff vertreten ist durch seine Aequivalente an Amid, es ist eine Verbindung von 1 At. des Cyanursäure-Radikals mit 3 At. Amid

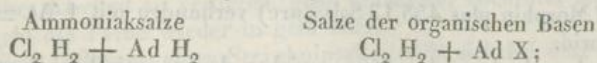
Cyanursäure	Melamin
$Cy_6 + O_3$	$Cy_6 + Ad_3$

Die Cyanursäure ist aber eine mächtige organische Säure, das Melamin eine starke organische Basis.

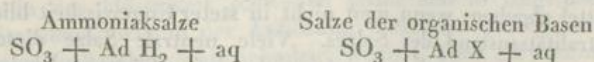
Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von zwei basischen Radikalen zu vertreten durch 1 Aeq. Amid, so würden wir, ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also eine Verbindung  $C_4 H_{10} + N_2 H_4 = Ae + Ad$  basische Eigenschaften besitzen. Es ist nun neuerdings von Fritzsche das von Unverdorben entdeckte Krystallin, was alle Eigenschaften des Ammoniaks als Salzbasis betrachtet besitzt, untersucht worden, seine Formel ist  $C_{12} H_{14} N_2$ , und es ist leicht möglich, dass es die Amidverbindung eines dem Aethyl ähnlichen Radikals  $C_{12} H_{10} + Ad$  darstellt. So ist es denn, wie erwähnt, denkbar, dass die organischen Basen Amidverbindungen sind, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt und vertreten ist durch ein zusammengesetztes Radikal, ähnlich dem Amid selbst, in seinen chemischen Eigenschaften. Diese Radikale könnten wie das Cyan Stickstoff, sie könnten Sauerstoff enthalten, wie das zusammengesetzte Radikal des Harnstoffs; aber welches auch die Zusammensetzung des mit Amid verbundenen Radikals seyn möge, die Verbindungen selbst müssten den Charakter des Ammoniaks behaupten.

Der chemische Charakter des Ammoniaks in seinen Salzverbindungen unterscheidet sich von dem der Metalloxyde nur darin, dass es sich mit Wasserstoffsäuren direct, ohne Zutritt und ohne Abscheidung von Wasser, zu neutralen Salzen vereinigt. Den nämlichen Charakter besitzen alle organische Basen, selbst der Harnstoff scheint hierin keine Ausnahme zu machen, wenigstens vereinigt er sich trocken direct mit chlorwasserstoffsäurem Gase (Hagen).

Ferner verbindet sich das Ammoniak nur mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren zu Salzen, in der Art, dass seine neutralen Verbindungen 1 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. wasserfreie Sauerstoffsäure und überdies noch 1 Aeq. Wasser enthalten, ohne welches Wasser kein Ammoniaksalz existirt, und sich zersetzt, wenn es ihm entzogen wird; bezeichnen wir mit  $Ad + H_2$  das Ammoniak und mit  $Ad + X$  irgend eine organische Basis, so nehmen ihre Verbindungen mit Wasserstoffsäuren, setzen wir Chlorwasserstoffsäure für alle übrigen, folgende Form an:



die sauerstoffsäuren Salze mit Schwefelsäure z. B.



Man beobachtet leicht aus diesem Verhalten der organischen Basen, dass sie in eine Reihe mit dem Ammoniak gehören, indem ihre Verbindungen eine analoge Constitution besitzen. Welche Form der Zusammensetzung man in den organischen Basen auch annehmen mag, die Erfahrung, dass sie nämlich mit den Wasserstoffsäuren ohne Abscheidung von Wasser und mit den Sauerstoffsäuren nur mit Zutritt von Wasser sich zu Salzen vereinigen, hängt mit keiner Hypothese zusammen. Diese Aehnlichkeit geht aber noch weiter. Das chlorwasserstoffsäure Ammoniak bildet, mit dem Platinchlorid in Verbindung, den Platinsalmiak, in welchem das Chlor des ersteren zu dem des Platinchlorids sich verhält wie 1 : 2.

Alle bis jetzt untersuchten Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure

mit anderen organischen Basen vereinigen sich mit dem Platinchlorid zu höchst ähnlichen Doppelverbindungen, welche gewöhnlich schwerlöslich, mehrere davon aber leichtlöslich und krystallisirbar sind, auch in diesen verhalten sich die Quantitäten des Chlors in der organischen Basis zu dem des Platinchlorids wie 1 : 2.

Der Sublimat bildet mit dem Salmiak eine Doppelverbindung, bekannt unter dem Namen Alembrothsalz, und alle bis jetzt untersuchten salzsauren Salze der anderen organischen Basen vereinigen sich mit Sublimat zu ähnlichen Doppelverbindungen, die sich nur dadurch von dem Alembrothsalz unterscheiden, dass sie meistens schwerlöslich sind, so dass Sublimatlösung in ihren sauren Auflösungen weisse, häufig käseartige Niederschläge bewirkt; viele davon, wie die mit salzsaurem Strychnin, sind leicht in schönen Krystallen zu erhalten. Andere wieder, wie Melamin und Ammelin, vereinigen sich mit salpetersaurem Silberoxyd, ähnlich wie das Ammoniak, zu basischen Verbindungen, welche wasserfrei sind.

Die Doppelverbindungen, welche die salzsauren Salze der organischen Basen mit Platinchlorid bilden, geben, da sie stets wasserfrei sind, vortreffliche Mittel ab zur Bestimmung ihres Atomgewichts; sie hinterlassen nach dem Glühen metallisches Platin, aus dessen Menge sich leicht das Atomgewicht des Doppelsalzes berechnen lässt, das Atomgewicht des Platinchlorids hiervon abgezogen giebt das Aequivalent des salzsauren Salzes der organischen Basis, d. h. die Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile, der Salzsäure und der Basis. Von dem Atomgewicht des Doppelsalzes hat man also das Atomgewicht des Platinchlorids und das der Salzsäure abzuziehen, um das Aequivalent der Basis zu haben. Es hinterlassen z. B. 0,784 Morphinplatinchlorid 0,153 Grm. Platin; wenn man hieraus berechnet, in wieviel Doppelsalz 1 At. Platin, nämlich 1233,30 Platin enthalten ist, so erhält man die Zahl 6320,6, welche das Gewicht von 1 At. Morphinplatinchlorid ausdrückt. Zieht man von dieser Zahl ab das Gewicht von 1 At. Platinchlorid 2118,8 und das Gewicht von 1 Aeq. Salzsäure 455,13, zusammen also 2573,93, so erhält man die Zahl 3746,67 und damit das Gewicht von 1 At. Morphin. In dem Morphinplatinchlorid sind demnach enthalten 4201,80 salzsaures Morphin (3746,67 Morphin plus 455,13 Salzsäure) verbunden mit 1 At. = 2118,8 Platinchlorid.

Die Ausmittelung des Atomgewichts der organischen Basen durch Bestimmung der Säure, in ihren neutralen Salzen, würde ein ebenso einfaches Mittel abgeben, wenn man nicht in steter Ungewissheit bliebe über den Neutralitätszustand des Salzes. Viele neutrale Salze dieser Basen reagiren stark sauer, und andere, welche keine Säure und keine alkalische Reaction besitzen, müssen als basische Salze betrachtet werden. Verdünnte Salzsäure, die man in der Wärme mit Morphin vollkommen neutralisirt hat, nimmt beim Erkalten eine saure Reaction wieder an, es ist natürlich hier schwer zu entscheiden, ob neutrales salzsaures Morphin eine saure oder keine Reaction besitzen muss (Robiquet).

Die Salze der organischen Basen sind mehrentheils in kaltem oder warmem Wasser leichtlöslich, manche davon werden, wie die Ammelinsalze, durch kaltes Wasser unter Rücklassung einer gewissen Menge Basis zersetzt. Das schwefelsaure Jervin ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. Als eine beinahe allgemeine Eigenschaft, welche den organischen Basen zukommt, muss ihre Fähigkeit betrachtet werden, mit Gerbesäure eine in kaltem Wasser sehr schwerlösliche Verbind-



zung zu bilden. Die Salze von Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Delphinin, Emetin, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin werden von Gallusinfusion weiß gefällt; der Niederschlag löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser, setzt sich daraus in harzartigen Flocken ab, und löst sich in Alkohol und Aether. Der Luft ausgesetzt, verwandelt sich dieses gerbsaure Salz in ein gallussaures, was sich im Wasser löst, durch Alkalien wird die Gerbesäure entzogen. Sie enthalten im krystallisirten Zustande meistens eine gewisse Quantität Krystallwasser, welches sie bei einer Temperatur von 130° verlieren; es ist bemerkenswerth, dass die meisten Verbindungen derselben mit Wasserstoffsäuren ebenfalls Krystallwasser enthalten, ein Fall, welcher bei den Ammoniaksalzen bis jetzt nicht beobachtet worden ist.

Man ist übereingekommen, die organischen Basen in ihren Verbindungen mit gewissen Symbolen zu bezeichnen, ähnlich, wie dieses bei den organischen Säuren längst gewöhnlich ist. Die Symbole der letzteren werden durch die Anfangsbuchstaben ihrer Namen mit dem Minuszeichen (—), was hier ihren elektronegativen Charakter ausdrückt, gebildet; die Symbole der organischen Basen werden auf gleiche Weise, nur mit dem Zeichen plus (+) über den Anfangsbuchstaben ihrer Namen ausgedrückt.

$\text{Cl}_2\text{H}_2$ ,  $\overset{+}{\text{Ch}}$  + 3 aq. drückt aus chlorwasserstoffsäures Chinin mit 3 At. Krystallwasser.  $\text{SO}_3$ ,  $\overset{+}{\text{Ci}}$  + 2 aq. ist krystallisirtes schwefelsaures Cinchonin. Diese Bezeichnungsweise rührt von Berzelius her und verdient ihrer Einfachheit wegen allgemeiner benutzt zu werden.

Die organischen Basen erleiden durch Chlor, sowie unter gewissen Bedingungen durch Säuren eine Zersetzung. Das Chlor, mit einer organischen Basis und Wasser in Berührung, geht augenblicklich in Salzsäure über, die sich mit unzersetzter Basis zu einem salzsauren Salze vereinigt, das sich in Wasser löst; die weitere Einwirkung des Chlors erstreckt sich auf das im Wasser gelöste Salz.

Die Auflösung von Brucinsalzen färbt sich beim Einleiten des Chlors, ohne ihre Klarheit zu verlieren, gelb, braungelb, hochroth, blutroth, zuletzt geht die Farbe wieder in gelb über.

Eine Auflösung eines Strychninsalzes trübt sich bei dem ersten Einleiten von Chlorgas, die Blasen umgeben sich mit einer weißen Materie, welche in der Flüssigkeit schweben bleibt und so lange zunimmt, bis kein Strychnin mehr in der Auflösung vorhanden ist; es ist selbst dann noch ein Niederschlag wahrnehmbar, wenn 1 Theil Strychninsalz in 800 Theilen Wasser gelöst ist. Enthält das Strychnin Brucin eingemengt, so ist der Niederschlag durch Chlor nicht weiß, sondern gelb oder roth. Diese Erfahrung lässt sich benutzen, um Strychnin in einer Flüssigkeit zu entdecken, sie beweist auf eine unzweideutige Weise, dass das Brucin nicht eine Verbindung von Strychnin mit einem Harze ist, was kürzlich von Fufs behauptet wurde. Der Niederschlag aus dem Strychninsalze enthält Chlor und Stickstoff. Chinin und Cinchoninsalze werden durch Chlor gelb, rosenroth, violettroth, es schlägt sich ein rother, harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Luft braun, hart und pulverisirbar wird.

Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb. Narcotin wird

fleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich eine braune Substanz nieder, die beim Waschen grau wird. (Pelletier).

Setzt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin, die man mit Chlor gesättigt hat, Aezammoniak zu, so nimmt die Flüssigkeit eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges, chlorfreies (?) Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird unter Sauerstoffaufnahme an der Luft braun und liefert beim Abdampfen einen rothbraunen Rückstand, von dem ein Theil sich mit rother Farbe in Alkohol löst (Brandes und Leber).

Verbindungen besonderer Art geht das Jod mit den organischen Basen ein, sie sind von Pelletier entdeckt und untersucht worden.

Werden 2 Theile Strychnin mit 1 Theile Jod in siedendem Alkohol gelöst, so schlagen sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit gelbe, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen nieder, und aus der rückständigen Flüssigkeit krystallisirt bei weiterem Verdunsten jodwasserstoffsaurer Salz.

Versetzt man eine Auflösung von Brucin in Alkohol mit Jodtinktur, bei Vermeidung eines Ueberschusses, so schlägt sich ein braun orange-farbenes Pulver nieder, bei Ueberschuss von Jod ist der Niederschlag braun, harzig.

Cinchonin liefert mit Jodtinktur, auf ähnliche Weise behandelt, eine klare braune Flüssigkeit, welche beim Verdampfen zuerst safrangelbe Blättchen einer Jodverbindung, zuletzt jodwasserstoffsaurer Salz absetzt; Chinin verhält sich dem Cinchonin vollkommen gleich. Die ebenerwähnten Verbindungen werden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Freiwerden von Jod zersetzt, die Säure enthält die unveränderte Basis in Auflösung. Mit Kali oder Natronlauge werden sie unter Bildung von Jodkalium ebenfalls zersetzt. Am bemerkenswerthesten ist ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd; mit einer Auflösung davon in Berührung verlieren sie augenblicklich ihre Beschaffenheit, es entsteht das salpetersaure Salz der organischen Basis und gelbes Jodsilber. Wo der Sauerstoff des Kaliums oder der des Silberoxyds hinkommt, wenn sie in diesen Zersetzungen in Jodmetalle übergehen, ist nicht ausgemittelt. Es ist ferner nicht entschieden, ob diese von Pelletier entdeckten Verbindungen identisch sind mit einer Reihe von andern, die von Bouchardat als Verbindungen von Jod mit jodwasserstoffsaurer Salzen beschrieben wurden (*Comptes rendus IX p. 475*); sie werden dargestellt durch Vermischung einer Auflösung eines Salzes irgend einer organischen Basis mit einer Auflösung von Jodkalium, die man mit Jod gesättigt hat. Es entstehen meistens unauflösliche Niederschläge, welche die ganze Quantität der aufgelösten organischen Basis enthalten, es sind dies Gemenge mehrerer Verbindungen, die zum Theil krystallisirbar sind; mit Eisen und Zink in Berührung entstehen Doppelsalze von Jodeisen oder Jodzink mit den jodwasserstoffsaurer Salzen dieser Basen. Alkalien sollen sich mit diesen Verbindungen zerlegen in Jodkalium, in eine Portion unveränderter Pflanzenbasis und in eine andere veränderte Portion, welche den Sauerstoff des Kalis enthält und die alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt. Wenn sich dies bestätigt, so gäbe dieses Verhalten vielleicht ein Mittel ab, um Codein in Morphin, Cinchonin in Chinin überzuführen, da den Analysen nach beide nur in einem Atom Sauerstoff von einander abweichen.

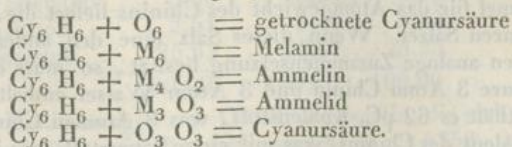
Aus der Eigenschaft dieser Basen, mit Jod Verbindungen einzugehen,

erklärt sich das Verhalten der Jodsäure zu den jodwasserstoffsäuren Salzen der meisten Basen, sie bringt darin, unter Freiwerden von Jod, gefärbte Niederschläge hervor, welche mit den oben beschriebenen identisch zu seyn scheinen (Pelletier, Serullas).

Das Morphin weicht in seinem Verhalten zu Jod von den obigen Pflanzenbasen gänzlich ab, mit Jod in irgend einer Form in Berührung entsteht lösliches jodwasserstoffsäures Morphin und ein brauner Körper, aus dem sich auf keine Weise mehr Morphin darstellen liefs.

Die Wirkung der Säuren auf die vegetabilischen Basen ist nur einer Erscheinung nach bekannt, und diese ist die Färbung, welche durch Zersetzung mehrerer Basen, vermittelt sauerstoffreicher Säuren, hervorgebracht wird. So wird z. B. Brucin durch einen kleinen Ueberschuss von Salpetersäure blutroth gefärbt, und da z. B. reines Strychnin unter den nämlichen Umständen diese Färbung nicht zeigt, so kann brucinhaltiges Strychnin hierdurch leicht erkannt werden. Salpetersäure und Jodsäure färben Morphin und seine Salze rosenroth.

Andere Basen, wie Harnstoff und Melamin erleiden durch die Einwirkung starker Säuren eine Veränderung. Wenn Harnstoff in concentrirter Schwefelsäure gelöst und gelinde erwärmt wird, so zerlegt er sich mit Hinzuziehung der Elemente von 2 Atomen Wasser grade auf in Kohlensäure und Ammoniak. Wird Melamin in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und unter Zusatz von Wasser eine Zeitlang gekocht, so zerlegt es sich ganz ähnlich wie der Harnstoff mit Zuziehung von 3 Atomen Wasser in Cyanursäure und in Ammoniak. Dieser Uebergang findet ebenfalls durch die Einwirkung von verdünnten Säuren statt, und man bemerkt hierbei, dass zwischen dem Uebergange des Melamins in Cyanursäure zwei Verbindungen entstehen, die ebenfalls Basen sind, das Ammelin und Ammelid. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist folgender. Bei der ersten Einwirkung der Säure wird eine gewisse Menge Stickstoff und Wasserstoff entzogen und ersetzt durch Sauerstoff, das Melamin geht hierdurch in Ammelin über, durch eine weitere Entziehung von Stickstoff und Wasserstoff und Ersetzung derselben durch Sauerstoff entsteht Ammelid und zuletzt aus dem Ammelid Cyanursäure. In allen diesen Umwandlungen sehen wir ein Aequivalent Sauerstoff in die Verbindung eingehen, und dafür austreten eine Quantität Stickstoff und Wasserstoff, ausdrückbar durch die Formel HN. Bezeichnen wir HN mit M, so lässt sich der Vorgang in folgender Weise versinnlichen.



Das Bemerkenswerthe in dieser Beziehung ist, dass mit der Aufnahme von Sauerstoff das Sättigungsvermögen des Melamins sich nicht ändert. Das Melamin enthält keinen Sauerstoff und ist die stärkste unter diesen Basen, das Ammelin enthält 2 Atome Sauerstoff und bedarf zur Bildung von neutralem Salz nicht mehr Säure als das Melamin, es ist eine schwächere Basis wie letzteres. Hieraus kann man wohl schliessen, dass die Fähigkeit dieser Körper, Salze zu bilden, ihre Basicität unabhängig ist von ihrem Sauerstoffgehalte; diese Fähigkeit scheint zu ihrem Wasserstoffgehalte oder zu einer Stickstoffverbindung, welche einen

Bestandtheil darin ausmacht, in einem bestimmten Zusammenhange zu stehen. Das Thebain wird z. B. in trockenem Chlorwasserstoffgase augenblicklich zersetzt in Salmiak und einen den Harzen ähnlichen Körper, der löslich ist in Alkalien und einen sauren Charakter besitzt. Dass das Ammoniak, was in dieser von Kane zuerst beobachteten Zersetzung an die Salzsäure tritt, nicht als solches in dem Thebain zugegen war, bedarf keines Beweises, dass sein Stickstoff aber in einer andern Form diesem Körper die Basicität gab, hierüber kann man nicht zweifelhaft seyn.

Die Vergleichung der Zusammensetzung der vegetabilischen Basen hat zu interessanten Beobachtungen geführt.

Vergleicht man z. B. die Atomgewichte des Chinins und Cinchonins mit einander, so wie sie durch die Analyse ihrer Platindoppelsalze erhalten worden sind, so bemerkt man sogleich, dass beide um das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander abweichen; und berechnet man auf ihre Atomgewichte die Verhältnisse an Elementen, so wie sie in den Analysen der Basen selbst erhalten wurden, so ergibt sich, dass das Verhältniss aller dieser andern Elementen vollkommen gleich ist, und dass die Abweichung in dem Atomgewichte in der That auf einem ungleichen Sauerstoffgehalte beruht.

Cinchonin in 100 Theilen	Chinin in 100 Theilen
C <sub>20</sub> . . . . . 78,18	C <sub>20</sub> . . . . . 74,37
H <sub>24</sub> . . . . . 7,66	H <sub>24</sub> . . . . . 7,30
N <sub>2</sub> . . . . . 9,05	N <sub>2</sub> . . . . . 8,60
O . . . . . 5,10	O <sub>2</sub> . . . . . 9,75
Atomgewicht: 1955,5	Atomgewicht: 2055,8

Das Cinchonin und Chinin können, wie diese Formeln zu zeigen scheinen, als Oxyde eines und desselben Radikals angesehen werden, und wenn die Analyse des Aricins von Pelletier sich bestätigt, so gehört zu der Gruppe der in den Chinarinden vorkommenden Basen eine dritte, welche 1 Atom Sauerstoff mehr als wie das Chinin enthält. Pelletier erhielt 71,0 Kohlenstoff, 7 Wasserstoff, 8 Stickstoff, 14 Sauerstoff, welche nahe mit der Formel C<sub>20</sub> H<sub>24</sub> N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> übereinstimmen, allein da das Atomgewicht desselben unbekannt ist, so kann man ihr keinen hohen Werth beilegen.

Einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der hier angenommenen Formel für das Atomgewicht des Chinins liefert die Analyse seines phosphorsauren Salzes. Wenn dieses Salz eine den anderen phosphorsauren Salzen analoge Zusammensetzung besitzt, so muss es auf 1 Atom Phosphorsäure 3 Atom Chinin und 3 Atom Wasser enthalten. Nach der Analyse enthält es 62 pC. Kohlenstoff, was 3 Atomen Chinin entspricht. Das Aequivalent des Chinins, was mit einer Sauerstoffsäure in Verbindung tritt, ist nämlich  $\frac{+}{h} + aq = C_{20} H_{26} N_2 O_3$ .

Ein ganz ähnliches Verhältniss hat man bei zwei im Opium vorkommenden Pflanzenbasen, dem Codein und Morphin, beobachtet. Analyse und Atomgewicht führen zu nachstehender Formel.

Codein	Morphin
in 100 Theilen	in 100 Theilen
C <sub>35</sub> . . . . . 74,27	C <sub>35</sub> . . . . . 72,38
H <sub>40</sub> . . . . . 6,93	H <sub>40</sub> . . . . . 6,74
N <sub>2</sub> . . . . . 4,92	N <sub>2</sub> . . . . . 4,80
O <sub>5</sub> . . . . . 13,88	O <sub>6</sub> . . . . . 16,18
Atomgewicht: 3702,2	Atomgewicht: 3602,

Aus der Betrachtung der ungleichen Atomgewichte geht hervor, dass gleiche Gewichtsteile Chinin und Cinchonin, ungleiche Mengen Säure zur Neutralisation bedürfen. Das Chinin bedarf weniger Säure als ein ihm gleiches Gewicht Cinchonin; das Chinin ist aber die an Sauerstoff reichere von beiden Basen, was zur Evidenz bestätigt, dass sie in Hinsicht auf ihr Sättigungsvermögen einem andern Gesetze folgen, wie die Metalloxyde, bei denen die Anzahl der Aequivalente von Säure, die zur Bildung von neutralem Salz erforderlich sind, genau ausdrückbar ist durch die Anzahl der Aequivalente von Sauerstoff, welche in dem Metalloxyd enthalten sind. Ein Metalloxyd, was 1 Aeq. Sauerstoff enthält, braucht ein Aequivalent, ein anderes, worin sich  $1\frac{1}{2}$  Aequivalent Sauerstoff befinden, bedarf  $1\frac{1}{2}$  Aequivalent Säure.

In dem Opium hat man außer Codein und Morphin noch zwei andere Basen aufgefunden, das Thebain und das Narcotin.

In zwei Analysen des ersteren erhielt Kane:

Kohlenstoff . . .	74,41 . . .	74,07
Wasserstoff . . .	6,78 . . .	6,89
Stickstoff . . . .	6,94 . . .	6,94
Sauerstoff . . . .	11,87 . . .	12,10
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Kane drückt diese Verhältnisse durch die Formel C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus, welche in der Festsetzung des Atomgewichtes des Thebains der Bestätigung bedarf.

Für die Zusammensetzung des Narcotins sind folgende Zahlen gefunden worden:

	J. L.	Regnault.	
Kohlenstoff . . .	65,00 . . .	64,91 . .	65,30
Wasserstoff . . .	5,50 . . .	5,96 . .	5,99
Stickstoff . . . .	2,51 . . .	3,46 . .	3,46
Sauerstoff . . . .	25,63 . . .	25,67 . .	25,25
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Nach den Bestimmungen der Quantität Narcotin, die sich mit 1 Aeq. Salzsäure verbindet, ist nach Regnault sein Atom = 5253, und hierauf berechnet, geben obige Zahlen die Formel C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>; die Analyse des Platindoppelsalzes führte für das Narcotin jene Zahl 5780 bis 5930, seine Formel würde hiernach seyn C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub>. Die Formel C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, wonach 100 Theile enthalten: 65,27 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 3,78 Stickstoff und 25,63 Sauerstoff, wurde von J. L. für das Narcotin zuerst angenommen.

Die bis jetzt erwähnten vegetabilischen Basen enthalten ein Aequivalent Stickstoff in derjenigen Quantität, welche man bedarf, um ein Aequivalent einer Säure damit zu neutralisiren, so viel Stickstoff demnach

als in den neutralen Ammoniaksalzen enthalten ist; es giebt nun noch eine Reihe von anderen, in denen der Stickstoffgehalt in einem Atom mehr wie ein Aequivalent beträgt; diese sind das Brucin, Strychnin, das Chelidinin und Jervin.

Die Analysen des Brucins von J. L. und Regnault führten zu folgenden Verhältnissen:

	J. L.		Regnault	
Kohlenstoff	70,88	—	70,60	70,88
Wasserstoff	6,66	—	6,67	6,88
Stickstoff	5,05	—	7,05	7,09
Sauerstoff	17,39	—	15,68	15,15
	100,00		100,00	100,00

Nach einer frühern Bestimmung von J. L. ist das Atomgewicht des Brucins 5057, und nach einer neueren von Varrentrapp und Will ist das Atomgewicht desselben in seiner völlig trockenen Platinverbindung 4860; hierauf berechnen sich folgende Verhältnisse:

J. L.	Regnault.
C <sub>44</sub> . . . 70,94	C <sub>44</sub> . . . 71,11
H <sub>50</sub> . . . 6,58	H <sub>50</sub> . . . 6,60
N <sub>3</sub> . . . 5,60	N <sub>4</sub> . . . 7,49
O <sub>8</sub> . . . 16,88	O <sub>7</sub> . . . 14,80
100,00	100,00

Atomgewicht: = 4740,5    Atomgewicht: = 4729,1

Regnault nimmt als Atomgewicht die Zahl 4995 und für die Formel des Brucins folgende an C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>.

Die Zusammensetzung des Strychnins ist nach der Analyse von

	J. L.	Regnault		
	in 100 Theilen			
Kohlenstoff . .	76,43	75,73	76,00	75,67
Wasserstoff . .	6,70	6,86	6,69	6,89
Stickstoff . . .	5,81	8,43	8,46	8,35
Sauerstoff . . .	11,06	8,98	8,85	9,09

Nach der Analyse des Strychninplatinosalzes ist das Atomgewicht des Strychnins 4404,4, auf welches berechnet obige Analysen zu folgender Formel führen:

J. L.	Regnault
C <sub>44</sub> 76,16	C <sub>44</sub> 76,36
H <sub>46</sub> 6,50	H <sub>46</sub> 6,51
N <sub>3</sub> 6,01	N <sub>4</sub> 8,04
O <sub>5</sub> 11,33	O <sub>4</sub> 9,09
100,00	100,00

Atomgewicht: = 4415,72    Atomgewicht: = 4404,25

Durch die Analyse mehrerer Strychninsalze kam Regnault auf die Zahlen 4326 — 4267, worauf er die Formel C<sub>32</sub>N<sub>3</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> berechnet, sie giebt in 100 Theilen 75,73 Kohlenstoff, 8,35 Stickstoff, 6,48 Wasserstoff und 9,44 Sauerstoff.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Brucins mit der des

Strychnins, so ergibt sich, dass ersteres die Elemente von 2 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff mehr enthält, als letzteres.

Die Analyse des phosphorsauren Strychnins von Regnault ist als ein entscheidender Beweis gegen die Richtigkeit seiner Formel für das Strychnin anzusehen. In diesem Salze fand er 60,69 Kohlenstoff und 5,86 Wasserstoff, entsprechend einem Gehalte von 80 pC. Strychnin. Enthielte das Strychnin 42 At. Kohlenstoff und wäre seine Zusammensetzung analog den anderen phosphorsauren Salzen, so müsste es entweder

nach der Formel  $P_2 O_5 + 2 (Sr, H_2 O) + aq.$ , oder nach der Formel

$P_2 O_5, Sr H_2 O + 2 aq.$  zusammengesetzt, d. h. die Phosphorsäure müsste mit 3 At. Basis verbunden seyn. Nach der ersten Formel würde das Salz 66,1, nach der andern nur 58,7 pC. Kohlenstoff haben liefern müssen. Beide Verhältnisse lassen sich mit dem wirklichen Gehalte nicht vereinigen. Enthält aber das Strychnin 44 At. Kohlenstoff, so enthält das

phosphorsaure Salz ( $P_2 O_5 + Sr H_2 O, 2 aq.$ ) 59,7 pC. Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff, was mit dem Versuche nahe übereinstimmt. Eine Untersuchung über die Zusammensetzung der phosphorsauren Salze der organischen Basen, würde wahrscheinlich Licht über manches Verhalten derselben verbreiten. Wie aus der Analyse des phosphorsauren Strychnins von Regnault hervorgeht, enthält es, wenn nur zwei Atome Wasser darin angenommen wurden, 60,8 pC. Kohlenstoff, was mit dem Versuch genau übereinstimmt, es müssen aber 3 At. Wasser darin angenommen werden, wenn die eintretende Basis in einer ähnlichen Form wie das Ammoniak in seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren darin enthalten ist.

Ein Gehalt von drei einfachen Atomen Stickstoff in einem Aequivalente einer Basis ist auffallend, allein nicht minder ungewöhnlich ist die Zusammensetzung der Verbindungen dieser Basen mit Jod, von denen Regnault bewiesen hat, dass sie die Basen in unverändertem Zustande enthalten.

Aus dem Kohlenstoffgehalte des Jodstrychnins, der von Regnault, und dem Jodgehalte, der von Pelletier bestimmt wurde, geht hervor, dass es auf 1 Aeq. Strychnin (4415, ..) 3 einfache Atome Jod enthält; ganz gleich mit diesem Jodstrychnin ist eine der Jodverbindungen des Brucins zusammengesetzt; ein zweites Jodbrucin enthält 6 At. Jod.

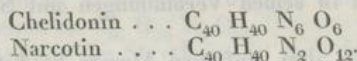
Der Jodgehalt dieser Jodverbindungen wäre hiernach gleich dem Stickstoffgehalt der beiden organischen Basen, sie enthalten nach den Bestimmungen von J. L. 3 einfache At. Stickstoff, und 1 Aeq. Basis verbindet sich mit 3 einfachen Atomen Jod; nach Regnault enthalten diese Jodverbindungen auf 4 At. Stickstoff in der Basis 3 At. Jod. Es kann nicht gelegnet werden, dass ein Gehalt von 2 Aeq. = 4 At. Stickstoff in einem Aequivalent Basis eine große Wahrscheinlichkeit für sich hat, und es ist möglich, dass in einer gründlicheren Untersuchung der Jodverbindungen, das Verhältniss des Jods zur Basis bei Entscheidung der Frage, wo in der Zersetzung derselben mit salpetersaurem Silberoxyd der Sauerstoff des Silberoxyds hinkommt, indem es in Jodsilber übergeht, ein anderes wird. Wenn sich hierbei jodsaures Silberoxyd bildet, was als Jodsilber in Rechnung genommen wurde, so wird der Jodgehalt sich vermindern müssen.

Beim Zusammenbringen einer vegetabilischen Basis mit Jod entsteht ein jodwasserstoffsäures Salz; wir nehmen an, dass bei Chinin, Cinchonin, Brucin, Codein und Strychnin der Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure vom Wasser, beim Morphin von der Basis selbst genommen wird, wo aber der Sauerstoff des Wassers hierbei hinkommt, ist ebenfalls nicht untersucht. Wie sich auch dies Verhältniss später herausstellen mag, soviel geht aus der Analyse des Chelidonins, einer Basis aus der Pflanzenfamilie der Papaveraceen, und der des Jervins, beide von Dr. Will angestellt, hervor, dass es zwei Pflanzenbasen sind, die in 1 Aequivalent mehrere Aequivalente Stickstoff enthalten. Durch die Platinbestimmung aus dem Doppelsalze, was das salzsaure Chelidonin bildet, berechnen sich für sein Atomgewicht die Zahlen 4502 und 4432. — Mit Zugrundelegung der durch Verbrennung erhaltenen Verhältnisse ist die Zusammensetzung des Chelidonins folgende:

	berechnet	—	gefunden
C <sub>40</sub> . . . . .	68,90	—	69,07
H <sub>40</sub> . . . . .	5,62	—	5,62
N <sub>6</sub> . . . . .	11,97	—	12,19
O <sub>6</sub> . . . . .	13,51	—	13,12
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Atomgewicht: berechnet = 4438,1; gefunden = 4434,9 u. 4502,8.

Vergleicht man die Formel des Chelidonins mit der von J. L. angenommenen Formel für das Narcotin, mit einer andern Basis aus der nemlichen Pflanzenfamilie, so ist eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung in die Augen fallend:



Addirt man zu den Elementen von 1 At. Chelidonin die Elemente von 6 At. Wasser, und nimmt 4 At. Ammoniak hinweg, so erhält man die Zusammensetzung des Narcotins. Versuche, die eine dieser Basen in die andere überzuführen, haben zu keinem Resultate geführt. In der Wurzel vom *Feratrum album* ist von Simon eine neue Pflanzenbasis des Jervin entdeckt worden, die Analyse von Dr. Will ergab für ihre Zusammensetzung:

	berechnet	—	gefunden	
C <sub>60</sub> . . . . .	76,41	—	75,96	75,60
H <sub>90</sub> . . . . .	9,36	—	9,54	9,74
N <sub>4</sub> . . . . .	5,89	—	5,38	5,38
O <sub>5</sub> . . . . .	8,34	—	9,09	9,28
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Atomgewicht: gefunden = 5902 — 6014; berechnet = 6001,75.

In der folgenden Tabelle sind die Zahlenresultate zusammengestellt, welche durch die Analyse verschiedener anderer Pflanzenbasen ausgemittelt wurden, es sind dies die Verhältnisse ihrer Elemente, denen kein rationeller Ausdruck unterlegt werden kann, indem das Aequivalent derselben durch ein näheres Studium ihrer Salze noch nicht festgestellt ist.



	Aricin. Pelletier.	Atropin. Liebig.	Coniin. Liebig.	Corydalin. Fr. Döbereiner.
Kohlenstoff . . .	71,0	70,98	66,91	63,05
Wasserstoff . . .	7,0	7,83	12,00	6,83
Stickstoff . . . .	8,0	4,83	12,81	4,32
Sauerstoff . . . .	14,0	16,36	8,28	25,80
	100,0	100,00	100,00	100,00

	Delphinin. Couërbe.	Emetin. Pelletier.	Narcein. Pelletier. Couërbe.	
Kohlenstoff . . .	76,69	64,57	54,73	57,02
Wasserstoff . . .	8,89	7,17	6,52	6,64
Stickstoff . . . .	5,93	4,30	4,33	4,76
Sauerstoff . . . .	7,49	22,96	34,42	31,58
	100,00	100,00	100,00	100,00

	Pseudomorphin. Pelletier.	Sabadillin. Couërbe.	Solanin. Blanchet.
Kohlenstoff . . .	52,74	64,18	62,11
Wasserstoff . . .	5,81	6,88	8,92
Stickstoff . . . .	4,08	7,95	1,64
Sauerstoff . . . .	37,37	20,99	27,33
	100,00	100,00	100,00

	Veratrin. Couërbe.	Menispermin. Dumas u. Pellet. Pellet. u. Couërbe.		Staphisain Couërbe.
Kohlenstoff . . .	71,48	66,75	71,89	53,57
Wasserstoff . . .	7,67	8,54	8,01	8,71
Stickstoff . . . .	5,43	5,04	9,57	5,78
Sauerstoff . . . .	16,42	19,60	10,53	11,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

J. L.

Basilicumöl (*Oleum Basilici aethereum*). Formel des daraus krystallisirten Stearoptens:  $C_{20}H_{44}O_6 = C_{20}H_{32} + 6H_2O$ .

Zusammensetzung (Dumas u. Peligot):

		in 100 Theilen		
		berechnet	gefunden	
20 At.	Kohlenstoff	1528,70	63,61	63,8
44 »	Wasserstoff	274,55	11,42	11,5
6 »	Sauerstoff	600,00	24,97	24,7
		2403,25	100,00	100,0

Das durch Destillation des Basiliakrautes (*Ocimum Basilicum*), einer der Familie der Labiaten angehörenden Pflanze, erhaltene, eigenthümlich aromatisch riechende ätherische Oel setzt beim Aufbewahren prismatische Krystalle von obiger Zusammensetzung ab. Sie sind nach Bonastre wenig löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in kochendem, und scheiden sich daraus in regelmässigen, weissen, durchsichtigen Tetraedern wieder ab. Von Weingeist, Aether, Salpetersäure, Essigsäure werden sie aufgelöst; Schwefelsäure färbt sie roth; die ammoniakalische Auflösung

wird durch Wasser getrübt. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe, wie die des Terpentingummihydrats und der sich aus dem ätherischen Oele der kleinen Cardamomen absetzenden Krystalle. Dumas u. Peligot. Das flüssige Basilicumöl ist nicht weiter untersucht.

**Bassora-Gummi** (*Gummi Bassora* — *Toritonense* — *Kutera*). Ein Gummi, welches von verschiedenen Arten der Acacia (*A. leucophaea*?) abgeleitet wird und in heller und dunkler gefärbten Stücken vom Ansehen des Kirschgummis vorkommt. Nur ein sehr geringer Theil desselben ist in Wasser löslich, worin es aufschwillt und eine schleimige, gallertartige Masse bildet. Nach Guerin-Vary besteht es aus 21,89 Pflanzenschleim (Bassorin), 5,60 löslichem Gummi (Arabin), 11,20 Wasser und 61,31 Asche.

Bassorin s. Pflanzenschleim und Gummi.

Baumöl s. Olivenöl.

**Baumwolle.** Sie wird von den Saamenkronen verschiedener Arten vom *Gossypium* (*G. herbaceum, arboreum etc.*) geliefert. Ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten gemäß ist sie als reine Pflanzenfaser zu betrachten, d. h. sie hat die mit der Stärke identische Zusammensetzung der reinen Zellsubstanz =  $C_6H_{10}O_5$  (Payen). Durch verdünnte Salzsäuren entfernt man daraus die fremden Einmischungen. Auf ihrer Fähigkeit, mit vielen Farbstoffen und Beizmitteln dauerhafte Verbindungen zu bilden, beruht die Baumwollenfärberei und Kattundruckerei.

Unter dem Mikroskop erscheint die Baumwolle als dreikantige Faser, was ihre raue Beschaffenheit erklärt, die ihre Anwendung als Charpie unzulässig und den Gebrauch baumwollener Tücher bei Schnupfen unangenehm macht. Auch kann man sie hierdurch in Geweben von der cylindrischen Wolle unterscheiden. Ihre Beimischung in leinenen und seidnen Zeugen lässt sich durch Behandlung derselben mit mäfsig starker Kalilauge erkennen, welche die Baumwolle zerstört, ohne die Wolle und Leinenfaser anzugreifen (vergl. Pflanzenfaser).

**Bdellium, Gummi Bdellii.** Im Handel kommen zwei Sorten dieses balsamischen Schleimharzes vor, die aber wohl nur durch Auslesen des natürlichen Harzes erhalten werden. Die erste Sorte bildet kleine, länglichrunde, röthliche Klümpchen, die durchscheinend, von schwachem widerlichem Geruche und bitter balsamischem, dem venetianischen Terpentin ähnlichen Geschmacke, ziemlich spröde, unschmelzbar sind und beim Verbrennen einen balsamischen Geruch verbreiten. Die zweite Sorte besteht aus grossen, dunkelbraun-röthlichen Klumpen, von glänzendem Bruch, etwas zähe, biegsam, zwischen den Zähnen klebend, und schwachem, myrrhenähnlichem Geruch und Geschmack. Spec. Gew., nach Brisson, = 1,371. Nach Pelletier enthalten 100 Theile: Harz 59,0; Gummi 9,2; Bassorin 30,6; ätherisches Oel (und Verlust) 1,2. Bei der trocknen Destillation liefert es essigsäures Ammoniak enthaltendes Wasser, stinkendes Oel und Kohle, die eine aus kohlen-säurem Kalk, Eisenoxyd und Kochsalz bestehende Asche giebt. Es ist noch zweifelhaft, von welcher Pflanze das Bdellium stammt. Es kommt aus Arabien zu uns, wird aber von *Daucus gummifer* Lam., einer in Italien, Sardinien wachsenden Umbellifera, nach Sprengel von einer in Arabien und Ostindien wachsenden Palmenart, *Borassus flabelliformis*, abgeleitet. — Wird kaum mehr gebraucht.

**Becher-Apparate**, auch wohl **Tassen-Apparate** (*Corona di tazze*), heißen diejenigen Volta'schen Batterien, bei welchen die heterogenen Metallplatten paarweise in mit Flüssigkeit gefüllte Glasbecher oder Glashäfen gestellt sind, zum Unterschiede von den stehenden oder liegenden Apparaten, welche im speciellen Sinne Volta'sche Säulen genannt werden, und die Metallpaare durch feuchte Pappe oder Tuchscheiben getrennt enthalten. Die Becher-Apparate haben den Vorzug, dass sie eine gleichmäßigere Berührung der Flüssigkeit und den Metallen gewähren, auch die Anwendung einer größeren Masse von ersterer erlauben und daher *ceteris paribus* eine länger anhaltende Wirkung geben. P.

**Behen- oder Been-Nuss-Oel**; *Oleum nucum Behen*; *huile de ben.* — Durch Auspressen der Kerne von *Hyperanthera* (*Guilandina* L.) *Moringa* Vohl., einem in Aegypten, Ceylon, Ost- und Westindien wachsenden, zur Familie der Leguminosen gehörenden Baume, erhaltenes fettes, nicht austrocknendes Oel. Es ist weißgelb, geruch- und geschmacklos, dickflüssig, milde und gefriert leicht. — Wird zu Parfümerien, zur Verfertigung des Jasminöls und anderer wohlriechender Oele, ehemals auch zu Salben u. s. w. verwendet.

**Beilstein** (*Nephrit*), ein derbes, grünliches Fossil von grobsplittrigem Bruch, welches im Orient und auf Neuseeland sich findet, und zu verschiedenen Geräthschaften verarbeitet wird. Nach einer Untersuchung von Kastner enthält es 50,5 Kieselsäure; 51 Talkerde; 10 Thonerde; 5,5 Eisenoxyd; 0,05 Chromoxyd; 2,75 Wasser. R.

**Beindorff's Apparat.** — Wir geben hier die Beschreibung dieses dem Pharmaceuten so wichtigen Apparates, dessen Zweckmäßigkeit zur Ausführung der meisten pharmaceutischen Arbeiten durch seine Einführung in eine so große Anzahl von Officinen hinlänglich dargethan ist.

*AAA* (Taf. VI. Fig. 11) ist der Ofen, wo die Einfeuerung *a* und das Aschenloch *b* ist, und oben mit einer gusseisernen Platte bedeckt ist. Er enthält einen länglichen abgerundeten, kupfernen verzinneten Kessel *B* mit einer mit einem Hahn *g* versehenen Abzugsröhre und einem fest angelötheten Deckel aus dick mit Zinn belegtem Gusseisen, der runde Oeffnungen von verschiedener Weite hat, mit angenieteten Hülsen von Zinn, in welche die Büchsen von Zinn, *h h h, h<sub>1</sub>*, oder Steingut, *h<sub>2</sub>*, mit einem zinnernen Ring passen; in die größere passt eine Abrauchschale *m* von Zinn, oder von Steingut *m<sub>2</sub>*, die auch mit Deckeln versehen seyn können, und dann zum Ausziehen dienen. Eine kleine Oeffnung enthält die, bis auf ein paar Zoll vom Boden des Kessels reichende, an beiden Enden offene zinnerne Röhre *l*, welche den Stand des Wassers im Kessel anzeigt; so lange sie keine Dämpfe entwickelt, ist sie untergetaucht, so wie sie aber starke Dämpfe entwickelt, ist das Wasser unter ihrem unteren Ende und es muss alsbald nachgefüllt werden. Durch die zinnernen Röhren *n n* communicirt dieser Kessel mit einem ganz gleichen *C*, welcher bloß durch die sich aus dem Kessel *B* entwickelnden Dämpfe, wenn die Hahnen der Röhren so gestellt sind, dass sie die Communication zulassen, erhitzt wird. Dieser enthält, neben den Büchsen *h h h*, die zinnerne Destillirblase *D*, welche einen zweiten durchlöchernten, aus 2 Hälften bestehenden Boden von Zinn *q q* hat, der leicht herausgenommen werden kann, und oben zur Seite eine Oeffnung hat, durch welche eine gekrümmte zinnerne Röhre *p* aus dem ersten Dampf-

kessel bis unter den durchlöcherten Boden reicht. Diese Vorrichtung dient, wenn wässerige Destillate oder ätherische Oele bereitet werden; der Kessel bleibt in dem Falle leer von Wasser, die zer kleinerte Substanz legt man trocken (oder, wie bei Senf- und Bittermandelöl, vorher mit kaltem Wasser stark angefeuchtet) auf den durchlöcherten Boden, die Wasserdämpfe aus dem Kessel *B* durchdringen sie so und destilliren mit ätherischen Theilen beladen über. Es versteht sich, dass in diesem Fall die Communication der Dämpfe nach anderen Seiten durch Schließen der Hahnen, Einsetzen aller Büchsen, Kessel u. s. w. gehindert werde. Werden geistige Flüssigkeiten destillirt, so fällt diese Vorrichtung weg; der durchlöcherte Boden wird herausgenommen, das zu Destillirende in den Kessel gefüllt, die Röhre entfernt und die Oeffnungen wie bei *i* mit Zapfen verschlossen. Die Wasserdämpfe erhitzen von außen die Flüssigkeit und sie destillirt schnell über. Mit der Destillirblase ist das Kühlfass *E* verbunden, welches den etwas abgeänderten Schröder'schen Kühlapparat enthält; die 3 Kühlröhren *r r r* münden unten in die gemeinschaftliche Ausflussröhre. Da alle Theile so gut in einander passen, dass kein Lutum nöthig ist, so destillirt man sehr leicht und es kann, obgleich die Blase klein ist, in kurzer Zeit eine bedeutende Menge destillirt werden. Das sich im Kessel *C* ansammelnde Wasser kann von Zeit zu Zeit durch den Hahn *g* abgelassen und als destillirtes benutzt werden. Die größeren Oeffnungen beider Kessel können übrigens auch dazu dienen, einen dicken zinnernen Ring mit 4 Oeffnungen zu Infundirbüchsen aufzunehmen. (Die Blase kann, mit einem Deckel verschlossen, auch als Extractionskessel benutzt werden.) Beide Kessel sind ferner durch die beiden mit Hahnen versehenen Röhren *o o* mit dem kupfernen, gut verzinnnten Wärme- und Abdampf-Behälter *F* verbunden, welcher ähnliche, bereits oben mit *m m* bezeichnete Extractions- und Abdampfschalen, so wie kleinere Schälchen, um Pflaster zu erweichen u. s. w. (wohl auch Infundirbüchsen) enthält. Er hat ein drittes Rohr *s s*, das durch das Kühlfass geht, um die sich condensirenden Dämpfe als destillirtes Wasser zu benutzen.

*G G* ist die mit diesem Apparate verbundene Dörre. Sie wird durch eine Luftheizung erwärmt. *c o* sind Kanäle von Gusseisen, deren Wände durch das Feuer im Feuerraum erhitzt werden; sie vereinigen sich bei *d* in einen gemeinschaftlichen Kanal, der sich bei *e* in die Dörre öffnet und so diese mit trockener warmer Luft erhitzt. Um die Dünste abzuleiten muss man oben am Deckel oder oben an der Thüre der Dörre eine verschließbare Oeffnung anbringen. *fff* ist der Rauchfang, welcher ebenfalls in einer Blechröhre durch die Dörre zum Erwärmen geleitet werden kann. Die zu erwärmenden Substanzen werden entweder auf die den Boden ausmachende Eisenplatte oder auf Horden u. s. w. ausgebreitet auf die Latten *t* gestellt. *M.*

Beinglas oder Milchglas — die milchweiße, nur durchscheinende Glassorte, die zu Lampenglocken u. dergl. gebraucht wird. Die weiße, undurchsichtige Beschaffenheit wird dadurch hervorgebracht, dass dem Gemisch für gewöhnliches weißes Glas ungefähr 10 Proc. weiß gebrannte Knochen (phosphorsaure Kalkerde) und 8 Proc. Mennige zugesetzt werden. Im Schmelzen ist dieses Glas klar und durchsichtig, erst beim Erkalten wird es milchig. *Wr.*

Beinschwarz, Knochenkohle, nennt man in der technischen

Sprache das Pulver von schwarzgebrannten Knochen, also ein inniges Gemenge von Knochenerde mit Thierkohle, welches wegen seiner Eigenschaft, gewisse Stoffe, namentlich färbende organische Materien, aus Auflösungen auf sich zu fällen, hauptsächlich in der Zuckerfabrication zur Reinigung des Zuckers angewendet wird. Es ist hierbei ganz unentbehrlich geworden und wird daher in außerordentlicher Menge fabricirt und verbraucht. Die Bildung dieses Products beruht darauf, dass durch Glühen bei abgehaltener Luft der mit dem phosphorsauren Kalk innig verwebte organische Bestandtheil der Knochen, der Knochenknorpel, zerstört wird, und die daraus abgeschiedene stickstoffhaltige Kohle dann wieder eben so innig mit der Knochenerde vermengt bleibt. Die Gewinnung geschieht auf mehrfache Weise, je nachdem man dabei zugleich die flüchtigen Verkohlungsproducte, namentlich das kohlen saure Ammoniak, zum Behuf der Salmiakfabrication gewinnen will, oder man diese unbenutzt verbrennen lässt und nur die Knochenkohle zum Gegenstand der Gewinnung macht. In letzterem Fall werden die zerschlagenen, durch Kochen in Wasser vorher von Fett befreiten Knochen in bedeckten gusseisernen Töpfen der Glühhitze ausgesetzt. Diese sind so beschaffen, dass der Boden des einen als Deckel für den anderen dienen kann, dass sie also je zu mehreren säulenförmig aufeinander gestellt werden können, und nur der oberste einer jeden Säule mit einem besonderen Deckel verschlossen zu werden braucht. Die Fugen zwischen den Töpfen und Deckeln werden mit Lehm verstrichen, um das Eindringen der Luft und das dadurch erfolgende Weissbrennen der Knochen zu verhüten. Ein Topf enthält 20 bis 25 Pfd. Knochen. Das Brennen geschieht in großen, den Töpferöfen ähnlichen Flammöfen, die 100 bis 150 solcher Töpfe fassen. Bei diesem Verfahren entgeht eine große Menge der sich entwickelnden Destillationsproducte der Verbrennung, ihr höchst übler Geruch würde für die ganze Umgegend unerträglich seyn. Sie müssen daher zerstört werden, was in einem besonderen, an den Verkohlungsöfen angebauten Flammofen geschieht; dieser ist mit ersterem so verbunden, dass dessen Schornstein die stinkenden Dämpfe unter den Rost des letzteren führt. Auf diesem Rost wird während des Knochenbrennens Flammfeuer unterhalten, so dass hier jene Dämpfe, mit Hülfe des Zugs eines hohen Schornsteins, womit der Flammofen versehen ist, vollständig verbrennen. Nach dem völligen Erkalten werden die schwarzgebrannten Knochen aus den Töpfen geschüttet; man erhält ungefähr 50 Pct. vom Gewicht der frischen Knochen. Nachdem diejenigen Stücke, die sich durch das Eindringen von Luft zwischen den Fugen weißgebrannt haben, aussortirt worden sind, werden die richtig schwarzen Knochen zwischen gerieften gusseisernen Walzen, zwischen welche sie aus einem hölzernen Trichter hinabfallen, gröblich zerkleinert, worauf sie zwischen horizontalen oder unter vertical auf einer horizontalen Bahn laufenden Mühlsteinen vollständig in Pulver verwandelt werden. Durch Sieben wird zuletzt das feine Pulver von den noch gröbereren Theilen geschieden.

Sollen die ammoniakalischen Producte benutzt, und also gesammelt werden, so geschieht die Verkohlung der Knochen in ganz ähnlichen, horizontal in der Feuerung liegenden Cylindern von Gusseisen, wie sie zur Entwicklung des Gases aus Steinkohlen in den Gasfabriken angewendet werden. Sie stehen in Verbindung mit Condensations-Anstalten von verschiedener Einrichtung, worin sich die Destillationsproducte verdichten und ansammeln. Die nicht condensirbaren stinkenden Gase wer-

den unter die Feuerung geleitet, wo sie verbrennen und so zugleich zur Feuerung beitragen.

Bei dem großen Verbrauch der Knochenkohle war es wichtig, ein wohlfeiles Verfahren zu kennen, wodurch der gebrauchten Kohle die Eigenschaft zu entfärben und zu reinigen, welche sie durch den Gebrauch verliert, wieder gegeben werden könnte. Allein diese Absicht kann nur unvollständig erreicht werden. Bloßes Ausglühen reicht nicht hin, da die von der Kohle aufgenommenen organischen Materien, besonders der Zucker, bei ihrer Verkohlung in den Knochenkohle-Poren eine glänzende, geschmolzene, nicht entfärbende Kohle zurücklassen würden. Durch bloßes Auswaschen mit heißem Wasser, Trocknen und Glühen sind die aufgenommenen fremden Materien nur unvollständig zu entfernen. Besser gelingt es dadurch, dass man die gebrauchte Kohle mit Wasser vermischt, durch Zusatz von Hefe den ihr anhängenden Zucker in Gährung versetzt, sie nachher auswäscht, trocknet und glüht, und zwar letzteres am besten mit frischen Knochen, oder vielleicht in Vermischung mit den bei der Destillation von Knochen oder Thierstoffen erhaltenen öligen Producten. (Ueber die Theorie der Wirkung der Knochenkohle s. den Art. Kohle).

Zu dem Beinschwarz sind auch die feineren Thierkohle-Pulver zu rechnen, die als schwarze Farbe gebraucht werden. Man nimmt hierzu mit Sorgfalt schwarz gebrannte Hammelsknochen, die mit Wasser sehr fein gemahlen werden, ganz besonders aber, für die schönste Schwärze, schwarzgebranntes Elfenbein. Wr.

Beinwell ist ein Kalktuff, welcher die Wurzeln von Pflanzen überzogen hat, und früher als *Lapis Osteocollae* officinell war.

Beizen. Mit diesem Ausdrücke werden in verschiedenen technischen Gewerben sehr verschiedenartige Operationen benannt, die aber alle darin übereinkommen, dass ein Stoff mit einer scharfen salzigen Flüssigkeit getränkt wird. Wir behandeln hier das Beizen nur in dem Sinne, in welchem es in der Färberei gebraucht wird, wo es die Application von Salzaufösungen auf den zu färbenden Stoff bezeichnet, damit dieser hierdurch in den Stand gesetzt werde, ein im Wasser aufgelöstes Pigment dauerhaft mit sich zu verbinden.

Es tritt nämlich nur eine geringe Zahl von Farbestoffen mit dem Zeuge, das in ihren Auflösungen digerirt wird, für sich schon oder durch bloße Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in eine unauflösliche, eine dauerhafte Farbe darstellende, Verbindung. Die Mehrzahl der Pigmente sind zwar auch nur schwach mit ihren Lösungsmitteln verbunden und setzen sich aus denselben leicht an andere Körper ab, die einige Anziehung zu ihnen äußern, z. B. an Kohle, an Wolle, Pflanzenfaser; aber umgekehrt vermag doch weder die Anziehung der Pigmente zu diesen von ihnen gefärbten Körpern, noch die Einwirkung der Luft ihre fernere Auflöslichkeit im Wasser aufzuheben (s. die Artikel Farbestoffe und Färberei). Wird daher ein zu färbendes Zeug in eine Färbeflotte gebracht, welche ein Pigment dieser zweiten Art aufgelöst enthält, so wird dieses zwar die Faser durchdringen, aber durch Waschen mit kaltem und zumal mit heißem Wasser fast gänzlich und unverändert wieder aus der Faser entfernt werden können. Diese gleichen Farbestoffe aber haben die Eigenschaft, mit Erd- und Metalloxyden und Salzen so innige Verbindungen einzugehen, dass sie selbst den stärksten

Säuren ihre Basen zum großen Theile entziehen. Wässrige Auflösungen von organischen Färbestoffen mit Erd- oder Metalloxyden, oder mit darin unlöslichen basischen Salzen gekocht, z. B. mit den Hydraten des Eisen- und Kupferoxyds, mit Bleioxyd, mit drittelschwefelsaurem Thonerdekali, mit basischem Zinnchlorür, bilden unlösliche Niederschläge, aus dem Farbestoffe mit dem Oxyd u. s. w. bestehend, und lassen in der Auflösung nur die das Pigment in seiner natürlichen Verbindung begleitenden Gummi, Pflanzenleim, Extractivstoffe u. s. w. zurück. Werden die gleichen Auflösungen von Pigmenten mit neutralen oder sauren Erd- und Metallsalzlösungen zusammengebracht, so bilden sich meistens doppelte Verbindungen, eine lösliche, aus einem Theile des Pigments mit einem sauren Salze, und eine unlösliche, aus dem größeren Theile des Pigments mit einem basischen Salze bestehend, welche letztere, je nach der Natur des Pigments und des Salzes, sich mehr oder weniger schnell, mehr oder weniger cohärent ausscheidet. Das Pigment äußert hierbei Anziehung sowohl gegen die Base als gegen die Säure des Salzes. Während es in dem aufgelösten Theile, in der sauren Verbindung, mit der Säure des Salzes wahrscheinlich auf eine ähnliche Weise zusammentritt, wie das Indigoblau mit der Schwefelsäure in der Indigoblauschwefelsäure, verbindet sich ein anderer Theil des Pigmentes mit dem basischen Salze und ersetzt hier, in der Rolle einer Säure, den ausgeschiedenen Antheil der Säure des Salzes, und zwar bedarf es hierzu einer um so größeren Menge des Pigments, je geringer seine Sättigungscapacität als Säure gegen jene der Säure des Salzes ist. Diese gefärbten Niederschläge, aus einem unlöslichen oder schwerlöslichen Doppelsalze, der pigmentsauren Basis und der essig- oder schwefelsauren Basis bestehend, heißen Lacke. Nur indem solche gefärbte Doppelsalze, solche Lacke, auf der Wolle, der Seide, der Baumwolle erzeugt werden, werden diese Färbestoffe der zweiten Art für die Färberei anwendbar. Da aber dieser Färbestoffe bei weitem mehr sind, als der ersteren Art, so beruht der wichtigste Theil der Kunst auf der zur Erzeugung dieser Niederschläge erforderlichen Behandlung der Zeuge mit den geeigneten Erd- und Metallsalzen, d. h. auf dem Beizen. Bei weitem nicht alle löslichen Erd- und Metallsalze, in welchen die Pigmente unlösliche gefärbte Niederschläge, Lacke, erzeugen, können als Mittelglieder zwischen dem Pigmente und der thierischen und Pflanzenfaser, d. h. als Beizen, dienen. Untersuchen wir deshalb zur Aufhellung der beim Beizen und Färben mit adjectiven Pigmenten vorgehenden chemischen Prozesse

A) das Verhalten der Wolle, Seide und der Pflanzenfaser zu den löslichen Erd- und Metallsalzen,

so finden wir, dass die Wolle, und in etwas geringerem Grade auch die Seide, gleichermassen eine bedeutende Anziehung äußern gegen basische Salze, wie gegen saure und gegen Säuren, insbesondere gegen Schwefelsäure; z. B. in der Färbung durch die Indigoblauschwefelsäure. Die Wollenfaser wird sich deshalb, wo eine Salzlösung auf oben angegebene Art durch ein Pigment zerlegt wird, eben sowohl von der löslichen Verbindung wie von der unlöslichen aneignen. Wir finden dagegen, dass die Baumwollen- und Leinfaser vorzugsweise nur mit solchen Salzen in Verbindung tritt, welche zur Bildung eines basischen Salzes geneigt sind; ferner, dass diese Verbindung erst dann eine feste wird,

wenn das basische unlösliche Salz auf und in der Faser erzeugt wird, und dass die Faser zur Bildung des durch andere Ursachen, z. B. Oxydation, bedingten basischen Salzes fördernd mitwirke. Für sich schon äufsern Anziehung zur Baumwollen- und Leinfaser nur die löslichen Salze der Thonerde und des Eisenoxyds. Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen, in neutralen und selbst in sauren Auflösungen derselben behandelt, nehmen hieraus mehr des Thonerde- und des Eisenoxydsalzes in sich auf, als nur das Maafs der Flüssigkeit enthält, mit dem sie sich imprägnirt haben; sie lassen also die Salzlösung verhältnissmäfsig ärmer an Thonerde oder Eisen zurück. Es scheint durch die Versuche von Thénard und Roard, angestellt in dem Laboratorium der Gobelins in Paris, ausgemacht, dass vom Alaun das ganze Salz aufgenommen und seine Zersetzung zum basischen Salz erst durch das nachfolgende Ausfärben bewirkt werde. Aber selbst dieser noch unzersetzte Alaun ist mit der Faser schon so fest verbunden, dass er ihr durch reines Wasser nicht mehr vollständig entzogen werden kann. Die Eisenoxydsalze aber, welche die Baumwolle selbst aus sauren Lösungen in Schwefelsäure oder Salpetersäure mächtig anzieht, sind mit derselben als basisches Salz verbunden, und zwar so fest, dass sie selbst durch heifses Wasser nicht mehr aufgelöst werden. Noch fester aber verbindet sich die Faser und mit mehr dieser Salze, wenn der Uebergang derselben in den basischen und unlöslichen Zustand auf der Faser selbst durch Umstände veranlasst wird, z. B. bei der essigsauren Alaunbeize durch Erhitzung, bei Eisenoxydulsalzen durch Oxydation. Die anderen Salze haben im löslichen Zustande so wenig Verwandtschaft zur thierischen oder vegetabilischen Faser, dass die mit ihnen getränkte Faser nicht mehr des Salzes aufnimmt, als das Maafs der eingedrungenen Flüssigkeit enthielt, und dass sie, selbst wenn das Salz auf ihr eingetrocknet worden ist, durch Auswaschen in warmem Wasser alles wieder verliert. Auch beweiset die Neigung mehrerer dieser Salze, auf der Faser beim Trocknen zu krystallisiren, dass sie nur mechanisch adhäriren. So die Salze der Bittererde, des Kupfers, Zinns, Zinks, Bleies, Mangans etc. Dennoch sind auch diese Basen mit der Faser in eine feste, und zwar in sehr dauerhafte Verbindung zu bringen, wenn sie durch äufere Kräfte auf der Faser in einen unlöslichen Zustand übergeführt werden, z. B. wenn das mit schwefelsaurem Kupfer getränkte Zeug durch Kalklauge oder durch arseniksaures Kali genommen, und somit Kupferoxydhydrat oder Scheele'sches Grün auf dem Zeug erzeugt wird, oder wenn der das Zeug durchdringende Bleizucker durch geeignete Durchnahmsbäder auf demselben in Bleioxyd, in kohlensaures oder schwefelsaures Blei verwandelt wird.

#### B) Verhalten der Wolle, Seide und Pflanzenfaser zu den Salzen in Verbindung mit den Pigmenten.

Da die nächste Wirkung der Pigmente auf die löslichen Erd- und Metallsalze, wie oben gezeigt, in der Bildung eines gefärbten basischen Salzes, eines Lacks, besteht, so ist gerade durch diese Wirkung die Möglichkeit gegeben, dass aufser jenen schon an sich leicht und fest mit der Faser verbindbaren Thonerde- und Eisenoxydsalzen auch noch andere Erd- und Metallsalze mit der Faser in eine feste Verbindung treten und somit Mittelglieder werden zur Befestigung des löslichen Pigments auf



der Faser zu einer dem Wasser und oft selbst den verdünnten Säuren und Alkalien, so wie dem Einfluss der Luft und des Lichts dauerhaft widerstehenden Farbe. So ist der Färbestoff des Blauholzes für sich allein mit der Wolle und Baumwolle nicht fest zu verbinden, und wird von heißem Wasser vollständig wieder ausgezogen. Schwefelsaures Kupfer, mit dem die Wolle und Baumwolle getränkt worden, lässt sich ebenfalls vollständig wieder auswaschen. Werden hingegen durch Zusammenbringen von Blauholzabsud und von schwefelsaurem Kupfer diese beiden Stoffe in so weit zersetzt, dass sich ein Theil des Kupfersalzes mit mehr Säure und einem Theil des Färbestoffs gelöst, ein anderer Theil mit weniger Schwefelsäure und dem Reste des Färbestoffs niederschlagen in der Flüssigkeit befindet, und wird dann in diese Färbeflotte Wolle oder Baumwolle gebracht, so vereinigt sich der Niederschlag mit der Faser also, dass die dreifache Verbindung zwar keine schöne, aber doch eine dem Wasser und selbst den Seifen gut widerstehende Farbe bildet, die auch gegen das Licht weit solider ist, als der unverbundene Färbestoff für sich. Das schwefelsaure Kupfer hat also hier das Mittel gegeben, durch beiderseitige Einwirkung das Blauholzpigment mit der Faser zu verbinden; es bildete die Basis des Färbestoffs, die Beize im weiteren Sinne des Wortes.

Dieses Färben durch unmittelbares Zusammenbringen des Pigments, des Beizmittels und des Zeugs wird besonders da stattfinden können, wo die Beize in der Färbeflotte nur einen sehr langsam niederfallenden Niederschlag bewirkt, und wo die Anziehung des Zeugs zu diesem Niederschlag groß ist. Wird dann das Zeug in dieses Gemisch der Beize und des Färbestoffs gebracht, so bildet sich die unlösliche Verbindung des Beizmittels und des Pigments erst auf und in dem Zeug und durch Mitwirkung des Zeugs. Gefärbte Niederschläge, welche sich für sich nur sehr langsam ausscheiden würden, bilden sich rasch und in Menge, wenn Wolle, Baumwolle u. s. w. zu gleicher Zeit ins Bad gebracht wird. Dieser Vorgang beweist, dass, eben so wie bei der Färbung mit substantiven Färbestoffen (siehe den Artikel Färberei), so auch hier die chemische Verwandtschaft der Faser zu der sich niederschlagenden Verbindung im Prozesse des Färbens mitwirkend ist, und nicht die bloße mechanische Adhäsion die Farben auf den Zeugen fixirt. Dieses Färben durch unmittelbares Zusammenbringen des adjectiven Pigments, des Beizmittels und des Zeugs findet bei der Wolle und der Seide fast durchgehends Statt. Zumal die Wolle äußert eine solche Anziehungskraft zu den in der Flotte schwebenden Farbeniederschlägen, dass man mit ihr im Stande ist, eine Flotte fast gänzlich zu erschöpfen. Auch die Baumwolle kann in vielen Fällen, besonders mittelst längerer Einwirkung durch solch unmittelbares Zusammenbringen satt und fest gefärbt werden.

Viele Salze schlagen jedoch die Färbestoffe sehr rasch nieder. Dieses geschieht besonders, wenn das Salz und die Pigmentlösung in concentrirtem Zustande zusammentreffen, wie es zur Erzeugung dunkler und sehr satter Farben nöthig ist. Auch ist der gefärbte Niederschlag oft flockenartig und voluminös, und vermag nicht mit der Flüssigkeit, in der er suspendirt ist, in die feinsten Zwischenräume der zu färbenden Stoffe einzudringen. Seine eigne Cohäsion überwiegt die schwache Affinität der Pflanzenfaser gegen den gefärbten Niederschlag. In diesen Fällen (und diese sind sehr zahlreich in der Färberei) wird es nöthig,

um den Niederschlag nicht in der Flotte, sondern unmittelbar auf und in der Faser, zu erzeugen, die Operation zu trennen. Hier treten nun in der praktischen Färberei verschiedene Wege ein. *a)* Entweder wird das Garn oder Zeug zuerst in die Auflösung des Färbestoffes gebracht und dann in die Salzlösung. Dieses Verfahren ist für helle Farben vielfach anwendbar, und empfiehlt sich besonders durch die leicht damit zu erzielende Gleichförmigkeit der Färbung. Durchgehends wird es angewendet bei der einfarbigen Färbung mit gerbestoffhaltigen Pigmenten und folgender Eisen- oder Kupferbeize für Grau, Falb, Hellbraun u. dgl., weil diese Pigmente schon für sich und ohne Mitwirkung des Beizmittels mit dem Zeuge sich fest vereinigen (siehe Färberei). *b)* Oder man imprägnirt zuerst die Faser mit der Salzlösung und dann erst mit dem Färbestoff; dieses nennt man das Beizen im engeren Sinne des Wortes, die Salzlösung oder das Gemenge von Salzen die Beize, und das darauf folgende Einbringen in den Färbestoff das Ausfärben. Der auf der Faser durch das successive Beizen und Ausfärben zu bildende gefärbte Niederschlag wird um so mehr sich nur auf der Faser und nicht auch im Färbebade erzeugen, es wird also um so weniger Färbestoff verloren gehen, und die Färbung um so satter und lebhafter ausfallen, je mehr die Beize sich schon vor der Berührung mit dem Pigmente in einem unlöslichen Zustande auf der Faser befunden und je richtiger das Maass der Concentration des Bades und das quantitative Verhältniss zwischen Beize und Pigment getroffen ist. Es erhellt nun aus dem oben über die Wirkungsweise der Salze auf die Pigmente und auf die Zeuge Gesagten, dass als Beize im engeren Sinne des Wortes nur die Thonerde- und die Eisensalze aufgeführt werden können. Denn nur diese treten schon vor der Berührung des Pigments in eine feste und unlösliche Verbindung mit der Faser, welche durch den Hinzutritt des Pigments noch inniger und dauerhafter wird. Vor Allem eignet sich die Thonerde, theils wegen ihrer weissen Farbe als Hydrat und als basisches Salz, theils wegen ihrer grossen Zertheilung, wenn sie frisch gefällt ist, und vorzüglich wegen der Neigung vieler ihrer löslichen Salze, in basische Salze überzugehen, die sich fest mit der Faser verbinden, zur Basis für die aus wässriger Auflösung sich ausscheidenden Pigmente, für Wolle und Seide ebensowohl, wie für die vegetabilische Faser. Das Eisenoxyd wird zur Beize besonders geschickt durch seine grosse Affinität zur Baumwolle und zum Leinen. Dagegen liefern die Salze des Zinns, Bleis, Zinks, Kupfers, Mangans und Quecksilbers erst dann mehr oder weniger dauerhafte Verbindungen mit der Faser, wenn sie schon mit dem Pigment vereinigt und von diesem zu einem unlöslichen pigmentsauren Niederschlage zersetzt, zur Faser treten; besser noch, wenn sie, in dem Augenblicke, wo sie mit dem Pigmente zusammentreten und durch dasselbe zersetzt werden, auch die Faser, die sie färben sollen, vorfinden oder sich selbst auf und in derselben befinden. Sie eignen sich deshalb sämmtlich nicht zum Beizen im engeren Sinne des Wortes; wohl aber werden sie, und zumal sehr häufig die Zinnsalze, gebraucht.

- a)* zum Färben beim unmittelbaren Zusammenbringen von Pigment, Beize und Zeug im gleichen Bade (Scharlachfärberei auf Wolle mit Cochenille, Quercitrongelb mit Zinnsalz auf Wolle, die sogenannten Physikbäder in der Seidenfärberei u. s. w.);
- b)* zum vorausgehenden eigentlichen Beizen, aber ohne darauf folgen-

des Trocknen, Waschen und Reinigen, wo also die dem Zeuge adhärende Beize mit in die Färbellotte hinübergebracht, und somit dem Pigment ein Theil des Beizmittels beigebracht wird: ein Verfahren, welches mit dem sub *a*) bezeichneten unmittelbaren Zusammenbringen zusammenzufallen scheint, aber *in praxi* keineswegs aufs Gleiche herauskommt (so Blauholzviolett und Fernambukroth auf Baumwolle);

c) vermengt mit dem sehr concentrirten und mit Gummi etc. verdickten Pigment zum Tafeldruck.

Wir verweisen für das Einzelne auf die Artikel: Alaun, neutralisirter Alaun, Alaunbeize, Eisenbeize, Zinnbeize, Kupferbeize, und fügen hier über die Wirkungsart und den Gebrauch der Beizen im Allgemeinen noch Folgendes bei:

**Einfluss der Basis.** Die chemische Natur der Basis wirkt wesentlich auf die Färbung des Pigmentniederschlags. Die Salze, deren Basis ein weißes Oxyd ist, stellen das Pigment in seiner natürlichen Grundfarbe dar, jedoch so, dass jede besondere Beize dieselbe in etwas schattirt. Solche sind die Alaun- und die Zinnbeizen. Dagegen verwandeln die Beizen, deren Basis ein gefärbtes Oxyd ist, von Eisen, Kupfer, Mangan u. s. w. die ursprüngliche Farbe in eine dunklere.

**Einfluss der Säure.** Sehr bedeutend in den Beizen ist die Natur der Säure, theils zur Nüancirung der damit erzeugten Farbe, theils weil die gleiche Salzbase nicht aus der Verbindung mit allen Säuren gleich stark an die Faser abgegeben wird. So muss Wolle für alle satten und lebhaften Farben nicht in bloßem Alaun, sondern in Alaun und Weinstein angesotten werden; gewöhnlich in einem Gemenge von 4 Th. Alaun und 1 Th. Weinstein. Es erzeugt sich dabei ein Theil weinsaurer Thonerde, wodurch nicht sowohl eine größere Auflöslichkeit des Alauns bezweckt, als vielmehr eine vermehrte Verbindung der Thonerde mit der Wollenfaser, so wie eine vortheilhafte Nüancirung der Färbung, zumal der dadurch mehr ins Scharlach geführten rothen Farbe, erreicht wird. Aus gleichem Grunde ist die Anwendung der essigsauren Thonerde und des essigsauren Eisens für die Baumwolle unerlässlich. Es verbindet sich aus gleich starken Auflösungen mehr essigsaure Thonerde mit der Baumwolle, als schwefelsaure, und liefert, auch ohne dass vor dem Färben getrocknet, und somit ein unauflösliches basisches Thonerdesalz in der Faser fixirt würde, doch eine sattere Farbe. Ein Ueberschuss von Säure hindert im Allgemeinen eine beträchtliche Anhäufung der Beize im Zeug. Daher der Vorzug des Eisenalauns vor den sauren Lösungen des schwefel- und salpetersauren Eisenoxyds. Hierin, und nicht in der verminderten Krystallisirbarkeit, liegt auch der Vorzug des mit einem Alkali versetzten Alauns vor dem gewöhnlichen, welcher, auch wenn sogleich auf die Beize gespült, also nicht durch die Hitze beim Eintrocknen das unlösliche drittelschwefelsaure Thonerdekali niedergeschlagen worden ist (siehe neutralisirter Alaun), doch eine sattere Färbung hervorbringt. Umgekehrt würde gänzliche Entfernung der Säure eben so wenig zweckdienlich seyn. Denn obschon die animalische und besonders auch die vegetabilische Faser bedeutende Verwandtschaft zu einigen Oxyden hat, wie denn z. B. Blei- und Eisenoxyd sich sehr innig mit derselben verbinden, wenn sie durch ein Alkali darauf niedergeschlagen worden sind, so liefern doch die auf solche Weise vorbereiteten Zeuge im Ausfärben nie eine satte und lebhafte

Farbe, und selbst mit den Pigmenten, welche die Salze rasch und voll niederschlagen, vereinigen sich die Oxyde nur langsam und mit Hülfe der Siedhitze. Es ist also für die Erzeugung einer lebhaften und satten Farbe offenbar eine Verbindung der Basis mit einem gewissen Antheil Säure erforderlich. (Vergl. den Artikel Zinnbeize.)

Zur Befestigung der Beize auf der Faser dient bei der Wolle vorzüglich die Anwendung einer höheren Temperatur. Für sehr viele Farben wird die Wolle durch Beize vorbereitet, indem in einem kochendheissen Bade, welches Alaun, Weinstein und, je nach Bedürfnissen, Zinnbeizen, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Schwefelsäure u. dgl. enthält (der Sud genannt), dieselbe 1 bis 1½ Stunde bearbeitet (angesotten) wird, worauf sie nach gehörigem Verkühlen einen oder mehre Tage nass liegen bleibt, damit die Salze die Wolle gehörig durchdringen. Seide, Baumwolle und Lein dürfen beim Beizen nicht einer 35° übersteigenden Wärme ausgesetzt werden; aber auch hier sucht man durch längeres Einlegen und verdoppeltes Durchnehmen durch die Beize eine vollkommene Durchdringung zu erreichen. Die beiden Hauptmittel jedoch zur Befestigung der Beizen auf der Faser liegen, neben der Anwendung der essigsauren Beizsalze, im Galliren (Schmacken) und im Trocknen.

Das Trocknen auf die Beize kann nicht auf alle Beizen Nutzen bringen. Da der Alaun im Trocknen keine Schwefelsäure abgiebt, so wird durch dieses Mittel keine grössere Anhäufung und keine Befestigung dieser Beize erhalten. Eben so wenig bei einer Beize aus schwefelsaurem Kupfer oder Eisenoxydul, welches letztere noch dazu, wenn auf ihm getrocknet wird, durch ungleiche Oxydation fast unvermeidbare Ungleichheiten zur Folge hat. Schwefelsaures Zinnoxidul und Zinnchlorür, wie Zinnchlorid, können, ohne die Faser beträchtlich anzugreifen, nicht auf dem Zeuge eintrocknen. Schwefelsaures und salpetersaures Eisenoxyd, das sich mit der Baumwolle so leicht verbindet, darf doch nicht auf derselben eingetrocknet werden, ohne dass vorher schon ausgewaschen worden wäre. Die Anwendung von Essigsäure bringt auch nicht überall Nutzen. Essigsaures Blei, Kupfer, Zink geben im Trocknen keine Essigsäure ab; sie krystallisiren leicht auf der Faser, und lassen sich nach dem Trocknen durch Wasser eben so leicht von dem Zeuge wieder abwaschen, wie vor und ohne das Trocknen. Desto wesentlicheren Nutzen aber bringt das Trocknen auf die essigsaure Alaunbeize und auf essigsaures Eisenoxyd. Hier verdunstet ein bedeutender Theil der Essigsäure, und auf dem Zeuge bleibt, bei der Eisenbeize, neben neutralem auch ein unlösliches basisch essigsaures Salz, und bei der Alaunbeize, neben basisch essigsaurer Thonerde, zugleich ein überbasisches schwefelsaures Thonerdekali (siehe den Artikel Alaunbeize). Die Folge hiervon ist nicht nur im Allgemeinen, dass das schon vor der Berührung des Pigments mit einem unlöslichen Salze innig verbundene Zeug jetzt im Ausfärben sattere oder wenigstens doch haltbarere Farben annimmt, sondern im Besondern auch, dass das durch das Trocknen unlöslich gewordene Beizsalz sich in den folgenden Reinigungs- und Ausfärbebädern nicht ablöst, und sich also auch nicht über solche Stellen verbreitet, die etwa ungefärbt erhalten werden sollen. Darum muss das Trocknen immer angewandt werden bei der örtlichen (topischen) Färberei, dem Zeugdruck, da ohne dasselbe die erzeugten Farben sich nicht auf den Raum beschränken würden, den die Zeichnung an-

weist. Es zieht dagegen das Trocknen auch mehre Nachtheile mit sich. Bei einem nicht sehr sorgfältigen Verfahren wird theils durch Krystallisation, theils durch Oxydation ungleiche Anhäufung der Beize auf dem Zeuge verursacht und Flecken im Ausfärben erzeugt. Dieses geschieht besonders gern bei Eisenoxydul-, Blei-, Kupfer- und Manganbeizen. Durch gehörige Beschleunigung des Trocknens und gleichmäßige Ausbreitung des Zeugs während desselben (mittelst kupferner, durch Dampf erwärmter Cylinder, oder indem man das Zeug unter fortwährendem Wechsel heißer trockner Luft, zwischen hölzernen Walzen ausgespannt, auf und nieder gehen lässt) kann diesem Uebelstande bei Geweben entgegenarbeitet werden, nicht so leicht aber bei Garnen. Da für diese noch ein zweiter Nachtheil des Trocknens eintritt, nämlich die Schwierigkeit eines gleichförmigen Wiedernetzens, auch hier nicht der Zweck einer nur örtlichen Färbung, wie beim Zeugdruck, zum Trocknen auf die Beizen zwingt, so wird für Garne und für einfärbige Gewebe in den meisten Fällen auf die Beizen nicht mehr getrocknet.

Als ein zweites Mittel zur Befestigung der Beizen wurde ehemals und wird zum Theil noch jetzt, neben der Anwendung der essigsauren Beizsalze und neben dem Trocknen, und auch ohne dasselbe, das Galliren oder Schmacken angewendet. Die mit dem Absude von Galläpfeln, Knoppeln, Sumach oder Eichenlohe heiß imprägnirte Faser zieht sowohl die Gerbesäure als den gelblichen und falben Färbestoff dieser Pigmente sehr fest in sich, und nimmt darauf aus der gleichen Alaun-, Blei-, Kupfer- oder Zinnbeize einen weit stärkeren Antheil, zum Theil als gerb- und pigmentsaures Oxyd, also in unlöslicher Gestalt, in sich auf. Es ist dieses Galliren und folgendes Beizen ein eigentliches Färben (Vorfärben), durch welches nicht nur die Thonerde als pigmentsaures Salz, sondern auch die sonst durch Auswaschen leicht wieder von der Faser zu entfernenden Kupfer-, Blei- und Zinnoxide als Lacke fest mit dieser vereinigt werden. Bei dem darauf folgenden Ausfärben in einem andern Pigmente tritt dieses dann zum Theil an die Stelle des Gallus oder Schmacks, ohne jedoch diesen gänzlich zu verdrängen, so dass in den erhaltenen Farbenüancen der falbe Färbestoff dieser gerbesauren Pigmente sich immer mit geltend macht. Es wird deshalb für reine helle Farben das Galliren gänzlich vermieden und durch Anwendung stärkerer und essigsaurer Beizen und darauf folgendes Trocknen ersetzt werden müssen. Deshalb ist auch in der Druckerei, wo das Trocknen doch stattfinden muss und leichter gemacht werden kann, das Galliren fast gänzlich außer Uebung gekommen; es ist jedoch in der Garnfärberei, besonders für Zinnbeizen, nicht leicht zu entbehren und das einzige Mittel, um aus Kupfer-, Blei- und Zinnbeizen einen festen Niederschlag zu erhalten. Bei Eisenbeizen ist das Galliren natürlich nur da anwendbar, wo das dadurch erzeugte Grau mit in die verlangte Nüance eingeht, z. B. für Dunkelbraun, Olive u. s. w.

Wir erwähnen noch der auffallenden Einwirkung verschiedener Beizen gegen einander. Runge hat in seiner Farbenchemie zuerst aufmerksam gemacht auf die gegenseitige Anziehung der Salze und Oxyde, sey es, dass sie gemengt oder nach einander als Beizen angewendet werden und die hierdurch entstehende Aufhäufung und Befestigung beider auf der Faser. Baumwolle nimmt aus einer Beize, die neben Eisenoxyd oder Kupferoxyd auch noch Alaun enthält, mehr des Metalloxydes in sich auf, als wenn sie durch eine übrigens gleich

starke, aber nur Eisen- und Kupferoxyd und keinen Alaun haltende Lösung durchgenommen wird. Dieser theoretisch interessante Satz ist noch nicht so weit aufgehellt, dass sich praktische Vortheile daraus ergäben, jedoch wäre es möglich, dass die natürliche Verwandtschaft der Erden und Oxyde gegen einander ein Mittel liefern könnte, auch solche Salze, die für sich allein wenig Verwandtschaft zur Faser haben und höchstens durch Galliren befestigt werden können, in den Kreis der eigentlichen Beizen zu ziehen.

Quantitative Verhältnisse. Der Grad der Sättigung des Zeugs mit dem Pigment, d. h. die mehr oder minder satte Färbung, wird bestimmt theils nach dem Grade der Sättigung des Zeugs mit der vorausgehenden Beize, denn es muss eine bestimmte Menge des Beizsalzes mit der Faser verbunden seyn, um eine bestimmte Quantität des Pigments auszuscheiden, theils nach der genügenden Menge des in der Flotte dargebotenen Färbestoffs, theils nach der Concentration des Beiz- und Ausfärbebades. Wegen der sehr geringen Sättigungscapacität der Pigmente bedarf es zur Darstellung einer satten vollen Farbe weniger sehr concentrirter Beizen als einen Ueberschuss an Pigment im Ausfärbebade. Es ist auffallend, welch außerordentlich geringe Menge des mit dem Zeuge verbundenen Beizmittels eine große Menge des Pigments zu sättigen und zu binden vermag, z. B. beim Krappviolet auf Eisenbeizen. Richtige quantitative Verhältnisse zwischen Pigment und Beize sind noch nicht bestimmt, und zuverlässige Untersuchungen hierüber sehr schwierig. Fast jedes Pigment verlangt zur Erreichung eines bestimmten Resultats eine eigne Behandlung, welche der Färber nur durch längere eigne Beobachtung erlernen kann. Bei einem und demselben Pigmente bringen mehr oder minder concentrirte Beizen sehr verschiedene, nicht nur quantitativ, in Hinsicht auf Tiefe und Sättigkeit der Farbe, sondern auch qualitativ, in Hinsicht auf die Nüance, von einander abweichende Färbungen hervor, z. B. Krappbraun und Krappviolet und Lilas, je nach der verschiedenen Stärke der Eisenbeize. Im Allgemeinen aber verlangen dunkle und satte Farben eine starke Beizung. Die Beizen werden entweder über den zu färbenden Stoff gleichmäßig verbreitet, wenn eine einfärbige Färbung verlangt wird, bei Zeugen vermittelt der Flatschmaschine, bei Garnen, indem sie in einem mehr oder weniger concentrirten Bade durchgenommen und nach Bedarf eine Zeitlang darin eingelegt werden; oder sie werden nur stellenweise auf das Zeug gebracht, in einem durch Gummi oder Stärkekleister verdickten Zustande, wenn das Zeug mehre Farben darstellen soll. Dieses geschieht mittelst der Handgriffe des Druckers, entweder durch den Cylinder oder durch den Handdruck. Es folgt hieraus, dass sich nur bei der Färberei bei Geweben die Beizen in sehr concentrirter Gestalt anwenden lassen; die Manipulationen der Garnfärberei bedingen immer ein längeres Bad, und die dadurch entstehenden Kosten eine weniger concentrirte Beize. Die Beizen von Eisen, Blei, Kupfer und Zinn erzeugen eine um so dunklere und sattere Färbung, je concentrirter sie angewendet werden; die Behauptung Runge's, dass Alaunbeize nicht eine mit dem Grade ihrer Concentration steigende Tiefe der Farbe hervorruft, findet sich durch die Erfahrung bestätigt, wenn nur die mehr oder weniger concentrirten Beizen verglichen werden, welche beim Zeugdruck gewöhnlich angewendet werden; bei der beträchtlich größern Verdünnung der Beizen aber, wie sie in der Garntärberei ge-

braucht werden, treten doch sehr merkbare Unterschiede ein. Jedenfalls giebt eine concentrirtere Alaunbeize, wenn auch nicht tiefere, doch haltbarere Farben.

Reinigen auf die Beize. Bei der nur örtlichen Färbung des Zeugdrucks ist eine sorgfältige Reinigung von der überschüssigen, dem Zeuge nur adhären den Beize unumgänglich erforderlich, damit nicht dieser Theil der Beize in der Ausfärbeflotte sich von der Faser ablöse und mit Pigment verbunden sich auf anderen Stellen des Zeugs ablagere und auffärbe, welche weifs oder anders gefärbt erscheinen sollen (damit die Farbe nicht in den Grund schlage). Auch bei einfarbigen Zeugen und Garnen, wo dieser Grund wegfällt, ist eine Reinigung auf die Beize, sey auf dieselbe getrocknet worden oder nicht, doch deshalb erforderlich, damit nicht dieser überschüssige sich ablösende Theil der Beize einen Theil des Pigments in der Flotte niederschlage und somit Verlust verursache. Dieser Regel, wenn sie allgemein ausgesprochen wird, wie gewöhnlich geschieht, widerspricht die Erfahrung der Praktiker, welche keineswegs auf alle Beizen und für alle Pigmente eine Reinigung stattfinden lassen, versteht sich bei einfarbiger Färbung. Entscheidend ist hier nur das eigenthümliche Verhalten eines jeden Farbestoffes gegen seine Beize, und sein Preis. Während ein Vorhandenseyn freier Beize im Bade nicht nur Verlust, sondern bei einigen Pigmenten selbst eine wesentliche Verschlechterung der Nüancen zur Folge hat, z. B. Blauholz auf Alaunbeize, Krapp auf Eisenbeize, giebt es andere Färbestoffe, welche gleichmäfsiger und satter von der Baumwolle angezogen werden, wenn etwas freie Beize in der Flotte enthalten ist, z. B. Quercitron auf Alaunbeize. Hier wird also dem Ausfärben, je nach der Concentration der angewendeten Beize, gar kein oder nur ein geringes Reinigen vorangehen. Bei anderen Färbestoffen steht der durch die freie Beize im Bade erzeugte wirkliche Verlust nicht im Verhältniss mit der durch die Reinigung vermehrten Handarbeit, z. B. bei geringen Blauholzfarben. Auf Zinnbeizen geben Blauholz und Fernambuk nur dann satte und lebhaftere Farben für Baumwolle, wenn überschüssige freie Beize oder ein saures Zinnsalz mit in dem Bade enthalten ist. Aehnliche Fälle finden bei der Färberei auf Wolle und Seide gar viele statt, wo also nicht auf die Beize gereinigt, nur das, was sich durch mechanischen Druck entfernen lässt, weggenommen wird.

Wenn auf Wolle nach der Behandlung im Sud, oder auf Seide nach dem Alaunen gereinigt werden soll, so geschieht dies nur durch Waschen in fließendem Wasser. Auf gebeizte Baumwollgarne oder einfarbige Zeuge, die auf die Beize nicht getrocknet worden sind, wird die überschüssige Beize, je nach ihrer und des folgenden Pigments Natur, entweder nur durch mechanisches Ausdrücken oder durch Ausspülen in fließendem Wasser entfernt. Ist aber auf die Beize getrocknet (also insbesondere beim Zeugdruck), so fällt das Wiedernetzen des Zeugs mit dem Reinigen von der überschüssigen adhären den Beize und ihrem Verdickungsmittel zusammen. Dieses für den Erfolg der Färbung höchst wichtige Geschäft geschieht dann entweder durch längeres Einhängen in fließendes Wasser oder durch Durchnehmen durch heisses Wasser, dem entweder gar nichts, oder Kreide, oder Kleie, oder Kuhkoth zugesetzt ist. Der Zweck dieser Reinigungsoperation bei dem mit essigsauerm Eisen oder Alaunbeize bedruckten Zeuge ist, aufser dem Wiedernetzen,

- a) das Verdickungsmittel aufzulösen und großen Theils wegzunehmen;
- b) den unverbundenen, nur mechanisch anhängenden Theil der Beize zu entfernen;
- c) zu verhindern, dass dieser abgelösete Theil der Beize sich nicht im Bade auflöse und in den weissen Grund schlage, und endlich
- d) die wirklich mit der Faser verbundenen basischen Thonerde- oder Eisensalze noch vollkommener mit derselben zu vereinigen.

Das längere Einhängen in fließendes Wasser bewirkt nur a) und b). Das Passiren durch kochendheißes Wasser trägt schon dazu bei, auch den Zweck d) zu erreichen. Denn die hohe Temperatur des Bades, in welches das getrocknete Zeug schnell und plötzlich eingesenkt werden muss, vollendet die Zersetzung der essigsäuren Alaunbeize, die vollständige Ausscheidung des überbasischen schwefelsauren Thonerdekali's. Aber der wichtige unter c) angegebene Zweck wird durch heißes Wasser noch nicht erreicht; im Gegentheil, wenn man eine große Anzahl von Stücken durch das gleiche Reinigungsbad nimmt, wird die darin übergehende Essigsäure auflösend auf die gebeizten Stellen zu wirken anfangen. Diesem Uebelstande begegnet man durch Zusatz von Kreide. Am vollkommensten erreicht man alle Zwecke durch das heißse Kuhmistbad. Der Kuhkoth enthält eine eigne Säure und einen bräunlichen Färbestoff. Beide treten nach Art der Pigmente (siehe den Artikel Färberei) mit dem als Beize aufgedruckten Salze zu einer unlöslichen Verbindung zusammen, und indem sie Essigsäure abscheiden und auf dem Zeuge einen unlöslichen olivenbraun gefärbten Niederschlag bilden, wird die Beize vollkommen fest mit der Faser vereinigt, während zu gleicher Zeit der nur mechanisch anhängende und im heißen Bade gelösete Theil der Beize durch den Kuhkoth als ein unlöslicher Niederschlag gebunden wird, welcher sich gar nicht oder doch so schwach auf den weissen Grund absetzt, dass er durch das nachfolgende Waschen in fließendem Wasser leicht wieder entfernt werden kann. Die auf dem Zeuge gebildete Kuhkothfarbe aber wird bei dem darauf folgenden Ausfärben durch den Krapp, das Blauholz u. s. w. wiederum zersetzt und das Kuhkothpigment ausgetrieben. Der Kuhkoth wirkt also hier ganz ähnlich dem zum Vorfärben angewandten Lerchenschwamm, Sumach, Gallus oder geringeren Krapp. So wie aber oben schon angegeben worden ist, dass der, vor der Beize beim Galliren oder nach der Beize beim Vorfärben, mit Sumach u. s. w. gebildete gerbe- und pigmentsaure Beizniederschlag durch das folgende Ausfärben im Krapp, Blauholz, Quercitron u. s. w. nie gänzlich wiederzersetzt und das falbe Pigment nicht gänzlich wieder ausgeschieden werde, so ist auch die gebildete Kuhkothfarbe zwar viel leichter, aber doch nicht durch ein jedes Pigment vollständig auszutreiben. Für helle und zarte Farben, welche durch den Kuhkoth getrübt werden würden, zieht man daher vor, auf die Beize durch ein Bad von Lerchenschwamm, häufiger noch von Kleie, zu reinigen. Das chemische Verhalten der Kleie ist ein anderes, als das des Kuhkoths, aber seine Wirkung ist ähnlich, da auch sie die abgelösete freie Säure unauflöslich niederschlägt, und also das Beflecken des weissen Grundes verhindert. Wenn viele Stücke, und besonders mit starken Beizen und vollen Mustern, durch das gleiche Reinigungsbad genommen werden, setzt man, um die aufgelösete Essigsäure zu binden, auch dem Kuhmist oder der Kleie noch Kreide zu. In vielen Fällen kann dem Kuhkoth auch Sumach substituirt, oder zugesetzt werden. Der gute Erfolg dieser für die fol-



gende Färbung höchst wichtigen Operation hängt hauptsächlich von der richtigen Temperatur, die nicht für alle Beizen bis zum Siedpunkte steigen soll, und von der schnellen und guten Manipulation ab. Es würde übrigens die Grenzen unsers Werkes überschreiten, näher darin einzutreten, welche dieser verschiedenen Reinigungsarten für jede Art von Beize und für jedes Pigment sich eigne. Nach dem Kuhmist- oder Kleibade wird das gebeizte Zeug durch Spülen im Bache und durch Walken noch vollkommen gereinigt, und ist nun zum Ausfärben zugerüstet.

O—r.

Benzamid. Entdeckt von J. L. und Wr. Formel:  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ .  
Zusammensetzung (J. L. u. Wr.):

14 At. Kohlenstoff . . . . .	1070,16 . . . . .	69,73
14 » Wasserstoff . . . . .	87,36 . . . . .	5,69
2 » Stickstoff . . . . .	177,04 . . . . .	11,53
2 » Sauerstoff . . . . .	200,00 . . . . .	13,05
<hr/>		
1 At. Benzamid . . . . .	1534,56 . . . . .	100,00.

Das Benzamid ist ein Product von der wechselseitigen Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Cyanbenzoyl und Ammoniak; es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Hippursäure mit Bleisuperoxyd (Fehling). Man stellt es dar, indem man vollkommen trockenes Ammoniakgas zu reinem Benzoylchlorid leitet, welches sich damit unter starker Erhitzung in eine feste Masse verwandelt. Diese Masse ist ein Gemenge von Salmiak und Benzamid. Zur vollständigen Sättigung des Chlorbenzoyls mit Ammoniak ist es erforderlich, die bereits feste Masse zu wiederholten Malen aus dem Gefäße herauszunehmen, zu zerdrücken und von Neuem der Wirkung des Ammoniakgases auszusetzen. Aus der Masse wird alsdann der Salmiak mit kaltem Wasser ausgewaschen; das zurückbleibende Benzamid wird in kochendem Wasser gelöst, bei dessen Erkalten es sich in Krystallen absetzt. War das Ammoniakgas nicht getrocknet, so erzeugt sich bei der Einwirkung auf das Chlorbenzoyl, auf Kosten des Wassers, eine entsprechende Menge benzoësaures Ammoniak, und man erhält weniger Benzamid. War das Chlorbenzoyl nicht vollständig mit Ammoniak gesättigt, so wird, wie sich aus dem Verhalten des Benzamids zu Säuren erklärt, das gebildete Benzamid bei der Behandlung der Masse mit heißem Wasser wieder vollständig oder zum Theil zersetzt, je nach der Menge des frei gebliebenen Chlorbenzoyls.

Aus Hippursäure  $= C_{18}H_{16}N_2O_5$ , erhält man das Benzamid, wenn man die Säure mit Bleisuperoxyd und Wasser kocht; es entwickelt sich hierbei Kohlensäure und es bildet sich hippursaures Bleioxyd und Benzamid, welche gelöst bleiben. Man mischt der heißen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure zu, mit sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, kocht unter neuem Zusatz von Superoxyd, und wiederholt dies so oft, bis alle Hippursäure in Benzamid verwandelt ist. Aus der zuletzt bleifreien Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen das Benzamid.

Das Benzamid bildet farblose, durchsichtige, stark perlmutterglänzende Krystalle; seine Form ist eine gerade rhombische Säule, an welcher die scharfen Seitenkanten durch eine Fläche abgestumpft sind, welcher ein deutlicher Blätterdurchgang parallel geht, auf welche Fläche Zuschärfungen des Endes gerade aufgesetzt sind. Durch die vorherrschende Fläche jenes Blätterdurchganges erscheinen die Krystalle gewöhnlich als rechtwinkelige, vierseitige Tafeln mit zugeschärftem Rande. Das Benzamid zeigt bei seiner Krystallisation eine merkwürdige Erscheinung, die ohne

Zweifel auf einer in der Flüssigkeit selbst vor sich gehenden Verwandlung des wasserhaltigen Körpers in den wasserfreien beruht. Aus der kochend heiß gemachten Auflösung setzt es sich bei raschem Erkalten in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Krystallblättchen ab. Langsam erkaltend und bei einer gewissen Concentration, erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Masse, die aus sehr feinen, seidenartigen Krystallnadeln besteht. Nach einem oder mehreren Tagen, oft schon nach einigen Stunden, sieht man in dieser Masse einzelne grosse Höhlungen entstehen, in deren Mittelpunkt sich ein einzelner grosser, oder einige grosse, wohl ausgebildete Krystalle befinden, in welche sich die seidenglänzende Modification verwandelt hat; nach und nach verbreitet sich diese Umwandlung der Form durch die ganze Masse hindurch.

Das Benzamid schmilzt bei  $+ 115^{\circ}$  zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer grossblättrig krystallinischen Masse erstarrt, worin man häufig Höhlungen mit wohlausgebildeten Krystallen findet. Es lässt sich unverändert überdestilliren. Sein Dampf riecht bittermandelölartig, ist leicht entzündlich und brennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich; auch löst es sich in siedendem Aether. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt das Benzamid mit Kalihydrat kein Ammoniak; bei der Siedhitze aber wird reichlich Ammoniak entwickelt und es entsteht benzoösaures Kali. Mit einer starken Säure erhitzt, löst es sich auf, indem es sich ebenfalls in Ammoniak und in Benzoösaure verwandelt, die beim Erkalten auskrystallisirt. Durch Kochen mit reinem Wasser dagegen, geht diese Umwandlung in Benzoösaure und Ammoniak nicht vor sich. Sie besteht darin, dass unter dem Einflusse der Alkalien und Säuren, von 1 Atom Benzamid, die Elemente von 1 Atom Wasser assimilirt werden, wodurch 1 Atom Benzoösaure und 1 Aequivalent Ammoniak gebildet wird.

Man kann das Benzamid, wie durch seinen Namen angedeutet ist, betrachten als ein Amid vom Benzoyl,  $= C_{14}H_{10}O_2 + N_2H_4$ . Zum benzoösauren Ammoniak steht es vollkommen in derselben Beziehung, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Es ist benzoösaures Ammoniumoxyd minus den Elementen von 2 Atomen Wasser. Bei seiner Bildung zersetzt sich 1 Atom Chlorbenzoyl ( $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ ) mit 2 Aequivalenten Ammoniak ( $= 2N_2H_6$ ), in der Art, dass alles Chlor mit der Hälfte des Stickstoffs und  $\frac{2}{5}$  des Wasserstoffs vom Ammoniak Chlorammonium bildet, während die andere Hälfte des Stickstoffs und  $\frac{1}{5}$  des Wasserstoffs zu  $C_{14}H_{10}O_2$  (Benzoyl) treten und damit  $C_{14}H_{10}O_2 + N_2H_4$  oder Benzamid erzeugen.

Wird das Benzamid mit einem Ueberschusse von wasserfreiem kaustischen Baryt erhitzt, so geräth derselbe in eine Art von Schmelzung, indem er sich in Hydrat zu verwandeln scheint; es entwickelt sich Ammoniak, und zugleich destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über. Er schwimmt auf Wasser, riecht aromatisch und zeichnet sich durch einen fast zuckersüßen Geschmack aus. Er wird weder von kaustischen Alkalien, noch Säuren, noch durch schmelzendes Kalium verändert. Er entsteht auch ohne Bildung von Ammoniak, aber unter Bildung von Cyankalium, wenn man Kalium mit Benzamid zusammenschmilzt. Ferner, wenn man Benzamidampf durch eine enge, glühende Glasröhre leitet, wobei sich keine Kohle absetzt und überhaupt nur ein kleiner Theil des Benzamids zersetzt wird. Dieser liquide Körper verdient näher untersucht zu werden.

Benzhydramid, von Laurent entdeckt. Formel:  $C_{21}H_{18}N_2$  (Berzelius).

Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Benzoïnamid und Hydrobenzamid (Laurent).

Es entsteht durch Einwirkung von kaustischem Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl (s. Azobenzoyl). Die harzähnliche Masse, in die das Oel verwandelt ist, wird mit Aether ausgekocht, worin sich Hydrobenzamid und Benzhydramid auflösen. Das erstere zersetzt sich beim fortgesetzten Kochen in Ammoniak und Benzoylwasserstoff, das letztere krystallisirt beim Erkalten der Lösung, gemengt mit Azobenzoyl. Man scheidet beide durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher das Azobenzoyl zurücklässt, und reinigt das Benzhydramid durch Umkrystallisiren in Alkohol.

Es bildet kurze, rechtwinklige, 4 oder 6seitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung, es ist unlöslich in Wasser, schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt durchscheinend, gummiartig. In höherer Temperatur wird es zersetzt. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht verändert, wodurch es sich vom Hydrobenzamid unterscheidet (*Annal. de Ch. et Ph.* 66 p. 180).  
Wr.

Benzid, ein im isolirten Zustande noch nicht dargestellter Körper, der in mehreren von Mitscherlich entdeckten Verbindungen angenommen werden kann, und der entsteht, wenn aus der Zusammensetzung von 1 Atom Benzol =  $C_{12}H_{10}$ , 1 Aequivalent Wasserstoff austritt. Seine Zusammensetzungsformel ist =  $C_{12}H_{10}$ . Die bis jetzt bekannten Verbindungen desselben sind: das Sulfobenzid =  $C_{12}H_{10} + SO_2$ , die Benzidunterschwefelsäure =  $C_{12}H_{10} + S_2O_5$ , das Nitrobenzid =  $C_{12}H_{10}O + N_2O_3$ , das Stickstoffbenzid =  $C_{12}H_{10} + N_2$ .  
Wr.

Benzidunterschwefelsäure, Benzidschwefelsäure, Benzinschwefelsäure. Von Mitscherlich entdeckt. Entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol. Formel:  $C_{12}H_{10}S_2O_5$  oder  $S_2O_5 + C_{12}H_{10}$ .

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (Mitscherlich):

12 At. Kohlenstoff	. 917,220	. 48,739
10 » Wasserstoff	. 62,397	. 3,315
2 » Schwefel	. 402,330	. 21,378
5 » Sauerstoff	. 500,000	. 26,568

1 At. Benzinschwfls. = 1881,947 . 100,000.

Man kann sie betrachten als eine Verbindung von 1 Atom Unterschwefelsäure mit dem Körper  $C_{12}H_{10}$  (Benzid), oder als eine Verbindung von 1 Atome Schwefelsäure mit Sulfobenzid =  $SO_3 + (C_{12}H_{10}SO_2)$ , dadurch entstanden, dass von 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Benzol die Elemente von 1 Atom Wasser abgeschieden worden sind. Sie entsteht auch, wenn man Sulfobenzid in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Um sie darzustellen, löst man Benzol bis zur Sättigung in rauchender Schwefelsäure auf, indem man die Masse, die sich erhitzt, zuweilen abkühlt. Hierauf vermischt man sie mit Wasser, wobei sich Sulfobenzid krystallinisch abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, filtrirt und genau mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird abfil-

trirt und die Lösung des benzidunterschwefelsauren Kupferoxyds zur Krystallisation verdunstet. Das wohlkrystallisirte Salz wird in Wasser gelöst, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt und die abfiltrirte Säure bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Sie erstarrt zu einer krystallinischen Masse; weiter erhitzt, wird sie zerstört.

In den benzidunterschwefelsauren Salzen ist 1 At. Basis mit 1 At. Säure verbunden. Sie vertragen über 200°, ohne zersetzt zu werden. Sie sind noch wenig bekannt; man weiß nur, dass die Salze von Ammoniak, Eisenoxydul, Kali, Kupferoxyd, Natron, Silberoxyd und Zinkoxyd gut krystallisirbar sind. Das Barytsalz bildet krystallinische Krusten.

Benzil, von Laurent entdeckt und irrigerweise für das isolirte Benzoyl gehalten. Entsteht aus dem Benzöin durch Einwirkung von Chlor oder von Salpetersäure. Formel:  $C_{14}H_{10}O_2$ , also isomerisch mit Benzoyl.

Zusammensetzung (Laurent):

14 At. Kohlenstoff	1070,09	80,32
10 » Wasserstoff	62,39	4,68
2 » Sauerstoff	200,00	15,00
	<hr/>	<hr/>
	1332,48	100,00

Laurent erhielt das Benzil, indem er über geschmolzenes Benzöin so lange trocknes Chlorgas leitete, als noch die Bildung von Chlorwasserstoff bemerkbar war. Die zurückbleibende krystallinische Masse ist das Benzil, einfach dadurch entstanden, dass aus der Zusammensetzung des Benzöins 1 Aequivalent Wasserstoff weggenommen worden ist. Durch Auflösen in heißem Alkohol wird es rein und krystallisirt erhalten. — Nach Zinin erhält man es, wenn man trockenes Benzöin mit ungefähr dem doppelten Gewicht concentrirter farbloser Salpetersäure gelinde erwärmt. Unter starker Entwicklung von salpetriger Säure schmilzt das Benzöin und erhebt sich als ein gelbes, öartiges Liquidum auf die Oberfläche. Sobald es ganz klar geworden ist, ist es reines Benzil, welches beim Erkalten erstarrt.

Das Benzil krystallisirt aus Alkohol, und besonders beim freiwilligen Verdampfen aus Aether, in langen, durchsichtigen, 6seitigen Prismen mit 3flächiger Zuspitzung; ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; schmelzbar und bei ungefähr 92° erstarrend; unzersetzt sublimirbar; es verbrennt mit rufsender Flamme. Von warmer Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wieder unverändert gefällt; von Salpetersäure wird es nicht verändert; auch nicht von kaustischer Kalilauge. Aber von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe aufgenommen, die beim Erhitzen verschwindet, indem das Benzil in Benzilsäure übergeht.

Eine mäßig concentrirte, noch heiße Lösung von Benzil in Alkohol bildet mit kaustischem Ammoniak einen feinkörnigen, weißen Niederschlag, welcher etwa 10 Stunden lang bei einer Wärme von 70° stehen gelassen, dann abgewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst, farblose, sehr glänzende und irisirende dünne Prismen giebt. Dieser Körper ist in Wasser fast unlöslich, er ist unlöslich in Ammoniak und Kalilauge. Durch eine Lösung von salpetersaurem Silber oder essigsäurem Blei in Alkohol wird seine Auflösung nicht gefällt. Nach der Analyse von Zinin, welcher diese Substanz entdeckt hat, ist sie nach der Formel:

$C_{42} H_{30} N_2 O_2$  zusammengesetzt. Bei ihrer Bildung entsteht zugleich benzoësaures Aethoxyd und ein anderer, in Alkohol leichter löslicher, nicht näher untersuchter Stoff (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34. p. 190*).

Wird eine Auflösung von 1 Th. Benzil in siedendem Alkohol mit 1 Th. fast wasserfreier Blausäure vermischt, so bilden sich in der Ruhe grofse, farblose, rhombische Tafeln. Dieser Körper schmilzt beim Erwärmen unter Zersetzung und Zurücklassung von Benzil. Von siedendem Wasser und von Salzsäure wird er nicht verändert; mit kaustischem Ammoniak, sowie mit Salpetersäure, giebt er Benzil. Seine Lösung in Alkohol giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Alkohol Cyansilber und Benzil.

Dieser Körper ist nach der Formel:  $C_{16} H_{12} N_2 O_2$  zusammengesetzt; er kann also als eine Verbindung von 1 Aeq. Benzil mit 1 Aeq. Cyanwasserstoff betrachtet werden (Zinin, a. a. O).  
Wr.

Benzilsäure, von J. L. entdeckt. Entsteht aus dem Benzil, indem unter dem Einfluss von Kali 2 Atome Benzil die Elemente von 1 At. Wasser aufnehmen. Formel der krystallisirten Säure:  $C_{28} H_{22} O_5 + aq$ .

Zusammensetzung der wasserfreien (J L.):

28 At. Kohlenstoff	2140,18	77,06
22 „ Wasserstoff	137,27	4,94
5 „ Sauerstoff	500,00	18,00
1 At. Benzilsäure =	2777,45	100,00

Um diese Säure darzustellen, wird Benzil in einer ziemlich concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol bei Siedhitze aufgelöst. Die violettblaue Farbe der Lösung verschwindet beim Kochen. Man hört mit dem Zusetzen von Benzil auf, wenn die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt, kocht noch eine Zeit lang, bis sich eine Probe in Wasser vollständig löst, verdunstet dann im Wasserbade zur Trockne und stellt die zerriebene Masse in eine kohlenensäurehaltige Atmosphäre, bis alles freie Kali in kohlensaures verwandelt ist. Alsdann wird die Masse in Weingeist aufgelöst, die von dem ungelöst gebliebenen kohlen-sauren Salz abgegossene Lösung mit Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, die Kohle mit heifsem Wasser ausgewaschen und sämmtliche Flüssigkeit im Wasserbade zur Krystallisation abgedampft. Die Auflösung des benzilsauren Kalis wird zu einem Ueberschuss von sehr verdünnter und bis zum Sieden erhitzter Salzsäure gegossen. Beim langsamen Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und erfüllt sich mit glänzenden Nadeln von Benzilsäure.

Die Benzilsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, schmeckt säuerlich bitter, ist geruchlos, schmilzt bei  $120^{\circ}$ , wird beim starken Erhitzen roth, verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch und entwickelt, unter Verkohlungs, einen violettrothen Dampf, der sich zu einem carminrothen, in Wasser unlöslichen Liquidum verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt die Säure mit stark rufsender Flamme. Ein charakteristisches Verhalten der Benzilsäure und ihrer Salze ist die schöne, tief carminrothe Farbe, welche sie der Schwefelsäure ertheilt, die aber beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.  
Wr.

Benzilsaure Salze. Nur folgende sind bekannt:

Benzilsaures Bleioxyd,  $\overline{\text{Bl}} \text{PbO}$ , entsteht als ein weißer, pulveriger Niederschlag, wenn zu einer Auflösung der Säure in Wasser neutrales essigsäures Bleioxyd getropft wird. Das Salz ist in heißem Wasser etwas löslich. Es schmilzt zu einem rothen Liquidum und entwickelt dann den violettrothen Dampf.

Benzilsaures Kali,  $\overline{\text{Bl}} \text{KO}$ . Farblose, durchsichtige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei  $200^{\circ}$  ohne Zersetzung, enthält kein Wasser. Zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen, unter Bildung eines farblosen, öltartigen, naphthalinartig riechenden, in Wasser unlöslichen Körpers.

Benzilsaures Silberoxyd,  $\overline{\text{Bl}} \text{AgO}$ . Weißes, krystallinisches, in heißem Wasser etwas lösliches Pulver, welches durch Fällung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber erhalten wird. Bei  $100^{\circ}$  nimmt es eine blaue Farbe an, ohne an Gewicht zu verlieren; später wird es carminroth und beim weiteren Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Entwicklung eines violettrothen Dampfes. Wr.

Benzimid. Entdeckt von Laurent. Formel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Zusammensetzung (Laurent):

	Berechnet.	Gefunden.
28 At. Kohlenstoff . . . . .	2140,18 . . . . .	74,99 . . . . . 74,86
22 » Wasserstoff . . . . .	137,27 . . . . .	4,80 . . . . . 4,94
2 » Stickstoff . . . . .	177,04 . . . . .	14,02 . . . . . 13,20
4 » Sauerstoff . . . . .	400,00 . . . . .	6,19 . . . . . 7,00
1 At. Benzimid = . . . . .	2854,49 . . . . .	100,00 . . . . . 100,00.

Es ist in geringer Menge im rohen Bittermandelöl enthalten. Es setzt sich, bei der Bereitung des Bittermandelöls, zuweilen aus dem damit überdestillirten Wasser ab, besonders aus solchem, welches schon mehrere Male mit neuer Mandelmasse destillirt worden ist. Zuweilen erhält man dabei eine gelbe, harzähnliche Masse; diese ist ein Gemenge von flüchtigem Oel, Benzoin und Benzimid. Durch Behandlung mit einer kleinen Menge Aethers wird das Oel ausgezogen; der Rückstand wird dann in siedendem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten sich das Benzimid zuerst ausscheidet, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Es bildet eine aus feinen Nadeln bestehende, sehr leichte, flockige Masse, ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether sehr wenig löslich, schmelzbar, unzersetzbar destillirbar, mit Flamme brennbar. Das Geschmolzene erstarrt bei  $167^{\circ}$  zu einer krystallinischen Masse. Von rauchender Schwefelsäure wird es mit tief indigblauer, von gewöhnlicher Säure mit smaragdgrüner Farbe aufgelöst. Beim Erhitzen sublimirt sich daraus Benzoësäure. In concentrirter heißer Salpetersäure ist es leicht und ohne Zersetzung der Säure löslich, eben so in Chlorwasserstoffsäure. Die Säuren enthalten dann Ammoniak und Benzoësäure. Von kaustischer Kalilauge wird es selbst im Sieden nicht angegriffen, aber mit festem Kalihydrat erhitzt, bekommt man Ammoniak und benzoësäures Kali.

Wie dieser Körper gebildet wird, und was er eigentlich ist, läßt sich jetzt nicht entscheiden. Mit 4 Atomen Wasser wäre es zweifachbenzoësäures Ammoniumoxyd. Laurent denkt sich die Elemente zu  $2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_2$  zusammengepaart, also zu einer Verbindung von

Benzoyl mit dem hypothetischen Körper  $N_2H_2$ , den er Imid zu nennen vorschlägt. Wr.

Benzin, s. Benzol.

Benzoë (Gummi oder Resina Benzoës), ein Harz, welches auf Java, Borneo und Sumatra aus Styrax Benzoin in liquider Form theils freiwillig, theils aus Einschnitten hervorquillt und an der Luft erhärtet. Es bildet gelbliche oder bräunliche, sehr spröde Massen, öfters mit eingeschlossenen Stückchen von Holz, Rinde u. dgl. Gewöhnlich enthält es größere oder kleinere, fast weißse Massen von Harz eingeklebt; je mehr dies der Fall ist, um so besser ist die Benzoë, die dann B. amygdaloides heißt. Sie hat einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und einen scharfen balsamischen Geschmack. Sie ist leicht schmelzbar und entwickelt dabei Dämpfe von Benzoësäure. Sie ist leicht löslich in Alkohol. Die Benzoë besteht, nach Unverdorben, aus drei verschiedenen Harzen, sie enthält außerdem gegen 18 Procent Benzoësäure und eine kleine Menge flüchtigen Oels. Beim Schmelzen kann nicht die ganze Menge der Benzoësäure ausgetrieben werden, man erhält sie aber durch Auskochen mit kohlen saurem Alkali.

Die drei Harze werden auf folgende Weise getrennt: Die fein geriebene Benzoë wird wiederholt mit überschüssigem, kohlen saurem Natron ausgekocht, wodurch mit der Benzoësäure das eine Harz (Gammaharz) ausgezogen wird. Beide werden durch Salzsäure gefällt und von dem Harze die Säure durch siedendes Wasser getrennt. Was im Alkali unlöslich war, die Hauptmasse der Benzoë, wird gewaschen, getrocknet und mit Aether macerirt, wodurch sie in zwei Harze zerfällt, von denen das eine sich auflöst (Alphaharz), das andere ungelöst bleibt (Betaharz).

Das Alphaharz bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers zurück. Es ist in Alkohol und Kümmelöl sehr löslich, unlöslich in Petroleum. Es fällt nicht eine Lösung von essigsäurem Kupferoxyd in Alkohol. In Kali ist es leicht löslich, in Ammoniak unlöslich. Das Betaharz wird zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und abgedampft. Es ist bräunlich, in flüchtigen Oelen unlöslich, in Kali löslich, woraus es aber durch einen Ueberschuss von Kali gefällt wird, was mit dem Alphaharz nicht geschieht. Das Gammaharz ist dunkelbraun, in Alkohol löslich, wenig löslich in Aether und flüchtigen Oelen. Es fällt die Auflösung des essigsäuren Bleioxyds in Alkohol. Das Kaliresinat ist in Wasser und in wasserfreiem Alkohol löslich, das Kupferresinat in Wasser, Aether und Terpentinöl unlöslich.

Nach den Analysen von van der Vliet und Mulder haben diese Harze folgende Zusammensetzung:

	Atongewicht.
Alphaharz $C_{70}H_{84}O_{14}$	= 7274,589
Betaharz $C_{40}H_{42}O_9$	= 4219,470
Gammaharz $C_{30}H_{32}O_5$	= 3055,206.

Nach v. d. Vliet aber ist das Alphaharz kein einfaches Harz, sondern eine Verbindung von 1 At. Beta- mit 1 At. Gammaharz. Durch fortgesetztes Auskochen mit kohlen saurem Kali soll es gänzlich zerlegt werden in Gammaharz, was sich auflöst, und in Betaharz, was zurückbleibt. Berzelius vermuthet, dass auch dieses letztere noch eine Verbindung von zwei Harzen sein könne. Wr.

Benzoëäther (Benzoënaphta, benzoësaures Aethyl-

oxyd). Verbindung von Benzoësäure mit Aether. Von Scheele entdeckt. Formel:  $= C_{18}H_{20}O_4 = (C_4H_{10}O + C_{14}H_{10}O_3)$ .

Zusammensetzung:

1 At. Benzoësäure	= 1432,487	. 75,37
1 » Aether	= 468,146	. 24,63
1 At. AcO + $\overline{B}_2$	= 1900,633	. 100,00.

$\frac{1}{2}$ Vol. Benzoësäuredampf	= 3,9487
$\frac{1}{2}$ » Aetherdampf	= 1,2904
1 Vol. Benzoëätherdampf	= 5,2391.

oder:

18 At. Kohlenstoff	= 1375,830	. 72,37
20 » Wasserstoff	= 124,795	. 6,56
4 » Sauerstoff	= 400,000	. 21,07
1 At. Benzoëäther	= 1900,625	. 100,00.

Der Benzoëäther ist ein farbloses Liquidum von aromatischem Geruch, stechendem Geschmack, 1,0539 spec. Gewicht bei  $+10^{\circ},5$ , und  $209^{\circ}$  Siedepunkt. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist nach dem Versuche = 5,407. Er verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, mit Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar, woraus er durch Wasser gefällt wird. Es löst Benzoësäure auf und gesteht dann unter  $+21^{\circ}$ . Mit den aufgelösten Alkalien verwandelt er sich in benzoësaures Salz und Alkohol.

Den Benzoëäther erhält man durch Destillation von Benzoësäure mit einem Gemische von Alkohol und concentrirter Chlorwasserstoffsäure; 4 Theile Alkohol von 0,83 spec. Gewicht, 2 Theile Benzoësäure und 1 Theil Salzsäure. Man destillirt etwa  $\frac{2}{5}$  ab, gießt das Destillat zu dem Rückstande in der Retorte und destillirt noch einmal. Was übergeht, enthält nur wenig Aether, die Hauptmenge bleibt in der Retorte und wird durch Zumischen von Wasser völlig ausgeschieden und gewaschen. Zur Befreiung von Wasser und freier Säure bringt man ihn mit Pulver von Bleioxyd zum Sieden, bis ein hineingesenktes Thermometer auf  $209^{\circ}$  steigt.

Der Benzoëäther entsteht noch auf eine andere, sehr merkwürdige Weise, nämlich wenn Chlorbenzoyl mit Alkohol vermischt wird. Das Gemische erhitzt sich dabei bis zum Sieden und unter Ausstoßung von Chlorwasserstoffsäuregas. Mischt man nachher Wasser hinzu, so scheidet sich der Benzoëäther ab (J. L. u. Wr.). 1 Atom Chlorbenzoyl zersetzt sich hierbei mit 1 Atom Alkohol; das Chlor des erstern bildet mit dem Wasserstoff des Hydratwassers im Alkohol Chlorwasserstoffsäure, und der Sauerstoff dieses Wassers tritt zum Benzoyl, damit Benzoësäure bildend, die sich mit dem Aether aus dem Alkohol vereinigt. Wr.

Benzoëblumen, *Flores Benzoës*, eine ältere, von den Aerzten noch jetzt gebräuchliche Benennung der sublimirten Benzoësäure.

Benzoësäure (Benzoëblumen, Benzoësalz, *Acidum benzoicum*, *Acide benzoïque*). Schon zu Anfang des 17ten Jahrhunderts bekannt. Formel:  $C_{14}H_{10}O_3$ . Zeichen:  $\overline{B}_2$ .



Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

14 At. Kohlenstoff	= 1070,090	. 74,70
10 » Wasserstoff	= 62,397	. 4,36
3 » Sauerstoff	= 300,000	. 20,94

1 At. Benzoësäure = 1432,487 . 100,00.

Zusammensetzung der krystallisirten oder sublimirten Säure:

1 At. Benzoësäure	= 1432,487	. 92,72
1 » Wasser	= 112,479	. 7,28

1 At.  $\overline{Bz}_h$  = 1544,966 . 100,00.

Die Benzoësäure findet sich hauptsächlich in der Benzoë; ferner im Drachenblut, so wie in Anthoxanthum odoratum und Holcus odoratus (A. Vogel). Ihr angebliches Vorkommen in anderen Pflanzen und Pflanzensubstanzen bleibt zweifelhaft, da offenbar verschiedene stearoptenartige Körper früher mit Benzoësäure verwechselt worden sind; die vermeintliche Benzoësäure im Storax, Perubalsam, in der Zimtcassie, im Zimmtöl, ist Zimmtsäure, und die im Harn der Pferde, Kühe u. s. w. ist Hippursäure. Die Benzoësäure kann hervorgebracht werden durch Oxydation des Bittermandelöls an der Luft, durch wechselseitige Zersetzung des Chlor-, Brom- und Cyan-Benzoyls mit Wasser, und durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zimmtöl und Zimmtsäure.

Um aus der Benzoë alle darin enthaltene Säure, ungefähr 18 Proc., zu erhalten, wendet man eine der folgenden Methoden an: 1) 4 Theile sehr fein geriebene Benzoë werden mit 1 Theile pulverisirtem Kalkhydrat innig vermischt, die Masse mit etwas Wasser zum Brei angerührt und dann nach und nach in etwa die sechsfache Menge siedenden Wassers eingetragen. Nachdem man sie, unter beständigem Umrühren, eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten hat, sieht man die Flüssigkeit durch Leinen davon ab, und bringt die zurückbleibende Masse mit einer neuen Menge Wassers zum Sieden, sieht wieder und wiederholt das Auskochen noch einmal. Auf diese Weise bildet sich benzoësaure Kalk, der sich auflöst, und eine Verbindung von Kalk mit den Harzen der Benzoë, die fast ganz unlöslich ist. Die gesammte Flüssigkeit wird filtrirt, bis ungefähr zu  $\frac{1}{4}$  eingedampft und mit Salzsäure in kleinem Ueberschusse versetzt, wodurch die Benzoësäure als eine weißse Masse gefällt wird. Nach dem völligen Erkalten filtrirt man sie ab, wäscht sie ein oder zwei Mal mit kaltem Wasser, presst sie aus und löst sie in der kleinsten erforderlichen Menge siedenden Wassers auf. Hierbei bleibt Harz zurück, welches man abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure fast ganz aus (Scheele). — 2) Statt des Kalkes kann man zum Ausziehen der Säure auch kohlen saures Natron nehmen. Dann aber löst sich mehr Harz auf. Man kann es indessen wieder ausscheiden, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit nur eben so viel sehr verdünnte Schwefelsäure mischt, als zur Sättigung des überschüssigen kohlen sauren Natrons erforderlich ist. Man filtrirt dann das gefällte Harz ab und fällt aus der concentrirten Lösung die Benzoësäure durch verdünnte Schwefelsäure. Auf 2 Theile Benzoë nimmt man 1 Theil krystallisirtes kohlen saures Natron, oder  $\frac{1}{2}$  Theil kohlen saures Kali. — 3) Die sicherste Art, alle Säure aus der Benzoë zu erhalten, besteht darin, dass man diese in Alkohol auflöst, und hierzu allmählig eine Auflösung von kohlen saurem Natron in 8 Thl. Wassers, mit Zusatz von noch 3 Thl. Alkohols, mischt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch ist. Alsdann destillirt man den Alkohol wieder ab,

filtrirt die gebildete Lösung von benzoësaurem Natron vom Harze ab, wäscht dieses mit heißem Wasser aus und verfäbrt dann wie bei Nr. 2 (Stoltze). Die nach einer dieser Methoden erhaltene Säure ist noch nicht ganz rein. Durch Kochen ihrer Auflösung mit guter Thierkohle, kann sie gereinigt werden. Weniger zu empfehlen ist das Erhitzen mit Salpetersäure, wodurch leicht die Benzoësäure in die ganz ähnlich aussehende Nitrobenzinsäure verwandelt wird.

Auch durch bloße Sublimation aus der schmelzenden Benzoë kann Benzoësäure erhalten werden, und mit Recht sind Viele der Ansicht, dass die zu medicinischem Behufe bestimmte Säure stets auf diese alte Weise, wodurch man sie stark nach Benzoë riechend erhält, dargestellt werden müsse, wiewohl die Ausbeute ungefähr nur 4 Procent beträgt. Das beste Verfahren hierzu hat Mohr angegeben. Die Benzoë, gröblich gestossen, wird auf dem Boden eines sehr breiten, aber niedrigen gußeisernen Topfes ausgebreitet und über die Oeffnung des letztern ein Blatt lockeres Löschpapier gespannt, welches über den Rand mit Kleister festgeklebt wird. Auf dieses Papier stellt man einen Hut von dickem Packpapier, der genau über den Rand des Topfes schließt und mit Schnur fest gebunden wird. Den Boden des Topfes, der am besten auf einer eisernen Platte steht, erhitzt man dann 3 bis 4 Stunden lang (bei 1 Pfund Benzoë) durch gelinde Kohlenfeuer. Man lässt nun vollkommen erkalten, kehrt den ganzen Apparat um und bindet die Schnur los. In dem Hute findet man die sublimirte Benzoësäure vollkommen weiß und stark und angenehm riechend. Indem ihr Dampf durch das Papier dringt, setzt er darin das übelriechende Oel ab. Besonders aber verhindert das Papier das Zurückfallen der Säure in die Harzmasse.

Die sublimirte Benzoësäure bildet farblose, stark glänzende, sehr dünne, lange Nadeln und Blättchen. Die reine Säure ist geruchlos und schmeckt schwach sauer und stechend; die unmittelbar aus dem Harz sublimirte hat von anhängendem flüchtigen Oel einen eigenen vanilleartigen Geruch. Sie schmilzt bei  $120^{\circ},5$  und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie siedet bei  $239^{\circ}$  und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Das spec. Gewicht ihres Gases ist, nach dem Versuche,  $= 4,27$ , nach der Rechnung  $= 4,5688$ . Ihr Dampf reizt stark zum Husten, er brennt mit Flamme. Zur Auflösung bedarf sie ungefähr 200 Thl. kalten Wassers. In siedend heißem ist sie viel löslicher, beim Erkalten geseht die Lösung zu einem Gewebe von feinen Krystallnadeln. In Alkohol ist sie löslicher als in Wasser; auch ist sie löslich in Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Von Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt; mit der wasserfreien vereinigt sie sich zu Benzoëschwefelsäure. Von concentrirter heißer Salpetersäure wird sie in Nitrobenzinsäure verwandelt. Mit kaustischer Kalkerde destillirt, oder in Dampfform über glühendes Eisen geleitet, zerfällt sie in Kohlensäure und in Benzol. Wr.

Benzoësalpetersäure, Nitrobenzinsäure. Von Mulder entdeckt. Formel:  $C_{14}H_8N_2O_7$  ( $= N_2O_5 + C_{14}H_8O_2$ ).

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (Mulder):

14 At. Kohlenstoff . . .	1070,090 . . .	53,58
8 » Wassertoff . . .	49,918 . . .	2,50
2 » Stickstoff . . .	177,040 . . .	8,87
7 » Sauerstoff . . .	700,000 . . .	35,05

---

 1 At.  $N_2O_5 + C_{14}H_8O_2 = 1997,048$  . 100,00.

Die krystallisirte Säure ist  $= C_{14}H_{10}N_2O_8$ , d. h. sie enthält 1 Atom durch Basen abscheidbares Wasser.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von concentrirter heißer Salpetersäure auf Benzoësäure. Wiewohl sich hierbei rothe Dämpfe entwickeln, also eine gleichzeitige Zersetzung der Salpetersäure stattfindet, so scheint doch der eigentliche Vorgang darin zu bestehen, dass aus der Benzoësäure, außer ihrem basischen Wasser, die Elemente von noch 1 Atom Wasser ausgeschieden werden, und ein Körper  $= C_{14}H_8O_2$  entsteht, der mit 1 Atom Salpetersäure in Verbindung tritt. Dieses ist dann derselbe Körper, der mit 2 Äquivalenten Schwefelsäure die Benzoëschwefelsäure bildet. Nach Mulder's Ansicht dagegen, enthält diese Säure nicht Salpetersäure, sondern salpetrige Säure und ist  $= N_2O_3 + C_{14}H_8O_4$ . — Sie entsteht übrigens bei Behandlung noch anderer Substanzen mit Salpetersäure, z. B. aus Zimmtsäure und Zimmtöl, indem diese dabei zuvor in Benzoësäure verwandelt werden.

Man erhält diese Säure, indem man Benzoësäure mehre Stunden lang mit überschüssiger Salpetersäure kocht, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer festen krystallinischen Masse. Man zieht die überschüssige Salpetersäure durch kaltes Wasser aus, presst die Masse und löst sie in siedendem Wasser; beim Erkalten krystallisirt die Nitrobenzinsäure heraus. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Sie bildet eine aus feinen Krystallblättchen bestehende, weiße Masse, höchst ähnlich der Benzoësäure. Sie ist leicht löslich in siedendem Wasser und schmilzt in einer zur Auflösung unzureichenden Menge zu einem schweren Oele, wie die Benzoësäure. 10 Thl. Wasser von  $100^\circ$ , lösen 1 Thl. Säure auf; dagegen braucht 1 Thl. Säure 400 Thl. Wasser von  $+ 10^\circ$ . In Aether und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei  $127^\circ$  und fängt schon bei  $110^\circ$  an sich zu sublimiren. Sie ist ohne Veränderung sublimirbar; ihre Dämpfe reizen zum Husten. Im Sieden erhalten, schwärzt und zersetzt sie sich. Chlorgas ist ohne Wirkung darauf; eben so Salpetersäure und Salzsäure, in denen sie unverändert löslich ist. Von kalter Schwefelsäure wird sie ohne Veränderung aufgelöst; beim Erhitzen sublimirt sich etwas Säure unzersetzt, und die Schwefelsäure färbt sich schön roth. Sie ist eine starke Säure; ihre Salze sind meist in Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirbar, verpuffen beim Erhitzen und liefern in mäßiger Wärme, unter Schwärzung, Nitrobenzid.

Benzoësalpetersaures Ammoniak, saures,  $2(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + N_2H_6aq$ , wird durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten. Weiße Nadeln, sublimirbar.

Benzoësalpetersaurer Baryt  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + BaO + 4aq$ . Setzt sich aus der heißen Auflösung in schönen glänzenden Nadeln ab, verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser  $= 13,22$  Procent. Verpufft beim Erhitzen.

Benzoësalpetersaures Bleioxyd,  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + PbO$ , erhält man durch Vermischen einer siedend heiß gesättigten Lösung von Benzoësalpetersäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, bis der anfänglich wieder verschwindende Niederschlag bleibend zu werden anfängt; in der erkaltenden Flüssigkeit bilden sich dann Rosetten, die sich rasch vermehren und sie zuletzt als eine weiße Masse ganz anfüllen, die man auspresst. Beim Auswaschen wird dieses Salz zersetzt und giebt ein Gemenge von basischen Salzen, das auch durch wechselseitige Zer-

setzung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit benzoësalpetersaurem Kali entsteht.

Benzoësalpetersaures Eisenoxyd,  $3(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + Fe_2O_3$ . Wird erhalten durch Fällung von Eisenchlorid mit einer heißen Auflösung von Benzoësalpetersäure. Fleischfarbenes Pulver, in Wasser unlöslich, enthält kein Wasser. Eisenoxyd wird von der Säure nicht aufgelöst.

Benzoësalpetersaures Kali. Kleine nadelförmige Krystalle oder gleichförmige Masse von seifenartigem Ansehn. Schmilzt unter Funkensprühen, indem es sich in schwarze, sehr lange, wurmförmige Verzweigungen ausbreitet.

Benzoësalpetersaurer Kalk,  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + CaO + 2 \text{ aq.}$  Kleine, nadelförmige Krystalle, leicht löslich. Verliert bei  $190^\circ$  alles Wasser = 8,73 Procent.

Benzoësalpetersaures Kupferoxyd,  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + CuO$ , aq. Blaues Pulver; fällt nieder beim Eintropfen von aufgelöstem essigsaurem Kupferoxyd in eine Auflösung von Nitrobenzinsäure. Verliert bei  $130^\circ$  4,68 Procent Wasser.

Benzoësalpetersaures Manganoxydul;  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + MnO + 4 \text{ aq.}$  Farblose, in Wasser lösliche Krystalle. Verliert bei  $70^\circ$  die eine Hälfte, bei  $130^\circ$  die andere Hälfte des Wassers, zusammen = 15,55 Procent.

Benzoësalpetersaures Natron ist zerfließlich, krystallisirt nur schwierig.

Benzoësalpetersaurer Strontian,  $2(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + SrO + 5 \text{ aq.}$  Bildet büschelförmig vereinigte Krystalle; verliert von  $80^\circ$  an verschiedene Bruchtheile, bei  $139^\circ$  den ganzen Wassergehalt.

Benzoësalpetersaures Silberoxyd,  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + AgO$ . Krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen aus den heißen vermischten Lösungen von benzoësalpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber. Kalt gefällt ist es ein flockiger Niederschlag. Es ist im Wasser ziemlich löslich, an der Luft unveränderlich, enthält kein Wasser. Bei  $250^\circ$  zersetzt es sich mit Explosion. In einem Destillationsapparate vorsichtig erhitzt, schmilzt es und liefert viel Nitrobenzid.

Benzoësalpetersaures Zinkoxyd,  $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + ZnO + 5 \text{ aq.}$  Das Ammoniaksalz bildet mit schwefelsaurem Zinkoxyd einen gallertartigen Niederschlag, der ein basisches Salz ist. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich das neutrale Salz beim Abdampfen in blättrigen Krystallen ab. Es verliert schon bei  $53^\circ$  das Wasser = 18,34 Procent.

Wr.

Benzoësaure Salze. Die meisten sind in Wasser und Alkohol löslich. Andere Säuren scheiden daraus die Benzoësäure, die zu den schwächsten Säuren gehört, leicht ab; die Flüssigkeit wird dadurch milchig, klärt sich aber beim Erhitzen und setzt beim Erkalten die Säure krystallisirt ab. Die benzoësauren Salze mit starken Basen liefern bei der trockenen Destillation sublimirte Benzoësäure, Benzon, Benzol und Naphtalin. Die meisten enthalten Krystallwasser, dessen Proportionen noch wenig untersucht sind.

## Zusammensetzung einiger benzoësauren Salze:

Formel.	Atomgewicht.	Säure.	Base.	Wasser.
$\bar{\text{Bz}}\text{N}_2\text{H}_8\text{O}$	1759,48	81,42	18,58	—
$\bar{\text{Bz}}\text{Am} + \text{aq.}$	1759,48	81,42	11,96	6,32
$\bar{\text{Bz}}\text{AgO}$	2884,13	49,67	50,33	—
$\bar{\text{Bz}}\text{BaO}$	2389,40	59,95	40,05	—
$\bar{\text{Bz}}\text{CaO}$	1788,54	80,09	19,91	—
$\bar{\text{Bz}}\text{CuO}$	1928,22	74,29	25,71	—
$\bar{\text{Bz}}\text{FeO}$	1871,73	76,53	23,47	—
$\bar{\text{Bz}}\text{HgO}$	4064,17	35,25	64,75	—
$\bar{\text{Bz}}\text{Hg}_2\text{O}$	2798,35	51,19	48,81	—
$\bar{\text{Bz}}\text{KO}$	2022,44	70,83	29,17	—
$\bar{\text{Bz}}\text{MgO}$	1690,88	84,72	15,28	—
$\bar{\text{Bz}}\text{MnO}$	1878,41	76,26	23,74	—
$\bar{\text{Bz}}\text{NaO}$	1823,42	78,56	21,44	—
$\bar{\text{Bz}}\text{PbO}$	2827,02	50,67	49,33	—
$\bar{\text{Bz}}\text{PbO} + \text{aq.}$	2939,50	48,73	47,44	3,83.

Benzoësaures Ammoniak,  $\bar{\text{Bz}}\text{N}_2\text{H}_8\text{O}$ .  $\bar{\text{Bz}}\text{Am} + \text{aq.}$  Durch Auflösen der Säure in warmem concentrirtem Ammoniak, bei dessen Erkalten es krystallisirt; ist in Wasser sehr leicht löslich, wird an der Luft feucht, und verwandelt sich, unter Ammoniak-Verlust, in saures Salz. Dieses erhält man in großen, regelmäßigen Krystallen beim Abdampfen oder freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes. Es ist schwerer löslich als das neutrale.

Benzoësaurer Baryt,  $\bar{\text{Bz}}\text{BaO}$ . Krystallisirt in zarten, luftbeständigen Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

Benzoësaure Beryllerde,  $\bar{\text{Bz}}_3\text{G}_2\text{O}_3$  ist ein unlöslicher Niederschlag.

Benzoësaures Bleioxyd,  $\bar{\text{Bz}}\text{PbO} + \text{aq.}$  Zu erhalten durch wechselseitige Zersetzung. Weißes, krystallinisches, im Wasser unlösliches Pulver, bei  $100^\circ$  schmelzbar, wobei es 3,83 Procent oder 1 Atom Wasser verliert; in kochender schwacher Essigsäure löslich, woraus es in glänzenden Schuppen krystallisirt. Das basische Salz,  $\text{Bz} 3 \text{PbO}$ , ein unlösliches, weißes Pulver, entsteht durch wechselseitige Zersetzung mit basischem, essigsaurem Bleioxyd.

Benzoësaures Ceroxydul,  $\bar{\text{Bz}}\text{CeO}$ , durch wechselseitige Zersetzung; bildet einen käsigen Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst. Das lanthanfreie Salz ist nicht untersucht.

Benzoësaures Eisenoxydul,  $\bar{\text{Bz}}\text{FeO}$ , krystallisirt in verwitternden Prismen, leicht löslich.

Benzoësaures Eisenoxyd,  $\bar{\text{Bz}}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ , krystallisirt aus der Auflösung des Oxyds in der Säure in gelben Prismen. Wird zu Eisenchloridlösung so viel Alkali gemischt, dass sie gelb wird, so fällt neutrales benzoësaures Alkali ein basisches Salz, in Gestalt einer röthlich weißen, sehr voluminösen Masse. Von reinem Wasser wird es, besonders in der Siedhitze, in ein lösliches saures und in ein braunrothes basischeres Salz zerlegt. Das zweite basische Salz entsteht, wenn man Eisenchlorid mit so viel Ammoniak versetzt, dass es dunkelroth wird, und dann durch benzoësaures Alkali fällt. Es wird nicht durch Auswaschen zersetzt. Es enthält 25 Procent Eisenoxyd.

Benzoësaures Kali,  $\bar{\text{Bz}}\text{KO}$ . Krystallisirt schwierig in feinen,

federartigen Nadeln. Verliert in der Wärme 1 Atom Wasser, ist auch in Alkohol löslich. Das saure Salz ist schwerer löslich.

Benzoësaurer Kalk,  $BzCaO$ . Krystallisirt in federförmig vereinigten Nadeln, verwittert, in 20 Thl. kalten Wassers löslich.

Benzoësaures Kupferoxyd,  $BzCuO$ . Ist schwer löslich und fällt durch doppelte Zersetzung als eine bläuliche Masse nieder, die beim Trocknen grün wird und dann wasserfrei ist. Aus warmer verdünnter Essigsäure krystallisirt es in grünen Prismen.

Benzoësaures Lithion,  $BzLO$ . Das reine Salz ist unbekannt.

Benzoësaures Manganoxydul,  $BzMnO$ , krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, in 20 Theilen kalten Wassers löslich.

Benzoësaure Magnesia,  $BzMgO$ , krystallisirt federförmig, ist leicht löslich, verwitternd.

Benzoësaures Natron,  $BzNaO$ , krystallisirt in verwitternden Prismen.

Benzoësaures Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd, sind löslich und krystallisirbar.

Benzoësaure Zirkon-, Thor- und Yttererde sind unlösliche Niederschläge. Das Thonerdesalz ist löslich, krystallinisch.

Die Salze der Benzoësäure mit Quecksilberoxydul, Wismuthoxyd, Zinnoxid und Zinnoxidul, sind weiß, in Wasser unlösliche Niederschläge. Das Quecksilberoxydsalz ist in Wasser schwer löslich.

Benzoësaures Silberoxyd,  $BzAgO$ . Durch wechselseitige Zersetzung von benzoësaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd. Dicker, weißer Niederschlag, in siedendem Wasser vollständig löslich, woraus es sich beim Erkalten in langen, glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Enthält kein Wasser, hinterlässt nach dem Verbrennen sehr weißes Silber.

Wr.

Benzoëschwefelsäure. Benzoëunterschwefelsäure. Von Mitscherlich entdeckt; nach Fehling Benzoëunterschwefelsäure. Formel:  $2SO_3 + C_{14}H_8O_2$  oder  $S_2O_5 + C_{14}H_8O_3$ .

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

14 At. Kohlenstoff . . . . .	1070,090	—	46,078
8 » Wasserstoff . . . . .	49,918	—	2,149
2 » Sauerstoff . . . . .	200,000	—	8,612
2 » Schwefelsäure . . . . .	1002,330	—	43,161
1 At. $2SO_3 + C_{14}H_8O_2$	2322,338	—	100,000

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoësäure, wobei, aufer dem basischen Wasser der Benzoësäure, die Elemente von noch 1 Atom Wasser ausgeschieden werden. Wie die Formeln zeigen, kann man sie betrachten, entweder als eine Verbindung von 1 Atom Unterschwefelsäure mit einem organischen Körper, der Benzoësäure minus 1 Aequivalent Wasserstoff ist, oder als eine Verbindung von 2 Atom Schwefelsäure mit einem organischen Körper der Benzoësäure minus 1 Aequivalent Wasser ist. Für die erstere Ansicht spricht der Umstand, dass ihre Salze, bis zur Zerstörung der Säure mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, ein Gemenge von schwefelsaurem und schwelligsaurem Kali geben; für die andere Ansicht die Existenz

der Benzoësalpetersäure, so wie der Umstand, dass sich mit 1 Atom der Säure stets 2 Atome Basis verbinden. In den sauren Salzen ist dieses eine Atom Basis Wasser. Die krystallisirte Säure selbst enthält 2 Atome Wasser.

Man erhält sie, indem man zu wasserfreier Schwefelsäure nach und nach ungefähr die doppelte Menge Benzoëssäure mischt, die sich unter Erhitzung auflöst. Nach dem Erkalten löst man die dicke Masse in Wasser auf, wobei sich die überschüssig zugesetzte Benzoëssäure abscheidet. Die Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Baryt gesättigt; der neutrale benzoëschwefelsaure Baryt löst sich auf, das zugleich entstandene schwefelsaure Salz wird abfiltrirt. Die Auflösung wird durch Abdampfen concentrirt und noch warm mit so viel Salzsäure vermischt, dass die Hälfte der aufgelösten Baryterde gesättigt wird. Beim Erkalten setzt sich dann saurer benzoëschwefelsaurer Baryt in Krystallen ab, der durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen ist. Aus seiner Lösung wird die Baryterde durch vorsichtig zugemischte Schwefelsäure genau ausgefällt. Die abfiltrirte Lösung von Benzoëschwefelsäure wird durch Abdampfen so weit concentrirt, dass sie zuletzt, ohne zu sieden, eine Temperatur von 150° annimmt. Beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer krystallinischen Masse, die in feuchter Luft wieder liquid wird, in trockener aber zu einer festen krystallinischen Masse eintrocknet. Ihre Auflösung fällt aus Chlorbarium saures Barytsalz. Sie wird nicht durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt.

Benzoëschwefelsaurer Baryt,  $2 \text{SO}_3 + \text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_2 + 2 \text{BaO}$ . Dieses neutrale Salz wird durch Kochen des sauren Salzes mit kohlensaurem Baryt erhalten. Es ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Es verträgt eine ungewöhnlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden, bei 100° verliert es alles Krystallwasser. Das saure Salz,  $2 \text{SO}_3 + \text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_2 + \text{BaO, aq.}$ , krystallisirt sehr leicht in wohl ausgebildeten Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Zur Auflösung braucht es 20 Theile Wasser. Es enthält 3 Atome oder 9,33 Procent Krystallwasser, die es bei 200° verliert; das basische Wasseratom ist nicht durch Wärme abscheidbar.

Benzoëschwefelsaures Bleioxyd, neutrales, ist in heißem Wasser so viel löslicher als in kaltem, dass die heiß gesättigte Lösung beim Erkalten fast ganz fest wird. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln. Bei 220° verliert es 8 Procent oder 4 Atome Wasser.

Benzoëschwefelsaures Kali. Sowohl das neutrale, als das saure ist gut krystallisirbar. Das neutrale zerfließt, das saure verwittert an der Luft.

Benzoëschwefelsaures Silberoxyd, neutrales, ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt im leeren Raume in kleinen gelblichen Prismen, die 4,195 Procent oder 2 Atome Wasser enthalten.

Nach Mitscherlich werden die sauren Salze von Natron, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Magnesia in regelmäßigen Krystallen erhalten.

Wr.

Benzöin, Bittermandelölcampher. Zuerst von Stange beschrieben; seine Bildung aus Bittermandelöl zuerst von Robiquet und Boutron-Charlard beobachtet. Entsteht aus blausäurehaltigem Bit-

termandelöl in Berührung mit Alkalien, nicht aus reinem Benzoylwasserstoff. Wie die Blausäure hierbei wirkt, ist bis jetzt nicht erklärbar.

Formel:  $C_{13}H_{12}O_2$ . Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Benzoylwasserstoff (J. L. u. Wr.).

Man erhält es gewöhnlich zufällig bei der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür, wobei es in dem Rückstande in der Retorte bleibt, zuweilen gemengt mit Benzil. Man zieht Eisen und Kalk mit Salzsäure aus und reinigt das zurückbleibende Benzöin durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle. — Oder man löst rohes Bittermandelöl in Kalk- oder Barytwasser auf und stellt die verschlossene Auflösung mehrere Stunden lang in siedendes Wasser, wobei sich das Benzöin in feinen, zu Flocken vereinigten Krystallnadeln abscheidet. Die beste Darstellungsmethode ist von Zinin entdeckt worden. Man löst blausäurehaltiges Bittermandelöl in einem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in Alkohol auf; nach wenigen Minuten geseht das Ganze zu einer festen, gelben, krystallinischen Masse von Benzöin. Man presst sie aus und reinigt das Benzöin durch Umkrystallisiren in Alkohol. Seine Menge beträgt fast eben so viel wie das angewandte Oel. Indessen liefert nicht jedes Oel gleich viel und gleich reines Benzöin, was von seiner Frische und seinem Blausäuregehalte abhängt. Am besten ist es, ein solches, weniger Benzöin lieferndes Oel in reinen Benzoylwasserstoff zu verwandeln und diesen in einer schwachen Lösung von Cyankalium aufzulösen

Das Benzöin bildet klare, stark glänzende, geruch- und geschmacklose Prismen; es schmilzt bei  $120^\circ$  und erstarrt wieder grofsstrahlig krystallinisch. In höherer Temperatur destillirt es unverändert über; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in siedendem löst es sich in geringer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in feinen Krystallnadeln ab. Von heifsem Alkohol wird es leichter gelöst als von kaltem. In Schwefelsäure löst es sich mit veilchenblauer Farbe, die bald in eine braune, und beim Erwärmen in eine tief grüne übergeht, worauf Schwärzung und Zerstörung eintritt. In kautischer Kalilauge ist es unlöslich; mit Kalihydrat geschmolzen, verwandelt es sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in benzoësaures Kali. Von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe gelöst; beim Erhitzen geht es dabei in Benzilsäure über. In Dampfform durch ein glühendes Glasrohr getrieben, verwandelt es sich in Benzoylwasserstoff. Mit Brom erhitzt es sich bis zum Sieden, unter Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff. In Chlorgas geschmolzen, verliert es Wasserstoff und verwandelt sich in Benzil, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure.

Vermischt man Bittermandelöl mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  seines Volums fast wasserfreier Blausäure, und giefst das Gemenge zu einem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, verdünnt mit 6 Theilen Alkohol, und erwärmt gelinde, so bildet sich nach einiger Zeit ein käseähnlicher, weifser, flockiger Körper, der auch zuweilen zufällig bei der Bereitung des Benzöins entsteht. Man giefst die Flüssigkeit davon ab, kocht ihn mit Wasser ab und reinigt ihn durch Auflösen in Alkohol. Er bildet eine leichte, zusammenhängende, flockige, abfärbende Masse von weifser oder schwach ins Grüne spielender Farbe, ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich. Von



Schwefelsäure wird er mit schön smaragdgrüner Farbe, die bald in Roth übergeht, aufgelöst; von Salpetersäure wird er zerstört. Er ist schmelzbar unter Zersetzung. Nach der Analyse von Zinin, der diesen Körper entdeckt hat, ist er nach der Formel  $C_{46}H_{36}N_4O_4$  zusammengesetzt. Er entsteht aus der Vereinigung von 3 Aeq. Benzoylwasserstoff mit 2 Aeq. Cyanwasserstoff, unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser. (*Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 34 p. 188.*) Wr.

Benzoïnamid, von Laurent entdeckt. Formel:  $C_{21}H_{18}N_2$  (Berzelius).

Zusammensetzung (Laurent):

Kohlenstoff	85,00
Wasserstoff	6,16
Stickstoff	8,90

Entsteht, wenn Benzoïn einige Monate lang mit kaustischem Ammoniak in Berührung gelassen wird. Mit Alkohol zieht man dann einen Rest von noch unverändertem Benzoïn aus und löst das Benzoïnamid in siedendem Aether auf, aus dem es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Weißes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus äußerst feinen Krystallnadeln besteht. Geruch- und geschmacklos, schmelzbar, zu einer faserigen Masse erstarrend, unverändert destillirbar. In Wasser unlöslich. Es ist isomerisch mit Benzhydramid und mit Hydrobenzamid. (*Annal. de Ch. et de Ph. 66. p. 180.*) Wr.

Benzol, Benzin. *Tricarburet of hydrogen*. Triyl. Von Faraday zuerst im Oel vom comprimirten Oelgas, von Mitscherlich später bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk entdeckt.

Formel: CH. Wahrscheinliches Atomgewicht:  $C_{12}H_{12}$ .

Zusammensetzung (Faraday und Mitscherlich):

1 At. Kohlenstoff =	76,435	92,46
1 „ Wasserstoff =	6,239	7,54
CH	= 82,674	100,00.

In Gasform besteht es aus:

3 Vol. Kohlengas	= 2,5314
3 Vol. Wasserstoffgas	= 0,2064
1 Vol. Benzolgas	= 2,7378.

Das Benzol ist wahrscheinlich ein häufig vorkommendes Product von der Zersetzung organischer Körper in hoher Temperatur, besonders findet man es unter den Producten von der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung fetter Oele. Zum Behufe der Gaserleuchtung wurde in England auf diese Weise Leuchtgas bereitet, und dasselbe, für die Anwendung in tragbaren Gaserleuchtungsapparaten, mit einem Drucke von 30 Atmosphären zusammengepresst. Hierbei schied sich daraus ein aus mehren flüchtigen Körpern gemischtes, brennbares Liquidum ab, aus welchem Faraday das Benzol auf folgende Weise darstellte: Das rohe Oel wurde im Wasserbade destillirt, bis sich der Siedepunkt auf  $80^{\circ}$ — $86^{\circ}$  erhöht hatte. Das bei dieser Temperatur übergehende Destillat wurde für sich aufgefangen und bis zu  $-18^{\circ}$  abgekühlt, wobei es zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nachdem aus dieser mit einem abgekühlten Stempel der größte Theil von nicht erstarrtem Liquidum ausgedrückt

war, wurde die Masse in zusammengelegtem, abgekühltem Löschpapier zwischen abgekühlten Platten so stark wie möglich ausgepresst. Ueber  $0^{\circ}$  wurde sie wieder liquid, sie war das Benzol, das zur vollständigeren Reinigung noch einmal demselben Verfahren unterworfen wurde.

Mitscherlich erhielt das Benzol durch Destillation eines sehr innigen Gemenges von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. Kalkhydrat, wobei dieselbe, mit ihrem basischen Wasser, gerade auf getheilt wird in 2 At. Kohlensäure, die bei der Kalkerde bleiben, und in Benzol oder 12 CH, welches überdestillirt; denn  $C_{14}H_{12}O_4 = 2CO_2 + 12CH$ . Es schwimmt auf dem mit übergegangenen Wasser, man nimmt es ab, schüttelt es mit etwas Kalilauge und destillirt es noch einmal.

Das Benzol ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von eigenem, angenehmem ätherischen Geruch, von 0,85 spec. Gewicht und  $86^{\circ}$  Siedepunkt, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme brennbar. Bei  $0^{\circ}$  erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die bei  $7^{\circ}$  wieder liquid wird. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Von Kalium, den concentrirten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Mit wasserfreier Schwefelsäure dagegen vereinigt es sich und bildet damit Sulfbenzid und Benzidunterschwefelsäure, und von rother rauchender Salpetersäure wird es unter heftiger Einwirkung aufgelöst und erzeugt damit Nitrobenzid. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes absorbiert es Chlorgas und bildet damit das krystallisirbare Chlorbenzol. Eben so verhält es sich zu Brom.

Zufolge der Zersetzungsweise der Benzoësäure mit Kalk, und des Verhaltens des Benzols zu anderen Körpern, betrachtete Mitscherlich die wasserhaltige Benzoësäure als eine Verbindung von Benzol mit 2 At. Kohlensäure  $= C_{12}H_{12} + 2CO_2$ , während er in den wasserfreien benzoësauren Salzen eine aus Oxalsäure und Benzid bestehende Säure  $= C_{12}H_{10} + C_2O_3$ , annahm, dadurch entstanden, dass von der Kohlensäure 1 At. Sauerstoff, und von dem Benzol 1 Aequival. Wasserstoff als Wasser weggegangen ist. Hiernach wären diese Säuren, die er Benzinkohlensäure und Benzidoxalsäure nennt, analog der Benzidunterschwefelsäure  $= C_{12}H_{10} + S_2O_5$ , das Benzol wäre Kohlenoxyd-Benzid  $= C_{12}H_{10} + CO$ , das Bittermandelöl Kohlenoxyd-Benzol  $= C_{12}H_{12} + 2CO$ , das Sulfbenzid schwefligsaures Benzid  $= C_{12}H_{10} + SO_2$ , und in dieselbe Reihe gehörten ferner das Nitrobenzid  $= C_{12}H_{10} + N_2O_4$ , das Stickstoffbenzid  $= C_{12}H_{10} + N_2$ , das Chlorbenzid  $= C_{12}H_{10} + Cl_{12}$ , u. s. w.

Benzon, Carbobenzid. — Von Peligot entdeckt. Formel:  $C_{13}H_{10}O$  (Peligot).

	Zusammensetzung:	
	Berechnet.	Gefunden.
13 At. Kohlenstoff . . .	993,655	87,1
10 » Wasserstoff . . .	62,397	5,6
1 » Sauerstoff . . .	100,000	7,3
1 At. Benzon . . .	1156,062	100,0

Entsteht durch Destillation von neutralem benzoësaurem Kalk. Mitscherlich betrachtet es als eine Verbindung von 1 At. Benzid mit 1 At. Kohlenoxyd  $= C_{12}H_{10} + CO$ . Seine Bildung würde darauf beruhen, dass von 1 At. Benzoësäure die Elemente von 1 At. Kohlensäure abgehen, welche mit der Kalkerde verbunden bleibt. Indessen entstehen

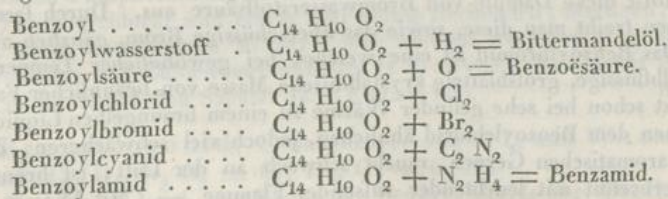
bei der Destillation des benzoësauren Salzes noch andere Producte; es wird Kohle abgeschieden und das als braunes Oel überdestillirte Benzon enthält Benzol und Naphtalin. Das Benzol kann davon abdestillirt werden, bis sich der Siedepunkt auf  $250^{\circ}$  erhöht hat. Nach gewechselter Vorlage lässt man dann das Benzon überdestilliren, welches man längere Zeit bis zu  $-20^{\circ}$  abkühlt, wobei sich das Naphtalin absetzt.

Das Benzon ist ein farbloses, dickes, ölarziges Liquidum, schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich, nicht angenehm, wird von Schwefelsäure, nicht von Salpetersäure zersetzt, absorbirt Chlor, unter Bildung von Chlorwasserstoff und einem krystallinischen Körper, vereinigt sich nicht mit Kali.

**Benzoyl**, von *ὄλη*, Stoff, und Benzoë, ein hypothetisches Radical, von J. L. und Wr. in einer Reihe von Verbindungen angenommen, die aus dem flüchtigen Oele der bitteren Mandeln entspringen oder damit im Zusammenhange stehen. Im isolirten Zustande ist es nicht bekannt.

Formel:  $C_{14} H_{10} O_2$ .

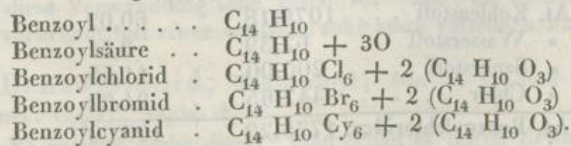
Die Veranlassung zur Annahme dieses Radicals gab das merkwürdige Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff und zum Chlor. Diese nehmen aus seiner Zusammensetzung 2 Atome Wasserstoff heraus, die Wasser oder Chlorwasserstoff bilden, und an deren Stelle äquivalente Mengen von Chlor oder Sauerstoff treten. Das Chlor in der Chlorverbindung konnte wiederum gegen andere Elemente, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, ausgetauscht werden, und es entstand so eine Reihe von Körpern, in denen sich die Verbindung  $C_{14} H_{10} O_2$ , d. h. das Benzoyl, stets unverändert wieder fand. Nach dieser Ansicht musste die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf folgende Weise ausgedrückt werden:



(*Poggend. Annal.* Bd. 26 p. 325 u. 465.)

Als Benzoyl-Verbindungen zusammengesetzterer Art können noch betrachtet werden: das Amygdalin, die Mandelsäure, der benzoësaure Benzoylwasserstoff, die Hippursäure.

Nach der Ansicht von Berzelius, der jetzt die Annahme von sauerstoffhaltigen Radikalen für unstatthaft hält, ist das eigentliche Radical der Benzoësäure, oder das Benzoyl in seinem Sinn,  $= C_{14} H_{10}$ , und die Zusammensetzung der obigen Körper folgende:



Das heißt, Chlor-, Brom- und Cyan-Benzoyl sind analog zusammengesetzt dem liquiden Chromchlorid  $= Cr Cl_6 + 2 Cr O_3$ , sie sind Verbindungen von Benzoësäure mit der ihr proportional zusammenge-

setzen Chlor-, Brom-, Cyan-Verbindung desselben Radikals. Das Bittermandelöl dagegen und das Benzamid gehören gar nicht mehr in die Reihe, sie sind Oxyde von anderen Radikalen, ersteres =  $C_{14}H_{12} + 2O$ , letzteres =  $C_{14}H_{16}N_2 + 2O$ . Wr.

**Benzoylazotid, Nitrobenzoyl, von Laurent entdeckt.**

Formel:  $C_{14}H_{10}N_2$ .

Zusammensetzung (Laurent)

		Berechnet.	Gefunden.
14 At. Kohlenstoff . .	1070,09	81,72	82,03
10 „ Wasserstoff . .	62,39	4,70	4,88
2 „ Stickstoff . . .	177,04	13,58	13,09
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1309,52	100,00	100,00

Entsteht durch Einwirkung von kaustischem Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl. Der in kochendem Aether unlösliche Rückstand von der Darstellung des Azobenzoyls ist Benzoylazotid (siehe Azobenzoyl). Weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, ohne Zeichen von Krystallisation; schmelzbar, erstarrt gummiähnlich, wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser unlöslich, in 400 Theilen siedenden Alkohol löslich, woraus es sich in mikroskopischen Krystallen abscheidet. Wird durch Alkalien in einen anderen krystallinischen Körper verwandelt (*Annal. de Ch. et de Phys.* 66 p. 180). Wr.

**Benzoylbromid, Brombenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt.** Formel =  $C_{14}H_{10}O_2 + Br_2$ .

Es entsteht unmittelbar durch Vermischen des Benzoylwasserstoffs (Bittermandelöls) mit Brom. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und stößt dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus. Durch ferneres Erhitzen treibt man diese, sowie das überschüssige Brom, gänzlich aus.

Das Benzoylbromid ist eine weiche, bei gewöhnlicher Temperatur fast halbflüssige, großblättrig krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, schmilzt schon bei sehr gelinder Wärme zu einem braungelben Liquidum, hat einen dem Benzoylchlorid ähnlichen, jedoch viel schwächeren, dabei etwas aromatischen Geruch, raucht schwach an der Luft, ist brennbar und verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme. — Mit Wasser zersetzt es sich nur sehr langsam; unter Wasser erwärmt, bildet es darin ein bräunliches Oel, das sich erst nach langem Kochen in Bromwasserstoffsäure und Benzoësäure zersetzt. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich ohne sich damit zu zersetzen. Wr.

**Benzoylchlorid, Chlorbenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt.** Formel:  $C_{14}H_{10}O_2 + Cl_2$ . Nach Berzelius =  $C_{14}H_{10}Cl_6 + 2(C_{14}H_{10}O_3)$ .

Zusammensetzung (J. L. u. Wr.):

14 At. Kohlenstoff . . .	1070,18	60,02
10 „ Wasserstoff . .	62,39	3,51
2 „ Sauerstoff . . . .	200,00	11,55
2 „ Chlor . . . . .	442,65	24,92
	<hr/>	<hr/>
1 At. Benzoylchlorid =	1775,22	100,00

Man erhält es, wenn man durch reines und getrocknetes Bittermandelöl vollkommen trockenes Chlorgas leitet. Das Gas wird unter starker Erhitzung absorbiert und es geht Chlorwasserstoffsäuregas weg. Aus 1 At.

Benzoylwasserstoff,  $= C_{14} H_{10} O_2 + H_2$ , wird durch das Chlor 1 Aeq. Wasserstoff weggenommen, an dessen Stelle 1 Aeq. Chlor tritt. Wenn die Einwirkung nachgelassen und das Liquidum sich durch Aufnahme von überschüssigem Chlor gelb gefärbt hat, erhitzt man es, während noch Chlorgas hindurchgeht, bis zum Sieden. Sobald keine weitere Bildung von Salzsäure bemerkbar ist, hat man das Benzoylchlorid rein. War das Chlorgas feucht, so entsteht zugleich benzoësaurer Benzoylwasserstoff, wodurch das Benzoylchlorid krystallinisch erstarrt.

Es ist eine wasserklare Flüssigkeit von 1,196 spec. Gewicht; es hat einen eigenthümlichen, höchst durchdringenden, besonders die Augen stark angreifenden Geruch, der sehr an den scharfen Geruch des Meerrettigs erinnert. Sein Siedepunkt ist sehr hoch. Es verbrennt mit leuchtender, stark rufsender und grün gesäumter Flamme. In Wasser sinkt es als ein Oel unter, ohne sich darin aufzulösen. Erst nach einiger Zeit, aber sehr bald beim Sieden, zersetzt es sich damit vollständig in krystallisirende Benzoësäure und in Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn es längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt wird. Leitet man Chlorgas durch ein Gemenge von Bittermandelöl und Wasser, so verschwindet das Oel, und in Kurzem erstarrt das Wasser zu einer krystallinischen Masse von Benzoësäure. Auf gleiche Weise zersetzt sich das Benzoylchlorid mit den Auflösungen der Alkalien, unter Bildung von Chlorür und benzoësaurem Salz. Dagegen lässt es sich unverändert über wasserfreie Kalk- und Baryterde destilliren.

Das Benzoylchlorid löst in der Wärme Phosphor und Schwefel auf, die sich beim Erkalten krystallinisch wieder abscheiden. Mit Schwefelkohlenstoff ist es ohne Zersetzung nach allen Verhältnissen mischbar. Mit festem Phosphorchlorid erhitzt es sich stark unter Bildung von liquidem Phosphorchlorür und einem sehr heftig riechenden, ölarartigen, noch nicht näher untersuchten Körper. Mit Alkohol verwandelt es sich in Benzoëäther und Chlorwasserstoffsäure (s. Benzoëäther), mit Ammoniak in Benzamid und Salmiak (s. Benzamid).  
Wr.

**Benzoylcyanid**, Cyanbenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt.  
Formel:  $C_{16} H_{10} N_2 O_2 = C_{14} H_{10} O_2 + C_2 N_2$ .

Es entsteht durch Destillation des Benzoylchlorids über Quecksilbercyanid. Freies Cyangas ist ohne Wirkung auf Benzoylwasserstoff. Es destillirt als goldgelbes Oel über, in der Retorte bleibt Quecksilberchlorür. Durch Rectification wird es farblos erhalten, es färbt sich aber sehr schnell wieder gelb. Es hat einen stechenden, stark zum Thränen reizenden Geruch, entfernt an den des Zimmtöls erinnernd. Es schmeckt beissend, süßlich, hintennach stark nach Blausäure. Es ist schwerer als Wasser, worin es als Oel untersinkt und womit es sich in kurzer Zeit in Benzoësäure und Cyanwasserstoff zersetzt. Mit Hülfe von Wärme geht diese Verwandlung sehr rasch vor sich. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weißen, sehr stark rufenden Flamme.  
Wr.

**Benzoyljodid**, Jodbenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt.  
Formel:  $C_{14} H_{10} O_2 + I_2$ .

Es entsteht nicht direct; man erhält es durch Erwärmen von Jodkalium mit Benzoylchlorid. Es destillirt als braune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer, noch freies Jod enthaltenden braunen, krystallinischen Masse erstarrt. Im reinen Zustand ist es farblos, blättrig krystal-

linisch, leicht schmelzbar, wobei es sich aber jedesmal unter Freiwerden von etwas Jod zersetzt. Im Uebrigen verhält es sich ganz wie das Benzoylbromid.

Wr.

Benzoylsulfid, Schwefelbenzoyl, von J. L. u. Wr. entdeckt.  
Formel:  $C_{14}H_{10}O_2 + S$ .

Man erhält es durch Destillation von Benzoylchlorid mit fein geriebenem Schwefelblei. Es destillirt als ein gelbes Oel über, welches zu einer weichen, krystallinischen gelben Masse erstarrt. Es hat einen unangenehmen Schwefelgeruch, wird nicht durch Kochen mit Wasser zersetzt und bildet mit einer siedenden Lösung von kaustischem Kali nur langsam benzoösaures Kali und Schwefelkalium. Es verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme und Entwicklung von schwefeliger Säure. Mit Alkohol zersetzt es sich nicht.

Wr.

Benzoylwasserstoff, flüchtiges oder ätherisches Bittermandelöl. Product von der Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin.  
Formel:  $C_{14}H_{12}O_2$

Zusammensetzung (J. L. und Wr.):

14 At. Kohlenstoff . .	1070,118	79,56
12 At. Wasserstoff . .	74,877	5,56
2 At. Sauerstoff . .	200,000	14,88
	1344,995	100,00

Von J. L. und Wr. als die Wasserstoff-Verbindung des Benzoyls betrachtet =  $C_{14}H_{10}O_2 + H_2$ .

Es entsteht, neben anderen Zersetzungsprodukten, wenn Emulsin, aus süßen oder aus bitteren Mandeln, mit einer Auflösung von Amygdalin in Wasser in Berührung gebracht wird. Ueber den näheren Vorgang hierbei vergleiche den Artikel Amygdalin. Es entsteht daher durch Destillation der zerstoßenen bitteren Mandeln mit Wasser. Es entsteht ferner durch Destillation einer Auflösung von Amygdalin mit Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie durch Destillation einer Auflösung von Mandelsäure mit Braunstein oder mit Salpetersäure. Endlich wird es gebildet durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmetsäure.

Die Gewinnung geschieht stets durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasser. Wegen seiner bedeutenden Anwendung zu Parfümerien wird es, namentlich in Frankreich, im Großen dargestellt. Die Gewinnung ist von der der gewöhnlichen flüchtigen Oele nicht verschieden, sie erfordert nur mehr Umsicht wegen des leichten Anbrennens der mit Wasser vermischten breiigen Mandelmasse. Die bitteren Mandeln werden gestoßen, durch starkes aber kaltes Pressen möglichst vom fetten Oele befreit, der gepresste Kuchen zerkleinert, in dem Destillationsgefäß mit der hinreichenden Menge kalten Wassers zum dünnen Brei angerührt und damit etwa 24 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Die Destillation sogleich vorzunehmen, ist weniger vorthellhaft, weil in der Hitze das Emulsin coagulirt und dadurch seine Wirkung auf das Amygdalin verlieren kann, noch ehe dieses ganz in Bittermandelöl verwandelt ist. Bevor man die Destillation beginnt, wird die Masse, um das Ansetzen und Anbrennen zu verhüten, wohl umgerührt. Im Kleinen geschieht sie in großen Glaskolben mit Kühlrohr, im Großen in einer Blase mit Helm und Kühlrohr, im letzteren Falle wohl am zweckmäßig-

sten durch Wasserdampf, der durch ein bis auf den Boden der Blase reichendes Rohr unter die auf einer siebartigen Vorrichtung liegende Mandelmasse eingeleitet wird. Das Destillat, ein Gemenge von vielem Wasser und wenigem Oel; welches darin untersinkt, wird in einer geeigneten Vorlage aufgefangen. Man setzt die Destillation so lange fort, als mit dem Wasser noch Oeltröpfchen übergehen und als überhaupt das Wasser noch stark nach Bittermandelöl riecht. Um das Anbrennen zu verhüten, kann es vielleicht vortheilhaft seyn, die 24 Stunden lang mit Wasser macerirte Mandelmasse rasch durch einen Spitzbeutel zu seihen, die Masse auszupressen, noch einmal mit Wasser anzurühren, zu seihen und die so von dem größten Theile der festen Masse befreiete Flüssigkeit der Destillation zu unterwerfen. Das mit dem Oel übergehende Wasser enthält viel Oel aufgelöst, besonders das zuerst übergehende, welches auch besonders reich an Blausäure und auch klar ist, während das später kommende gewöhnlich milchig wird, weil es wegen seines geringeren Blausäuregehalts weniger Oel aufgelöst enthalten kann. Es lohnt sehr der Mühe, das im Wasser aufgelöste Oel zu gewinnen. Man unterwirft daher das Wasser einer neuen Destillation, wobei das Oel mit den ersten Portionen des überdestillirenden Wassers übergeht. Noch vollständiger soll man es abscheiden können, wenn man das Wasser zuvor mit Kochsalz sättigt.

Das rohe Bittermandelöl ist theils farblos, theils gelb; beim längeren Aufbewahren wird es stets gelb. Es hat einen starken, angenehmen, aromatischen Blausäuregeruch und brennend bitteren Geschmack, es sinkt im Wasser unter, siedet über  $100^{\circ}$ , brennt mit rufsender Flamme, ist höchst giftig und verwandelt sich an der Luft in krystallisirte Benzoësäure. In Wasser ist es ziemlich löslich (s. Bittermandelwasser). Ueber seine Verwandlungen durch Einwirkung der Alkalien s. d. Art. Azobenzoyl u. Benzoin.

Das rohe Bittermandelöl ist ein Gemisch von Benzoylwasserstoff mit Cyanwasserstoff, und enthält außerdem gewöhnlich etwas Benzoësäure und Benzimid. Das käufliche Oel scheint zuweilen noch andere ölarartige Körper zu enthalten, was davon herrühren kann, dass zu seiner Gewinnung, außer bitteren Mandeln, zugleich noch andere Substanzen, wie Kerne von Kirschen, Pfirsichen u. dergl., angewendet werden sollen. Das zuerst übergehende Oel ist am reichsten an Blausäure. Unterwirft man Bittermandelöl einer fractionirten Destillation, so geht die meiste Blausäure mit den ersten Portionen über; das zuletzt übergehende Oel ist blausäurefrei. Der ölige Rückstand in der Retorte enthält hauptsächlich Benzoësäure und Benzimid.

Es ist leicht, das Bittermandelöl vollkommen frei von Blausäure zu erhalten. Man vermischt es in einem verschließbaren, wenig lufthaltenden Gefäß mit Wasser und fein geriebenem Quecksilberoxyd, lässt es damit, unter sehr häufigem Umschütteln, mehrere Tage lang stehen, und destillirt das Oel dann ab. Die Blausäure bleibt als Cyanquecksilber zurück. Zweckmäßiger verfährt man auf die Weise, dass man das rohe Oel mit Kalkhydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür durch starkes Schütteln innig vermischt und damit destillirt. Vermittelst einer Pipette wird es vom Wasser getrennt und zur vollständigen Entwässerung in einem ausgetrockneten Apparate über frisch gebrannten, gepulverten Kalk destillirt.

Das so erhaltene Oel ist der reine Benzoylwasserstoff. Er ist voll-

kommen farblos, dünnflüssig und stark lichtbrechend. Sein Geruch ist von dem des rohen Oels wenig verschieden, sein Geschmack ist brennend, aromatisch; er ist, wie es scheint, nicht giftig. Sein specif. Gewicht ist 1,043, sein Siedepunkt ist bei 180°. Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Durch eine glühende Glasröhre getrieben, bleibt er unzersetzt. Er ist löslich in 30 Th. Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Aether.

An der Luft, in feuchtem und in trockenem Sauerstoffgas, verwandelt sich der Benzoylwasserstoff, unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff, vollständig in krystallisirte Benzoësäure; dieselbe Verwandlung erleidet er beim Erhitzen mit Kalihydrat, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, oder in Berührung mit Alkalien und Luft unter rascher Sauerstoff-Absorption. In einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst, entsteht, auch bei abgehaltener Luft, benzoësaures Kali in großen Krystallblättern, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein öartiger Körper ab, der kein Benzoylwasserstoff, übrigens noch nicht untersucht ist. Durch die Einwirkung von Chlor und von Brom bildet der Benzoylwasserstoff Benzoylchlorid und Benzoylbromid und Chlor- oder Bromwasserstoff. Mit feuchtem Chlorgas bildet er benzoësauren Benzoylwasserstoff. Mit wässrigem Ammoniak gelinde erwärmt, verwandelt er sich in Hydrobenzamid. In warmer Schwefelsäure ist er löslich, beim Erhitzen wird die Lösung roth, nachher schwarz. Er verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure zu Bittermandelölschwefelsäure. Von Salpetersäure wird er aufgelöst und nur schwierig in Benzoësäure verwandelt.

Mit dem Bittermandelöl in der Hauptsache ganz identische Oele erhält man durch ähnliche Destillation der Blätter und Beeren von *Prunus Laurocerasus*, der Rinde, Blüten und Fruchtkerne von *Prunus Padus*, der Blätter und Kerne von *Amygdalus persica*, der Kerne der Kirschen.

Die Verwandlung des Bittermandelöls in Benzoësäure ist zuerst von Stange, seine Bildung aus dem Amygdalin, so wie seine Verhältnisse als Benzoylverbindung, sind von J. L. und Wr. nachgewiesen worden (s. d. Art. Benzoyl). Robiquet und Boutron-Charlard haben zuerst gezeigt, dass es in den Mandeln nicht präexistirt. *Wr.*

Benzoylwasserstoff, benzoësaurer, von Winckler entdeckt. Formel:  $C_{42}H_{36}O_8$ .

Zusammensetzung (J. L.):

42 At. Kohlenstoff	3210,35	75,81
36 » Wasserstoff	224,63	5,30
8 » Sauerstoff	800,00	18,89
	<hr/>	
	4234,98	100,00

Hiernach kann dieser Körper als eine Verbindung von 1 Atom wasserhaltiger Benzoësäure mit 2 Atomen Benzoylwasserstoff betrachtet werden  $= C_{14}H_{12}O_4 + 2 C_{14}H_{12}O_2$ . Seine Eigenschaften sind noch zu wenig gekannt, als dass sich über seine Natur entscheiden ließe. Er entsteht, wenn man rohes Bittermandel- oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas sättigt, wobei die entstehende Benzoësäure im Entstehungsmoment sich mit Benzoylwasserstoff zu vereinigen scheint. Das mit Chlor gesättigte Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer ziemlich festen, krystallinischen Masse, die mit kaltem Aether ausgewaschen wird. Er bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, oder sehr glänzende, 4seitige Prismen,



ist schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Aether, leichtlöslich in mit Kalihydrat gesättigtem Alkohol zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher dann benzoësaures Kali krystallisirt. Dieser Körper scheint identisch zu seyn mit dem, welchen Laurent beim Zusammenmischen von Bittermandelöl mit  $\frac{1}{5}$  Volum rauchender Schwefelsäure erhielt. (*Annal. de Ch. et de Ph.* 65. p. 192) Wr.

Berberin. Von Buchner, Vater und Sohn, zuerst rein dargestellt und untersucht. Formel:  $C_{33}H_{36}N_2O_{12}$ .

Zusammensetzung:		Berechnet.	Gefunden.
33 At. Kohlenstoff	2522,42	61,16	61,23
36 » Wasserstoff	224,64	5,44	5,49
2 » Stickstoff	177,04	4,29	4,03
12 » Sauerstoff	1200,00	29,11	29,25
	4124,10	100,00	100,00

Bestandtheil der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Die Darstellung des Berberins ist sehr einfach. Man übergießt die zerschnittene Wurzelrinde mit kochendem Wasser, lässt es damit unter öfterem Umrühren einige Stunden digeriren, gießt ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgepresst, die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht und zur Consistenz eines dünnen Extractes abgedampft. Letzteres wird alsdann wiederholt mit Alkohol von 82 Proc. warm behandelt, die braun gefärbten Tincturen von dem ungelösten Extracte abgegossen, der größte Theil des Weingeistes wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit in einer flachen Schale sich selbst überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen, teinen, gelben, federartigen Krystalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser soviel als möglich von der sie umgebenden Extractmasse befreit und in kochendem Wasser aufgelöst, wo beim Erkalten das Berberin in Gestalt einer sehr voluminösen, krystallinischen Masse niederfällt, während der Extractivstoff aufgelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren des krystallinischen Niederschlages aus kochendem Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit etwas kaltem Weingeist erhält man das Berberin vollkommen rein. Die Mutterlagen liefern durch Concentriren ebenfalls noch Berberin. Die Wurzelrinde enthält ohngefähr 1,3 Proc. dieses Stoffs.

Im reinen Zustande bildet das Berberin ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes Pulver von lebhaft hellgelber Farbe. Beim Erkalten einer kochendheiß gesättigten, wässerigen oder alkoholischen Auflösung schießt es in strahlenförmig zusammengesetzten, seidenförmig glänzenden Prismen an. Es schmeckt stark und anhaltend rein bitter, ist geruchlos und verhält sich indifferent gegen Pflanzenfarben. In kaltem Wasser ist das Berberin nur wenig löslich; 500 Th. Wasser nehmen bei  $+12^{\circ}$  C. nur 1 Th. davon auf; die verdünnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 Proc. löst  $\frac{1}{50}$  seines Gewichts davon auf. In kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich. Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen, besonders beim Erwärmen, etwas Berberin auf. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Steinkohlentheeröl ist es jedoch ganz unlöslich.

Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Berbe-

rin zersetzt; aus seinen Auflösungen wird es aber von eben diesen Säuren, so wie von Salz- und Phosphorsäure unverändert gefällt. Schwächere Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Kleesäure u. s. w. lösen das Berberin auf und lassen es beim Verdampfen wieder unverändert fallen.

Mit Gerbsäure bildet das Berberin eine in Wasser unlösliche, braungelbe Verbindung.

Bei Behandlung mit trockenem Chlorgas wird das Berberin blutroth und in Wasser auflöslich; in einer Berberinauflösung entsteht beim Hineinleiten von Chlor ein brauner, in Wasser unlöslicher, zum Theil in kochendem Alkohol und ganz in Aetzkali löslicher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Säuren wieder abgeschieden wird.

Mit den Alkalien und mehreren Erden geht das Berberin, unter Verdunkelung seiner Farbe, wirkliche Verbindungen ein, in welchen durch Säurezusatz die reine gelbe Farbe des Berberins wieder hergestellt wird. Beim Verdampfen einer Auflösung von Berberin in wässrigem Ammoniak erhält man braune Krystalle, welche, mit Kali befeuchtet, Ammoniak entwickeln. Kocht man Berberin mit wässrigem Kali, so wird es, ohne Ammoniak zu entwickeln, in eine braune, harzähnliche Masse verwandelt, die in Wasser nur wenig, in Weingeist aber leicht auflöslich ist; aus letzterer Auflösung schiefsen beim Verdunsten kleine braunrothe Krystalle an.

Mit den Auflösungen der meisten Metalloxyde giebt das Berberin in Wasser gar nicht oder schwerlösliche Niederschläge; Bleioxyd-, Zinkoxyd- und Eisenoxydsalze werden nicht davon gefällt. Die Verbindung des Berberins mit Silberoxyd enthält nach der Analyse von Buchner, Vater u. Sohn, in 100 Th. 74,02 Berberin und 25,98 Silberoxyd, woraus sich als Atomgewicht die Zahl 4135,8 ergibt.

Brom- und Jodkalium bringt in einer wässrigen Auflösung von Berberin voluminöse hellgelbe, Cyankalium einen rothgelben, in Wasser löslichen und Blutlaugensalz einen hellgrünen Niederschlag hervor, der in Alkalien auflöslich ist; Schwefelcyankalium wird davon hellgelb und Schwefelkalium gelbbraun gefällt. Diese Niederschläge sind nicht weiter untersucht.

Das Berberin kann zum Gelbfärben von Leinen, Baumwolle, Wolle und Seide benutzt werden; die Farbe wird durch Zinnbeizte schöner und dauerhafter. Auch in der Saffianfärberei gebraucht man den Farbstoff der Berberiswurzel.

**Berberitzengelb** nannte Brandes den durch Ausziehen des weingeistigen Extracts der Berberiswurzel mit Wasser, Fällen der Flüssigkeit mit Bleiessig, Entfernen des Blei's aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen erhaltenen gelben Farbstoff, der, seinem Verhalten nach, nichts Anderes als unreines Berberin ist. Siehe den Artikel Berberin.

**Bergamottöl**, ein flüchtiges Oel, welches durch Auspressen der zerriebenen, äulseren gelben Schaale der Früchte von einer Spielart der Orange (*Citrus bergamia*), die man im südlichen Europa cultivirt, erhalten wird. Das im Handel vorkommende Oel, welches hauptsächlich zu Parfümerien gebraucht wird, ist blassgelb, dünnflüssig, von angenehmem Geruche, 0,888 spec. Gewicht, es erstarrt etwas unter 0°. Es ist sauer von Essigsäure, die sich durch Schütteln mit Wasser oder einem

Alkali ausziehen lässt. Es besteht aus wenigstens zwei verschiedenen Oelen, wovon das eine Sauerstoff enthält, das andere sauerstofffrei zu sein scheint. Destillirt man das rohe Oel mit Wasser und sammelt die einzelnen Portionen getrennt auf, so findet man in den zuerst übergehenden Antheilen nur 2,5 bis 5 Procent Sauerstoff. Dies scheint eigentlich ein sauerstofffreies Oel zu seyn, welches sich aber von dem andern nicht vollständig trennen lässt. Das darauf folgende Oel hatte, nach Ohme, 0,856 spec. Gewicht, 183° Siedepunkt, roch noch ziemlich gleich dem rohen Oel, und bestand aus:

	Berechnet.	Gefunden.
15 At. Kohlenstoff .	81,384	81,344
26 » Wasserstoff .	11,498	11,323
1 « Sauerstoff .	7,098	7,333
	100,000	100,000.

Da das Bergamottöl aus demselben Pflanzengeschlechte herkommt, von welchem das Citronenöl erzeugt wird, so ist eine gewisse Beziehung auch in der Zusammensetzung zwischen beiden Oelen zu vermuthen. In der That scheint aus der obigen Formel hervorzugehen, dass man den Hauptbestandtheil des Bergamottöls, wenn das Citronenöl =  $C_{10}H_{16}$  ist, als ein Hydrat dieses letztern betrachten könne =  $3C_{10}H_{16} + 2H_2O$ .

Das Oel, welches diese Zusammensetzung hatte, wird nicht durch kaustisches Kali verändert; in Dampfform über kaustische Kalkerde geleitet, liefert es viel Benzol. Es absorbirt unter starker Erhitzung und Bräunung Chlorwasserstoffsäuregas. Durch Schütteln und Destilliren mit Wasser von überschüssiger Säure befreit, bildet die Chlorverbindung ein farbloses Oel von ähnlichem Geruche, wie das liquide salzsaure Terpeninöl, von 0,896 spec. Gewicht und 185° Siedepunkt; es ist neutral und verbrennt mit rufsender, grün gesäumter Flamme. Durch Destillation mit Alkalien wird der Chlorgehalt nur unvollständig ausgezogen. Aber in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, wird es, unter Fällung von Chlorsilber, vollständig zersetzt.

Zusammensetzung (Ohme):

Kohlenstoff .	78,853
Wasserstoff .	10,953
Chlor .	8,338
Sauerstoff .	1,856.

Dies entspricht am nächsten der Formel  $C_{60}H_{100}Cl_2O$ , und könnte =  $6C_{10}H_{16} + H_2Cl_2 + H_2O$  seyn. Wr.

Bergapten, Bergamottöl-Stearopten, ein krystallinischer Körper, der in dem Bodensatz enthalten ist, der sich mit der Zeit in Bergamottöl bildet. Formel:  $C_3H_2O$ .

Zusammensetzung (Mulder und Ohme):

3 At. Kohlenstoff .	229,305	67,09
2 » Wasserstoff .	12,479	3,65
1 » Sauerstoff .	100,000	29,26

341,784 . 100,00.

Dieser Körper ist vielleicht  $C_{60}H_{40}O_{20}$ , d. h.  $6C_{10}H_6O_3 + 2H_2O$ , und könnte dann durch oxydirenden Einfluss der Luft auf das Oel entstanden seyn.

Zur Darstellung desselben befreit man den Bodensatz aus Bergmottöl durch Pressen und nachherige Maceration mit Aether vom anhängenden Oel, und kocht ihn mit Alkohol aus, wobei ein unreines, basisches, essigsäures Bleioxyd zurückbleibt, welches von der Löthung der Blechflaschen, worin das Oel im Handel vorkommt, herrührt. Aus der heifs filtrirten Lösung setzt sich das Bergapäten in feinen, kurzen, farblosen Krystallen ab. Es ist geruch- und geschmacklos, bei  $206^{\circ},5$  schmilzt es zu einem Oele, das wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist unzersetzt sublimirbar, verbrennt mit leuchtender Flamme, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol nur wenig löslich, aber in siedendem so viel mehr, dass die Auflösung beim Erkalten zu einem Magma geseht. Von Schwefelsäure wird es roth gefärbt, von heifser Salpetersäure zersetzt, ohne Bildung von Oxalsäure. Es bildet weder mit Säuren, noch mit Basen Verbindungen. Wr.

Bergblau ist eigentlich fein gemahlene Kupferlasur, welche in diesem Zustande als eine geschätzte Malerfarbe Anwendung findet und auch, auf nicht bekannte Art in England dargestellt, als *Mineralblau* in den Handel kommt. Künstlich hat man diese Substanz, welche auch wohl *Bremersblau*, *Mineralblau* heifst, dadurch dargestellt, dass man eine siedende Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd von 1,32 specifischem Gewichte durch eine gleichfalls siedende Auflösung von Chlorcalcium von 1,38 spec. Gew. zersetzt, die klare grüne Flüssigkeit, welche im Wesentlichen eine Auflösung von Kupferchlorid ist, mit Kalkmilch vollständig niederschlägt, den Niederschlag mit Aetzkalklauge längere Zeit reibt, und mit einer Auflösung von Kupfervitriol und Salmiak anrührt, worauf man das Präparat mit Regenwasser auswäscht. Dieser blaue Farbestoff ist, wie die Bereitung zeigt, ein Kupferoxydhydrat, welches kohlenensaures Kupferoxyd und kohlen-sauren Kalk enthält, und in chemischer Beziehung von dem natürlichen verschieden, welcher (als Kupferlasur) eine feste Verbindung,  $= 2(\text{CuO} + \text{CO}_2) + (\text{CuO} + \text{H}_2\text{O})$  ist. — Ein käufliches im Handel mit *bleu superfine* bezeichnetes Präparat bestand nach einer Analyse von Detmer in 100 Thln aus: 55,6 Kupferoxyd, 32,3 Wasser, 7,9 Kalkerde, 2,0 Kohlensäure und 0,4 Eisenoxyd (Verlust 1,8) R.

**Bergbutter**, ein zur Classe der sogenannten Guhren gehörendes Mineral, welches ein sekundäres Erzeugniss ist, zu dessen Bildung die Bestandtheile des Thonschiefers beitragen.

Es ist im Wesentlichen ein variables Gemenge der Sulfate von Thonerde, Eisenoxydul, Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde mit Wasser. Dies geht wenigstens aus den Versuchen hervor, welche von Klaproth mit der B. vom Irtisch, und von R. Brandes mit der von Wetzelstein bei Saalfeld angestellt wurden. R.

**Bergfleisch**, -holz, -kork, -leder, -papier, sind ältere Bezeichnungen für gewisse Amianth- oder Asbestarten, von ihrer äufseren Beschaffenheit entlehnt. Ob sie aber ihrer Zusammensetzung nach in allen Fällen identisch sind, lässt sich bei dem Mangel an dahin gehörigen Untersuchungen für jetzt nicht entscheiden. Nur das Bergholz von Sterzing ist nach Thaulow's Untersuchung eine wasserhaltige, mithin vom gewöhnlichen Asbest ganz abweichende Verbindung, welche durch die Formel  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3) + 2(\text{MgO} + \text{SiO}_3) + (\text{MgO} + 5\text{H}_2\text{O})$ , oder nach Berzelius durch  $3(\text{MgO} + \text{SiO}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O})$  bezeichnet werden kann. Dieses Fossil wird von

Chlorwasserstoffsäure zerlegt, wobei die Kieselsäure als Skelet der angewandten Stücke, und unter dem Mikroskope als parallele Fasern erscheint, welche aus einzelnen Kügelchen bestehen.

Unter den Namen Bergpapier, Papierkohle, Dysodil, Meteorpapier, Wurmpapier, Wurmleder, natürliche Watte, kommen auch blatt- oder tuchförmige, mehr oder weniger biegsame Substanzen vor, die nach Ehrenberg's mikroskopischen Untersuchungen größtentheils aus den kieselsäurehaltigen Schalen von Infusorien bestehen.

R.

Bergkrystall, s. Quarz.

Bergmilch (Montmilch), ein feinpulveriger Absatz von kohlensaurem Kalk in Klüften und Rissen von Kalkgebirgen.

Bergseife, eine derbe, braune, fettig anzufühlende Substanz, welche dem sogenannten Bol oft sehr nahe steht. Sie ist ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde und Eisenoxyd.

R.

Bergtheer s. Asphalt.

Bergnaphta s. Steinöl.

Bergöl s. Steinöl.

Berlinerblau (Ferrocyanid-Eisen, Eisencyanürcyanid, blausaures Eisenoxyduloxyd, Pariserblau).

Formel:  $3 \text{Cf}_y + 2 \text{Fe}_2$ ;  $(2 \text{Fe}_2 \text{C}_y_6 + 3 \text{Fe C}_y_2)$  Berz.;  $3 \text{C}_y_6 + (3 \text{Fe} \text{Graham})$ .

Zusammensetzung:

3 At. Ferrocyan  $\left\{ \begin{array}{l} 18 \text{ At. Cyan } 2969,19 \\ 3 \text{ " Eisen } 1017,63 \end{array} \right\} = 3986,82$

4 At. Eisen . . . . . = 1356,84

1 At. hypoth. trockn. Berlinerblau . . . = 5343,66

Das bei  $135^\circ$  im luftleeren Raume getrocknete Berlinerblau enthält nach Berzelius eine beträchtliche Quantität Wasser, von dem es nicht befreit werden kann.

Das Berlinerblau wurde von dem Fabrikanten Diesbach in Berlin (1710) durch Zufall entdeckt; die Art seiner Darstellung kam aber erst 14 Jahre später durch Woodward in London zur öffentlichen Kenntniss.

Im technischen Sinne des Wortes versteht man unter Berlinerblau aufser dem Ferrocyanideisen überhaupt alle auf ähnliche Weise bereiteten Niederschläge, welche als blaue Malerfarbe benutzt werden. Im Grofsen wird es stets aus Eisenvitriol und Blutlaugensalz, gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden, dargestellt.

6 Theile Blutlaugensalz und 6 Theile Eisenvitriol werden jedes für sich in 15 Theilen Wasser gelöst und mit einander gemischt. Zu dem breiartig bläulich weifsen Niederschlage setzt man nun 24 Theile rauchende Salzsäure und 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, unter beständigem Umrühren, hinzu. Nachdem das Gemisch einige Zeit ruhig gestanden hat, giefst man von einer Bleichkalkauflösung (in 80 Th. Wasser) so lange hinzu, bis sich Chlorgas entwickelt. Bei dem gegenwärtig so niedern Preise der Salpetersäure wird das anerkannt schönste Berlinerblau auf eine noch einfachere Weise gewonnen. Eine Auflösung von

Eisenvitriol wird nämlich mit Blutlaugensalz gefällt, man lässt den Niederschlag sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und erhitzt ihn nun unter Zusatz von Salpetersäure, bis er eine reiche dunkelblaue Farbe angenommen hat. Man wäscht ihn nun vollkommen aus, benutzt aber das erste Waschwasser, was viel freie Salpetersäure und Ferrocyanidkalium enthält, um damit bei einer zweiten Niederschlagung das Blutlaugensalz zu lösen.

Der nach einer von beiden Methoden gewonnene ausgewaschene Niederschlag, etwas gepresst und an der Luft getrocknet, stellt eine mäßig harte, zwischen den Fingern zerreibliche, stark abfärbende Masse von dunkelblauer Farbe dar, welche sich in Wasser zu einem unfühlbaren Pulver zertheilt, das, auf Papier gestrichen, keine sandig schwarze Körner zeigen darf. Wird der nämliche Niederschlag, anstatt an der Luft, in einer hohen Temperatur in einem stark geheizten Trockenzimmer getrocknet, so sind die Stücke kupferroth, metallisch glänzend und sie verlieren um Vieles ihre Fähigkeit, sich in Wasser zu vertheilen, d. h. eine rein blaue Farbe beim Anstrich zu liefern. In einer hohen Temperatur getrocknet lässt es sich durch einen glühenden Körper anzünden, wobei es unter Entwicklung von kohlen saurem Ammoniak zu Eisenoxyd verglimmt. Die ebenerwähnten reinen Sorten von Berlinerblau haben im Handel den Namen Pariserblau. Die als Berlinerblau vorkommende Farbe enthält wechselnde Mengen von zugesetzten farblosen Erden, gewöhnlich Thonerde, häufig Kartoffelstärke. Die einen großen Zusatz von Erden enthaltenden Sorten Berlinerblau heißen Mineralblau. Concentrirte Schwefelsäure löst das Berlinerblau zu einer kleisterähnlichen weissen Masse auf, aus welcher es durch Wasser unverändert wieder abgeschieden werden kann. In verdünnten Säuren, Weingeist und Wasser ist es unlöslich. Concentrirte Salzsäure zerlegt es in Eisenoxyd und Ferrocyanwasserstoffsäure. In Schwefelwasserstoff wird es weis, in Berührung mit der Luft wieder blau. Alkalien zersetzen sich damit in Ferrocyanmetalle unter Abscheidung von Eisenoxyd, das Eisen des Ferrocyan verhält sich zu dem des Rückstandes wie 3 : 4; Quecksilberoxyd zerlegt es in Quecksilbercyanid und ein Gemenge von Eisenoxyd mit Eisencyanid. Wenn man frischbereitetes Berlinerblau (ungetrocknet) mit einer verdünnten Auflösung von Oxalsäure zusammenbringt, so löst es sich in zugesetztem reinem Wasser zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, welche als blaue Schreibtinte benutzt wird. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Berlinerblau unter Cyanentwicklung weis, im Dunkeln unter Sauerstoffaufnahme wieder blau. Zeuge, die mit Berlinerblau gefärbt sind, werden im Sonnenschein in einigen Minuten grau, nehmen aber ihre blaue Farbe wieder an. Ueber die Bildung des Berlinerblaus, so wie über sein anderweitiges Verhalten siehe Ferrocyan-Verbindungen.

Durch Fällung einer Auflösung von Eisenvitriol mit Blutlaugensalz entsteht ein bläulich weisser Niederschlag, der an der Luft dunkelblau wird. Hat man den Eisenvitriol in die Lösung des Blutlaugensalzes gegossen, ist mithin von dem letztern ein Ueberschuss vorhanden, so ist der Niederschlag eine Doppelverbindung. Bezeichnet man Blutlaugensalz mit der Formel  $(Cfy + 2K)$  (siehe Ferrocyan), oder doppelgenommen, durch  $2Cfy + 4K$ , so ist dieser bläulichweisse Eisenniederschlag  $2Cfy + 3Fe$ .<sup>K</sup> Behandelt man ihn mit Salpetersäure oder Chlor, so werden von 3 Ato-

men desselben,  $6\text{Cfy} + \begin{matrix} 3\text{K} \\ 9\text{Fe} \end{matrix}$ , 3 At. Kalium und 1 At. Eisen hinweggenommen, in der Art also, dass Berlinerblau  $6\text{Cfy} + 8\text{Fe} = 2(3\text{Cfy} + 2\text{Fe}_2)$  zurückbleibt.

Wird der durch Eisenvitriol und Blutlaugensalz erhaltene Niederschlag statt der Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure anhaltend mit Wasser gewaschen, so geht das Wasser anfangs farblos durch, er wird, indem sich Ferrocyankalium auflöst, zersetzt; es entsteht basisches Berlinerblau.

*J. L.*

**Berlinerblau, basisches.** Bei dem Waschen des ebenerwähnten Niederschlages färbt er sich nach und nach dunkelblau, indem er Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, durch diese Sauerstoffaufnahme wird seine Zersetzung bewirkt. So lange das Waschwasser Blutlaugensalz enthält, behält er seinen Zustand der Unlöslichkeit im Wasser, bei fortgesetztem Waschen mit reinem Wasser löst er sich hingegen vollkommen auf zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit, welche eingetrocknet eine blaue Masse giebt, die ihre Löslichkeit im Wasser behält. Diese blaue Auflösung wird durch Zusatz von Salzen gefällt; sind aber die Salze durch Waschen entfernt, so löst er sich wieder auf. Zwei Atome des hellblauen Niederschlages, der zu Ende des vorigen Artikels erwähnt ist, enthalten vor dem Waschen mit Wasser 1 At. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) und 3 At. Ferrocyaneisen  $3\text{Cfy} + 6\text{Fe}$ . Bei Zutritt von Sauerstoff treten 3 Atome davon in die letztere Verbindung ein zu  $3\text{Cfy} + 6\text{Fe} + 3\text{O}$ , und das Ferrocyankalium trennt sich davon und löst sich auf. Dieser Körper, der sich in reinem Wasser löst, kann demnach als eine Verbindung von Berlinerblau  $3\text{Cfy} + 2\text{Fe}_2$  mit 1 At. Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  betrachtet werden, daher der Name basisches Berlinerblau. Durch Behandlung mit einer starken Säure wird diesem basischen löslichen Berlinerblau das Eisenoxyd entzogen, wodurch Berlinerblau bleibt. Die Auflösung des basischen Berlinerblau's im Wasser lässt sich mit Alkohol ohne Fällung vermischen.

*J. L.*

**Berlinerblau, lösliches.** Giebt man eine Auflösung von einem Eisenoxydsalz in eine Auflösung von Blutlaugensalz, in der Art, dass letzteres im Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man einen dunkelblauen Niederschlag, der eine chemische Verbindung darstellt von 2 At. Berlinerblau und 1 At. Blutlaugensalz. Diese Verbindung löst sich wie die vorige im Wasser vollkommen zu einer sehr schön blauen Flüssigkeit, die ebenfalls eingetrocknet und wieder aufgelöst werden kann, sie ist in Wasser, welches fremde Salze enthält, nicht löslich und unterscheidet sich wesentlich von dem basischen löslichen Berlinerblau dadurch, dass ihre wässrige Lösung durch Weingeist gefällt wird. Die Fähigkeit des Berlinerblau's, mit Blutlaugensalz eine Verbindung einzugehen, macht, dass das Berlinerblau niemals frei von einer Kaliumverbindung erhalten werden kann; selbst das mit Salpetersäure ausgekochte Berlinerblau enthält Kalium oder Kali. Wöhler untersuchte einen durch Eintropfen von Ferridcyankalium in Eisenchlorürlösung, so dass letzteres in Ueberschuss blieb, dargestellten blauen Niederschlag und fand denselben aus 25,589 Proc. Eisen, 5,284 Kalium und 33,684 Cyan, vom Wassergehalt abstrahirt, zusammengesetzt. —

Man hat versucht, die beiden löslichen Berlinerblausorten zum Bläuen der Wäsche anzuwenden, allein sie haben den großen Nachtheil,

dass die Wäsche eine gelbe Farbe annimmt von Eisenoxid, was durch Behandlung mit Seife daraus abgeschieden wird. J. L.

Berlinerblausäure s. Cyanwasserstoffsäure.

Berlinergrün. — Manches käufliche Berlinerblau bildet, bei seiner Anwendung zur Darstellung von Ferrocyankalium, eine grünliche, nicht krystallisirbare Mutterlauge, die nach dem Eintrocknen und Wiederauflösen in Wasser ein grünes Pulver absetzt. Noch leichter bildet sich diese grüne Verbindung bei Behandlung von Berlinerblau mit Barryhydrat oder mit Ammoniak, ferner beim wiederholten Verdampfen einer Auflösung von Ferrocyanammonium, wo man bisweilen dunkelgrüne octaëdrische Krystalle erhält. Die Auflösung bildet mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Das abgeschiedene grüne Pulver wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure wieder blau und verhält sich beim Erhitzen wie reines Berlinerblau, indem es einen Geruch nach brenzlichem Oel und kohlen-saures Ammoniak ausgiebt. Die grüne kaliumhaltige lösliche Verbindung gab bei der Analyse dieselbe Quantität von Kali und Eisenoxyd, wie das gewöhnliche Blutlaugensalz, in welches sie auch durch starkes Erhitzen und Auflösen in Wasser wieder übergeführt werden kann. (Berzelius.) J. L.

Bernstein, *Agtstein*, *Succinum*, *Ambra flava*, *Elektrum*. — Ueber den Ursprung dieses merkwürdigen, schon im höchsten Alterthum bekannten Körpers hat man nur Vermuthungen. Gewöhnlich hält man den Bernstein für einen ursprünglich flüssigen, später verhärteten Balsam. Die Entstehung der Bernsteinsäure aus fetten Körpern macht es nicht unwahrscheinlich, dass er ein durch einen langen Verwesungsprocess verändertes Wachs oder ein ursprünglich den Fetten ähnlicher Körper ist.

Man findet den Bernstein vorzüglich im eigentlichen Preussen an den Küsten der Ostsee, theils im aufgeschlammten Lande, theils im Meere. Er wird aus ersterem durch Bergbau gewonnen oder aus dem Meere mit Netzen gefischt. Nach Stürmen im Spätherbste wird er an dem Ufer des Meeres aufgesucht, wo er sich in Seepflanzen (Seetangen) eingewickelt findet. Beim bergmännischen Betriebe findet man gewöhnlich unter einer Sandschicht ein Lehmlager, die beide keinen Bernstein führen, unter dem Lehm stößt man auf Schichten fossilen Holzes, in deren Nähe der Bernstein vorkommt, begleitet von Schwefelkies und Alaunerzen. Man hält gewöhnlich den Bernstein für ein von gewissen Coniferen abstammendes Baumharz, welche den Früchten und Zapfen nach, die man aufgefunden hat, nicht mehr existiren. In dem Bernstein finden sich verschiedene Insectenarten, namentlich mehrere Gattungen von Spinnen (*Archaea paradoxa*), von denen keine Species mehr lebend angetroffen wird. Nur ein einziges, den jetzt lebenden ähnliches, Insect ist bis jetzt im Bernstein entdeckt worden (*Lepisma saccharinum*), welches aus Amerika stammt. Von den anderen untergegangenen Gattungen von Insecten finden sich ähnliche in Neuholland und Brasilien. — Aufser an der Küste der Ostsee hat man den Bernstein noch in der Nähe von London in Kieslagern, in einem Thonlager bei Paris (*Becquerel*), an der seeländischen Küste, im Schieferthon in Frankreich, begleitet von bituminösem Holze, in Steinkohlen, ferner im Hennegau, in Schweden, Polen, Italien, Sicilien, Spanien, Sibirien und in Nordamerika angetroffen.

Der Bernstein ist hart, spröde, von muschligem Bruch und glänzend



glatter Oberfläche, die Stücke sind von sehr ungleicher Größe, farblos, gelb, gelb-braun, milchweiß, halbdurchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig, von 1,065 — 1,070 spec. Gew.; er ist geschmacklos, geruchlos bei gew. Temperatur, verbreitet beim Schmelzen einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch. Durch Reiben mit Wollenzug wird er negativ elektrisch, eine Eigenschaft, die schon den Griechen bekannt war; der griechische Name *ήλεκτρον* wurde ihm von seiner Farbe gegeben. Der Bernstein wird bei 280° — 290° vollkommen flüchtig, wobei er eine Zersetzung und eine Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet. In Wasser ist der Bernstein unlöslich, Alkohol damit in Berührung färbt sich gelb und zieht etwas Bernsteinsäure und ein gelbes weiches Harz aus. Durch Salpetersäure wird er zuerst in ein gelbes Harz verwandelt, was sich bei längerer Behandlung darin auflöst. Flüchtige und fette Oele lösen davon in gewöhnlichem Zustande nur wenig auf. In kochendem Leinöl wird er weich und biegsam; trüber und wolkiger Bernstein wird hierbei häufig durchscheinend und halbdurchsichtig.

Nach Berzelius enthält der Bernstein ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze und seiner Hauptmasse nach einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen, eigenthümlichen, bituminösen Stoff. Durch die erwähnten Lösungsmittel verliert der Bernstein 10 — 12 pC. von seinem Gewichte, der Rückstand (Bernsteinbitumen) schmilzt, an der Luft erhitzt, mit dem Geruch nach verbranntem Fett; in verschlossenen Gefäßen fließt er zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, welche durchsichtig, wie Colophonium, leicht pulverisierbar und beim Reiben höchst elektrisch ist. Bei diesem Schmelzen geht ein gelbes flüchtiges Oel über, das anfänglich nach Wachsöl, zuletzt nach Bernsteinöl riecht. Von dem geschmolzenen Bernsteinbitumen löst sich ein sehr kleiner Theil in Alkohol, eine größere Menge in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn es nicht hinreichend geschmolzen ist, bleibt, bei Anwendung der letzteren, eine weiche, elastische Masse zurück. Bernsteinpulver löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure, nach Unverdorben, mit brauner Farbe, die Auflösung wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag enthält chemisch gebundene Schwefelsäure. Hünefeldt fand (*Schweigg. Jahrb. f. Chem. u. Phys. Bd. IX.*), dass Salzsäure aus Bernstein, neben Bernsteinsäure, eine der Honigsteinsäure sehr ähnliche Säure auszieht. — Beim Schmelzen des Bernsteinbitumens mit Kalihydrat erhält man unter Verflüchtigung eines brenzlichen Oels eine feste Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die alkalische Lösung enthält nur dann Bernsteinsäure, wenn die vorhergegangene Behandlung mit Aether und Alkohol unvollständig war; sie giebt mit Säure vermisch einen schleimigen Niederschlag, der beim Schmelzen Wasser abgiebt und zu einem harten, durchscheinenden, dunkelgelben Harze zusammenschmilzt, welches wenig in Alkohol, in größerer Menge in Aether, vollkommen in flüchtigen Oelen löslich ist.

Bei der trockenen Destillation des Bernsteins füllt man eine Retorte, kupferne oder eiserne Blase, mit gläsernem Halse versehen, bis  $\frac{5}{4}$  mit Bernstein an, lutirt eine mit pneumatischer Röhre versehene Vorlage an, oder legt eine gewöhnliche unlutirt vor und giebt nach und nach verstärktes Feuer bis zum Schmelzen des Inhalts, erhält dasselbe mälsig stark, bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern mit einer spiegelnden Fläche fließt, und lässt dann erkalten. Auch dient zweckmälsig ein kupferner Cylinder, der einen durchlöchernten Boden hat, und unter welchem ein in eine lange

weite Röhre sich endigender Trichter befestigt ist. Man setzt den mit Bernstein gefüllten Cylinder in einen Windofen, dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben, durch welche die Röhre geht, die in ein Gefäß mit Wasser taucht, setzt einen Helm auf, mit einer unlutirten Vorlage, und umgiebt den Cylinder mit Kohlen. Der Bernstein schmilzt, geht durch die Oeffnungen des Bodens und durch die Röhre in das untergesetzte Gefäß; Bernsteinsäure und -Oel sublimiren und destilliren größtentheils über. Der geschmolzene und erkaltete Rückstand (*Colophonium Succini*) dient zur Darstellung des Bernsteinfirnisses, den man durch Auflösung desselben in Terpentinöl unter Zusatz von  $\frac{1}{5}$  vom Gewichte des Bernsteins Leinölfirniß erhält. Gewöhnlich wird der Bernsteinfirniß auf die Weise bereitet, dass man von dem Destillirgefäß, worin der Bernstein geschmolzen worden ist, den Helm abnimmt, den flüssigen Bernstein etwas abkühlen lässt, sodann das vorher zum Sieden erhitzte Leinöl und zuletzt, in kleinen Portionen, das Terpentinöl, unter beständigem Umrühren, der flüssigen Masse zusetzt. Bei diesem Verfahren bleibt kein Rückstand.

Bei der Destillation des Bernsteins geht Bernsteinsäure, ein flüchtiges Oel und, wenn keine Säure mehr kommt, ein gelber, wachsähnlicher Körper über, welcher, von der anhängenden Säure und dem Oele gereinigt, gelbe, glimmerartige Blättchen bildet, die weder in Wasser, noch in Alkohol und sehr wenig in Aether löslich sind; sie schmelzen bei 80 — 100° und hinterlassen beim starken Erhitzen Kohle (Vogel's Bernsteincamphor). J. L.

Bernsteincamphor s. Bernstein, trockene Destillation.

Bernsteincolophonium s. Bernstein, trockene Destillation.

Bernsteinfirniß s. Bernstein.

Bernsteinöl (*Oleum Succini*) wird bei der Bereitung der Bernsteinsäure, das heißt bei der trocknen Destillation des Bernsteins, erhalten. Es hat im rohen Zustande eine dunkelbraune, ins Grünliche ziehende Farbe und einen starken, unangenehmen Geruch. Nach der Rectification über frisch geglühte Holzkohle ist es blassgelb, fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem brenzlich ätherischem Geschmack; es reagirt sauer, wird an der Luft braun und dickflüssig; ist wahrscheinlich kreosothaltig. Mit Salpetersäure bildet es ein orangefarbiges Harz, den künstlichen Bisam, welcher bereitet wird, indem man 1 Th. rectificirtes Bernsteinöl mit 3 Th. mäßig concentrirter Salpetersäure mischt. Unter Erhitzen und Aufblähen bildet sich ein orange gelbes, weiches, zähes Harz, welches mit Wasser gut ausgewaschen wird. Es hat einen eigenthümlichen bisamartigen Geruch und liefert, in 8 Th. Weingeist gelöst, die früher officinelle, künstliche Bisaminctur. — Das Bernsteinöl wird innerlich als Oelzucker oder in Weingeist und Aether gelöst gegeben; es ist Bestandtheil der *Aqua Luciae* (*Eau de Luce*); ein milchiges Gemenge von 1 Th. reinem Bernsteinöl, 24 Th. Alkohol und 96 Th. Salmiakgeist. J. L.

Bernsteinsäure, Bernsteinsalz (*Acidum succinicum*, *Sal Succini*).

Formel der wasserfreien Säure ..	$C_3 H_4 O_3$ . . . .	Symbol	$\bar{S}$
» » sublimirten » ..	$2 C_3 H_4 O_3 + aq.$	»	$2 \bar{S} + aq.$
» des Hydrats . . . . .	$C_3 H_4 O_3 + aq.$	»	$\bar{S} + aq.$

## Zusammensetzung:

## Wasserfreie S.

## Sublimirte S.

in 100 Theilen			in 100 Theilen		
C <sub>4</sub> . . . .	305,74	— 48,48	— —	C <sub>8</sub> . . . .	611,48 — 44,51
H <sub>4</sub> . . . .	24,96	— 3,96	— —	H <sub>10</sub> . . . .	62,39 — 4,54
O <sub>3</sub> . . . .	300,00	— 47,56	— —	O <sub>7</sub> . . . .	700,00 — 50,95
<hr/>			<hr/>		
630,70 — 100,00			1373,87 — 100,00		

## Hydrat

in 100 Theilen		
C <sub>4</sub> . . . .	305,74	— 41,14
H <sub>6</sub> . . . .	37,43	— 5,04
O <sub>4</sub> . . . .	400,00	— 53,82
<hr/>		
743,17 — 100,00		

Sublimirt	oder	Krystallisirt	
2 At. Säure . .	1261,40 — 91,82	1 At. Säure . .	630,70 — 84,87
1 » Wasser . .	112,47 — 8,18	1 » Wasser . .	112,47 — 15,13
<hr/>		<hr/>	
1373,87 — 100,00		743,17 — 100,00	

Die Bernsteinsäure war schon im 16ten Jahrhundert bekannt. Sie ist in dem Bernstein fertig gebildet vorhanden und entsteht auf künstlichem Wege durch Oxydation von Talg- und Margarinsäure mittelst Salpeteräure (Bromeis). Chevalier erhielt aus altem, sehr sauer reagirendem *Oleum Cumini*, durch Behandlung mit Bleioxyd und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes eine in Wasser leichtlösliche, sublimirbare Säure, welche er für Bernsteinsäure hielt. Auch soll diese Säure nach Unverdorben, Lecanu und Serbat in dem Harze einiger Coniferen vorkommen.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure werden die flüssigen Producte der trockenen Destillation des Bernsteins mit den festen, die sich in den ersteren lösen, zusammengebracht durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter von dem beigemischtem, brenzlichen Oele befreit, sodann zur Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen Krystalle (welche zum pharmazeutischen Gebrauche dienen) sind gelb gefärbt; sie werden zur weiteren Reinigung scharf getrocknet und in einer zu  $\frac{2}{3}$  damit angefüllten Retorte einer raschen Destillation unterworfen. Im Anfange geht Wasser und ein bräunlich gefärbtes Oel über, später kommt farblose, oder kaum gelblich gefärbte Säure, zuletzt bleibt, von den beigemischtem Unreinigkeiten, etwas Kohle. Die destillirte Säure wird zum zweiten Male in Wasser umkrystallisirt. Man kann auch eine braun oder gelb gefärbte Säure durch Behandlung ihrer wässrigen Auflösung mit Kohle oder Chlorgas farblos und rein erhalten, oder man zerlegt ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoffsäure, in welchem Fall das Schwefelblei als Entfärbungsmittel dient. Die bei der Darstellung der Korksäure, aus Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure, erhaltene Mutterlauge enthält Bernsteinsäure, verunreinigt durch Korksäure. Sie wird mit dem erhaltenen Waschwasser der Korksäure bis zur Krystallisation abgedampft, die erhaltenen getrockneten Krystalle durch Behandlung mit kaltem Aether, welcher die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure nur wenig löst, und durch Sublimation gereinigt.

Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in geruch- und farblosen Blättern oder Tafeln, oder in dreiseitigen oder rechtwinkligen Prismen mit

aufgesetzten Octaëderflächen; sein spec. Gew. ist 1,55. Es besitzt einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und ist ohne Rückstand flüchtig; das gefärbte, unreine Hydrat hinterlässt Kohle. Unterwirft man es bei gelinder Wärme der Sublimation, so krystallisirt es in schneeweissen Nadeln, welche auf 2 Aeq. wasserfreier Säure nur 1 Aeq. Wasser enthalten. Destillirt man es in einer Retorte wiederholt und zwar so lange, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, so erhält man es wasserfrei. Durch Krystallisation aus Wasser nimmt es das Wasser wieder auf. Das Bernsteinsäurehydrat löst sich in 2 Th. kochendem und in 5Th. kaltem Wasser, es ist ferner löslich in Aether und in Alkohol; es schmilzt bei 180° und verliert bei 140° (bei welcher Temperatur es sublimirt) die Hälfte seines Wassergehaltes; es siedet bei 235° (d'Arcet). Die sublimirte Säure schmilzt bei 160° und siedet bei 242°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250° (d'Arcet). Die wasserfreie Säure nimmt beim Schmelzen trocknes Ammoniakgas auf und verwandelt sich in Bisuccinamid (s. d. Art.), löst sich leichter in Alkohol und Aether, als das Hydrat; durch Chlor und Salpetersäure erleidet das Bernsteinsäurehydrat keine bemerkliche Veränderung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man Kohlensäure und Essigsäure (?). Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man Oxalsäure.

Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäurehydrat, so verbinden sich beide; es entsteht Schwefelsäurehydrat und eine neue Säure, deren Bleisalz nach der Formel  $C_8H_4S_2O_{10} + 4PbO$ , das Barytsalz nach der Formel  $C_8H_4S_2O_{10} + \frac{3BaO}{aq}$  zusammengesetzt ist. Die Säure in diesen Salzen ist hiernach entstanden, indem bei der Vereinigung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bernsteinsäure,  $C_8H_6O_5$ , die Bestandtheile von 1 Atom Wasser ersetzt worden sind durch Bleioxyd. (s. Bernsteinunterschwefelsäure).

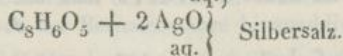
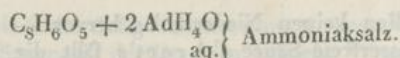
Zum medicinischen Gebrauch darf die Bernsteinsäure nicht völlig von Bernsteinöl befreit seyn, indem ihre Wirksamkeit mit von diesem abhängt, doch darf auch nicht zuviel damit vermengt seyn; sie muss den Gehalt desselben durch den Geruch zu erkennen geben, übrigens aber fast weiß oder nur gelb, nicht braun gefärbt seyn. J. L.

**Bernsteinsaure Salze.** — Ueber die Constitution der bernsteinsauren Salze herrscht einige Unsicherheit. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist in den Salzen der Bernsteinsäure das Hydratwasser derselben durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten, wornach die allgemeine Formel der Salze  $\bar{S} + MO$  wäre; allein neuere Untersuchungen von Fehling scheinen zu beweisen, dass die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure ist, zusammengesetzt nach der Formel  $C_8H_6O_5 + 3aq$ . Die Analyse des bei 22° getrockneten basisch bernsteinsauren Bleioxyds führte ihn nämlich zur Formel  $C_8H_6O_5 + 3PbO$ , in welcher also noch ein Atom Wasser der seither als wasserfrei angesehenen Säure durch 1 At. Bleioxyd vertreten ist. Nach Fehling ist die Constitution der Bernsteinsäure-Verbindungen folgende:

$C_8H_6O_5 + AdH_4O$  kryst. Succinamid (ähnlich dem metaphosphorsauren Ammoniak).

$C_8H_6O_5 + 3PbO$  basisches Bleisalz.

$C_8H_6O_5 + 2PbO$  } gewöhnliches Bleisalz.  
aq.)



Durch trockene Destillation werden alle bernsteinsäuren Salze mit metallischer Basis zersetzt.

## Zusammensetzung einiger bernsteinsäuren Salze.

Formel:	Atomgewicht.	Säure.	Base.
$\overline{\text{S}}\text{N}_2\text{H}_8\text{O}$ . . . . .	957,66 . . . . .	65,86 . . . . .	34,14
$\overline{\text{S}}\text{AcO}$ . . . . .	1098,85 . . . . .	57,41 . . . . .	42,59
$\overline{\text{S}}\text{AgO}$ . . . . .	2082,32 . . . . .	30,29 . . . . .	69,71
$\overline{\text{S}}\text{BaO}$ . . . . .	1587,59 . . . . .	39,73 . . . . .	60,27
$\overline{\text{S}}\text{CaO}$ . . . . .	986,73 . . . . .	63,92 . . . . .	36,08
$\overline{\text{S}}\text{S,Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	2870,54 . . . . .	65,92 . . . . .	34,08
$\overline{\text{S}}\text{KO}$ . . . . .	1220,63 . . . . .	51,67 . . . . .	48,33
$\overline{\text{S}}\text{NaO}$ . . . . .	1021,61 . . . . .	61,74 . . . . .	38,26
$\overline{\text{S}}\text{PbO}$ . . . . .	2025,21 . . . . .	31,14 . . . . .	68,86
$\overline{\text{S}}\text{ZnO}$ . . . . .	1133,94 . . . . .	55,62 . . . . .	44,38.

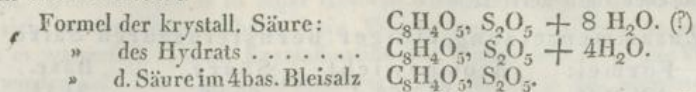
Bernsteinsäures Ammoniak ist im flüchtigen Zustande als Arzneimittel (bernsteinsäurehaltiger Hirschhorngest, *Liquor cornu cervi succinatus*) gebräuchlich. Das zum medicinischen Gebrauche erhält man durch Neutralisiren der Bernsteinsäure durch Hirschhorngest; die Bernsteinsäure darf in keinem Falle vorherrschen. Reines bernsteinsäures Ammoniak erhält man durch Neutralisation der farblosen reinen Säure mit ätzendem oder kohlenurem Ammoniak. Die neutrale Auflösung wird beim Abdampfen sauer und liefert luftbeständige, sublimirbare Krystalle. — Das neutrale bernsteinsäure Ammoniak dient in der Analyse zur Scheidung des Eisenoxyds von Manganoxydul und anderen Metalloxyden; Bedingung zur vollkommenen Scheidung ist, dass das Fällungsmittel und die zu fällende Flüssigkeit keine freie Säure enthalten, weil man sonst als Niederschlag ein bernsteinsäures Eisenoxyd erhält, welches sich beim Auswaschen wieder löst. Salpetersäures Natron hindert die Fällung des bernsteinsäuren Eisenoxyds.

Bernsteinsäures Aethyloxyd,  $\overline{\text{S}}$ ,  $\text{AcO}$  (*d'Arcet*). — Bei der Sättigung einer alkoholischen Auflösung von Bernsteinsäurediäthyläther mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser reines bernsteinsäures Aethyloxyd ab, was man durch Waschen mit Wasser u. s. w. reinigt. Es stellt eine farblose, ölarartige, leichtflüssige Flüssigkeit dar von 1,036 spec. Gew. im flüssigen und 6,06 im gasförmigen Zustande; es besitzt einen scharfen brennenden Geschmack und einen schwachen aromatischen Geruch; es siedet bei 214° (*d'Arcet*). Durch Chlor und flüssiges Ammoniak wird dieser Aether zersetzt; mit letzterem zusammengebracht, entsteht Succinamid (s. d. A.) und Alkohol.

Die bernsteinsäuren fixen Alkalien sind leicht löslich, krystallisirbar; die Verbindungen der Säure mit alkalischen Erden sind schwerer löslich. Mit Bleioxyd bildet die Bernsteinsäure ein sogenanntes neutrales,  $\overline{\text{S}}$ ,  $\text{PbO}$ , und ein basisches Salz, beide unlöslich in neutralen Flüssigkeiten; mit Silberoxyd ein weißes krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver,  $\overline{\text{S}}$ ,  $\text{AgO}$ . — Zinksalze werden durch bernsteinsäures Ammoniak gefällt; in Manganoxydul-, Kupferoxyd-, Kobaltoxydul- und Nickeloxydsalzen

bringen bernsteinsaure Alkalien keinen Niederschlag hervor. — Die mit Ammoniak neutralisirte wasserfreie Säure d'Arcet's fällt die Bleisalze nicht. J. L.

Bernsteinunterschwefelsäure. — Von Fehling entdeckt und untersucht.



Entsteht, ähnlich der Benzoëunterschwefelsäure, durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäure. — Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über Bernsteinsäure, wobei Abkühlung nöthig ist, da die Absorption unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich geht, so bildet sich eine braune, zähe, durchsichtige Masse, ohne dass, bei Anwendung von reiner Bernsteinsäure, schweflige Säure frei wird. Enthält die Bernsteinsäure empyreumatisches Oel, so wird allerdings schweflige Säure gebildet und die Masse wird fast ganz schwarz und undurchsichtig. Beim Verdünnen der Masse mit Wasser scheidet sich häufig der größte Theil der Bernsteinsäure wieder unverändert ab; man verhindert dies entweder durch 24stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen der Masse auf 40 — 50°.

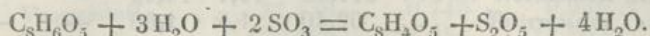
Der Auflösung setzt man, zur Entfernung der Schwefelsäure, kohlen-sauren Baryt oder kohlen-saures Bleioxyd zu, bis die Flüssigkeit Chlorbarium oder salpetersauren Baryt nicht mehr fällt, schlägt das Filtrat mit essigsauerm Baryt oder -Bleioxyd nieder und zerlegt (in letzterem Falle) das wohlausgewaschene Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff. Man kann auch die Flüssigkeit vorher mit Ammoniak neutralisiren; bei der Darstellung des Bleisalzes muss die Flüssigkeit immer etwas sauer bleiben, um etwa noch unzersetzte Bernsteinsäure aufgelöst zu halten.

Durch Verdampfen des farblosen Filtrats im luftleeren Raume (nicht im Wasserbade) erhält man einen Syrup, aus dem sich die Bernsteinunterschwefelsäure nach und nach in warzenförmigen, nicht völlig trocken zu erhaltenden, aus der Luft Feuchtigkeit anziehenden Krystallen abscheidet, welche nach einer approximativen Analyse 8 Atome Wasser enthalten.

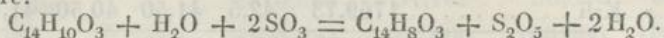
Die Bernsteinunterschwefelsäure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schmeckt stark sauer, verbreitet beim Erhitzen nicht die erstickenden Dämpfe der Bernsteinsäure und zersetzt sich unter Rücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Sie neutralisirt die Basen vollständig und treibt die Essigsäure aus ihren Salzen aus.

Bei der Bildung der Bernsteinunterschwefelsäure haben sich, wenn man die Bernsteinsäure  $= C_8H_4O_3 + H_2O$  betrachtet, 2 At. der letzteren mit 2 At. Schwefelsäure so zersetzt, dass von 2 At.  $= C_8H_8O_6$ , 1 Aeq. Wasserstoff an 1 Aeq. Sauerstoff der Schwefelsäure trat, wodurch diese in Unterschwefelsäure verwandelt wird; das gebildete Wasser verbindet sich dann nebst den 2 At. basischen Wassers der Bernsteinsäure und einem vierten At., das aus den Elementen der Bernsteinsäure entstand, mit der wasserfreien Säure als basisches Wasser; nämlich:  $2 (C_8H_4O_3 + H_2O) + 2 SO_3 = C_8H_4O_5 + S_2O_5 + 4H_2O.$  Einfacher wird diese Zersetzung, wenn das Atomgewicht der Bernsteinsäure  $= C_8H_6O_5 + 3 H_2O$  angenommen wird; es verbindet sich dann 1 At. Bernstein-

säure mit 2 At. Schwefelsäure; aus 1 Aeq. Wasserstoff der ersteren und 1 Aeq. Sauerstoff der letzteren entsteht Wasser, was sich den 3 At. Hydratwasser der Bernsteinsäure hinzuaddirt:



Die Bildungsweise ist dann dieselbe, wie die der Benzoëunterschwefelsäure:



J. L.

**Bernsteinunterschwefelsaure Salze.** — In den Bernsteinunterschwefelsauren Salzen variirt die Anzahl der Aequivalente von fixen Basen von 1 bis 4; die Summe der Aequivalente von Wasser und fixer Basis ist in den trocknen Salzen immer = 4. Dies macht es wahrscheinlich, dass das Hydrat 4 At. Wasser enthält. Beim Erhitzen der bernsteinunterschwefelsauren Alkalien bleibt ein Gemenge vom schwefelsaurem und schwefligsaurem Alkali. — Die nachfolgenden Salze sind von Fehling untersucht worden.

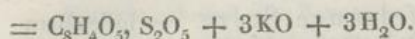
**Bernsteinunterschwefelsaures Ammoniak.** Das in gelinder Wärme getrocknete Salz hat folgende, der Formel  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3N_2H_8O + 3H_2O$  entsprechende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,48	18,21	18,19
34 » Wasserstoff . . . . .	212,15	6,31	6,34
11 » Sauerstoff . . . . .	1100,00		
1 » Unterschwefelsäure	902,32	75,48	75,47
6 » Stickstoff . . . . .	531,12		
	<hr/>		
	3357,07	100,00	100,00.

Das Salz erhält man, wenn eine syrupdicke Auflösung der Säure unter eine Glocke mit Ammoniak gebracht und sie dann noch längere Zeit der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird, als eine feste, krystallinische, fast trockene Masse, die im Vacuum ganz trocken wird und eine schwach saure Reaktion annimmt.

**Bernsteinunterschwefelsaures Kali.** — Versetzt man die Bernsteinunterschwefelsäure mit so viel kohlensaurem Kali, dass die Flüssigkeit neutral oder nur schwach alkalisch reagirt, bringt dann die Lauge unter der Luftpumpe zur Syrupconsistenz, so erhält man nach mehreren Tagen nur wenige, zerfließliche Krystalle; setzt man aber nachher der Lauge noch etwas Säure zu, so erstarrt sie zu einem krystallinischen Brei, aus dem das Salz durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist. Es zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne aber zu zerfließen; in absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich, in 80procentigem Weingeist nur wenig, in Wasser leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Es enthält 6 Atome Wasser, von denen 2 Atome im Vacuo über Schwefelsäure, 3 weitere Atome aber bei 100° ausgetrieben werden können. Ein zuerst unter der Luftpumpe und dann in gelinder Wärme getrocknetes Salz hatte folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,48	14,7	14,99	—
10 » Wasserstoff . . . . .	62,40	1,5	1,68	—
8 » Sauerstoff . . . . .	800,00	} 41,3	42,23	—
1 » Unterschwefelsäure . . . . .	902,32			
3 » Kali . . . . .	1769,73	42,5	41,50	40,50
	4145,93	100,0	100,00.	



Versetzt man das eben beschriebene Kalisalz mit noch mehr Säure, so erhält man ein leichter krystallisirendes, 2 At. fixer Basis enthaltendes Salz, das in kochendem Wasser fast in allen Verhältnissen löslich und luftbeständig ist; es reagirt saurer als das dreibasische Salz und hat die Formel  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 2KO + 6H_2O$ , nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,48	15,75
16 » Wasserstoff . . . . .	99,84	2,56
11 » Sauerstoff . . . . .	1100,00	} 51,39
1 » Unterschwefelsäure . . . . .	902,32	
2 » Kali . . . . .	1179,82	30,30
	3893,46	100,00

Unter der Luftpumpe verliert dieses Salz 1 At. und bei wenig erhöhter Temperatur noch 1 At. Wasser. Es hat dann folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,48	16,66
12 » Wasserstoff . . . . .	74,88	2,04
9 » Sauerstoff . . . . .	900,00	24,55
1 » Unterschwefelsäure . . . . .	902,32	24,59
2 » Kali . . . . .	1179,82	32,16
	3668,50	100,00

Bei 100° verliert das Salz mit 6 At. Wasser 11,1 Proc. = 4 At. Wasser. — Beim Erhitzen hinterläßt es ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali.

Bernsteinunterschwefelsaures Natron. — Durch Zersetzung von bernsteinunterschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Natron und Behandeln der getrockneten Masse mit Weingeist erhält man ein in Wasser und gewöhnlichem Weingeist leichtlösliches, aber schwieriger krystallisirbares Salz als die Kalisalze.

Bernsteinunterschwefelsaurer Baryt. — Essigsaurer Baryt wird durch freie Bernsteinunterschwefelsäure gefällt, Chlorbarium und salpetersaurer Baryt nur durch ihre Salze; der feuchte Niederschlag ist nur in einem großen Ueberschuss von Essigsäure, leicht aber in Salpeter- und Salzsäure löslich. Das bei 100° getrocknete Salz hat die Formel  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3BaO + H_2O$  und enthält:



	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,485 . .	12,175 . .	33,376 . 11,998
6 » Wasserstoff . . . . .	37,438 . .	0,745 . .	0,961 . 0,931
6 » Sauerstoff . . . . .	600,000 . .	11,951 . .	12,865 . 12,149
1 » Unterschwefelsäure	902,320 . .	17,967 . .	17,980 . 17,943
3 » Baryt . . . . .	2870,640 . .	57,162 . .	56,818 . 56,979
	4021,883 . .	100,000 . .	100,000 . 100,000

Das Salz löst sich in überschüssiger Bernsteinunterschwefelsäure; beim Verdampfen erhält man Krystalle, die 1 Atom Baryt zu enthalten scheinen.

Bernsteinunterschwefelsaurer Kalk. — Kohlensaurer Kalk löst sich schon in der Kälte leicht in Bernsteinunterschwefelsäure auf, doch bleibt die Flüssigkeit sauer. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, nicht krystallisirbar. Es hat bei 100° getrocknet die Formel  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 2 CaO + 2 H_2O$ ; gefunden wurde 24,6 Proc. Kalk; die Rechnung verlangt 23,9 Proc.

Bernsteinunterschwefelsäure Talkerde ist nicht krystallisirbar.

Bernsteinunterschwefelsaures Bleioxyd. Fällt man die saure Flüssigkeit, aus welcher durch kohlen-saures Bleioxyd die freie Schwefelsäure entfernt wurde, unmittelbar mit essigsäurem Bleioxyd, so erhält man ein Salz mit 3 At. Bleioxyd; versetzt man die saure Flüssigkeit vorher mit Ammoniak, so dass sie noch deutlich sauer reagirt, so schlägt sich ein Salz mit 4 At. Oxyd nieder. Neutralisirt man das dreibasische Kalisalz vollkommen mit Ammoniak und fällt mit essigsäurem Bleioxyd, so reagirt die überstehende Flüssigkeit deutlich sauer.

Diese Niederschläge sind im reinen Zustande weiß, zuweilen mit einem Stich ins Gelbe, unlöslich in Essigsäure. Dem vierbasischen Salz wird beim Kochen mit Essigsäure 1 At. Bleioxyd entzogen. Selbst in einem großen Ueberschuss von Essigsäure ist das Bleisalz unlöslich; setzt man aber Ammoniak zu, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar; durch überschüssiges Ammoniak wird das Salz wieder gefällt. In Salpeter- und Salzsäure und auch in freier Bernsteinunterschwefelsäure sind sie ziemlich leicht löslich.

Das an der Luft getrocknete dreibasische Salz hat folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
8 At. Kohlenstoff . . . . .	611,48 . .	9,164 . . 8,683 . . —
12 » Wasserstoff . . . . .	74,88 . .	1,122 . . 1,259 . . —
9 » Sauerstoff . . . . .	900,00 )	27,014 . . 27,745 . . —
1 » Unterschwefelsäure	902,32 )	
3 » Bleioxyd . . . . .	4183,50 . .	62,700 . . 62,313 . . 61,675.
	6672,18 . .	100,000 . . 100,000.

=  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3 PbO + 4 H_2O$ . — Bei 100° verliert dieses Salz 3 At. Wasser.

Das vierbasische Bleisalz enthält im lufttrockenen Zustande 4 At. Wasser, die es noch unter 100° verliert; gefunden wurden 5,54 Proc.; berechnet 5,57 Proc. Wasser. Das trockne Salz,  $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 4 PbO$ , hat folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	
8 At.	Kohlenstoff . . . .	611,48 . .	8,027 . .	8,090 . .	7,541
4 »	Wasserstoff . . . .	24,96 . .	0,328 . .	0,504 . .	0,493
5 »	Sauerstoff . . . .	500,00 } 18,422 . .	18,138 . .	18,256	
1 »	Unterschwefelsäure 902,32 }				
4 »	Bleioxyd . . . . .	5578,00 . .	73,233 . .	73,268 . .	73,710
		7616,76 . .	100,000 . .	100,000 . .	100,000 . .

Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze werden durch bernsteinunterschwefelsaures Kali nicht gefällt. Die freie Säure fällt salpetersaures Silberoxyd nicht, mit Ammoniak bildet sich weisses, unlösliches, bernsteinunterschwefelsaures Silberoxyd, welches durch Auswaschen, indem es dunkelgrün wird, sich vollkommen zersetzt. J. L.

Berthierit (Haidingerit), ein im Aeusseren dem Grauspiefsglanzerz ähnliches Fossil, von faseriger Structur, dunkelstahlgrauer Farbe, dessen Varietäten jedoch einige Unterschiede zeigen. Es ist ein Eisenhyposulfantimonit von verschiedenen Sättigungsgraden; so ist der Berthierit von Chazelles in Auvergne =  $3\text{FeS} + 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; der von Anglar im Depart. de la Creuse, so wie der von Bräunsdorf =  $\text{FeS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; der von Martouret bei Chazelles =  $3\text{FeS} + 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ . R.

Berührungs-Electricität s. Electricität durch Berührung.

Beryll (Smaragd), ein in Formen des sechsgliedrigen Systems krystallisirendes Fossil, von vorherrschend bläulich grüner Farbe und einem spec. Gew. = 2,7, dessen blättriger Bruch vorzugsweise der geraden Endfläche entspricht. Vor dem Löthrohre schmilzt er kaum. Er ist ein Silicat von Thonerde und Beryllerde in einem solchen Verhältnisse, dass die Thonerde doppelt, und die Kieselsäure acht Mal so viel Sauerstoff enthält als die Beryllerde, in Folge dessen er durch die Formel  $(\text{Be}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_3) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3)$  bezeichnet wird. Sollte die Kieselsäure neun Mal so viel Sauerstoff als die Beryllerde enthalten, so würde die höchst einfache Formel  $(\text{Be}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3)$  richtig seyn. Sie erfordert 1,5 Procent mehr Kieselsäure, als Berzelius im B. fand. R.

Beryllerde, Glycin- oder Süfserde, Beryllium- oder Glycium-Oxyd, *Glucine* (von *γλυκός*, süß). Von Vauquelin entdeckt. Formel:  $\text{G}_2\text{O}_3$ .

Zusammensetzung (Berzelius):

2 At.	Beryllium . . . .	662,52 . .	68,83
3 »	Sauerstoff . . . .	300,00 . .	31,17
1 At.	Beryllerde . . . .	962,52 . .	100,00.

Vorkommen: Im Beryll und Smaragd, im Euklas, Phenakit, Chrysoberyll, in manchen Gadoliniten, und in geringerer Menge in einigen anderen seltenen Mineralien.

Das geeignetste Material zur Darstellung der Beryllerde ist der gemeine Beryll, ein Doppelsilicat von Beryllerde und Thonerde, welches  $13\frac{2}{3}$  Procent Beryllerde enthält. Er wird höchst fein gepulvert und mit dem dreifachen Gewicht kohlen-sauren Kalis oder Natrons im Platintiegel zusammengeschmolzen; denn von Säuren wird er nicht zersetzt. Die ge-

schmolzene Masse wird in Salzsäure gelöst, vollständig, aber vorsichtig, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser gelöst, wobei die Kieselerde zurückbleibt. Die davon abfiltrirte Auflösung, welche Chlorberyllium und Chloraluminium nebst etwas Eisen enthält, wird durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und noch nass mit einer nicht zu concentrirten Auflösung von kohlen saurem Ammoniak digerirt, welche, in hinreichender Menge angewandt, alle Beryllerde auszieht. Die Flüssigkeit wird von der Thonerde abfiltrirt und in einem Kolben so lange gekocht, bis alles Ammoniaksalz verflüchtigt ist, wobei sich die Beryllerde als weißes, pulveriges, kohlen saures Salz abscheidet, aus welchem durch Glühen die Kohlensäure ausgetrieben wird. — C. Gmelin hat eine andere, schärfere Trennungsmethode angegeben. Das durch Ammoniak gefällte Gemenge wird mit kaustischer Kalilauge macerirt, worin sich Beryll- und Thonerde auflösen, mit Zurücklassung des Eisenoxyds, welches abfiltrirt wird. Die gehörig mit Wasser verdünnte alkalische Auflösung wird dann ungefähr eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wodurch sich die Beryllerde allein und vollständig niederschlägt. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. — Zur Aufschließung des Berylls kann man sich auch der concentrirten Flusssäure bedienen. Das sehr feine Mineral wird damit im bedeckten Platintiegel längere Zeit digerirt, wodurch es in Fluorkiesel-Beryllium und -Aluminium verwandelt wird; die Masse, die noch überschüssige Säure enthalten muss, wird zur Trockne verdunstet, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und damit so lange digerirt, bis alle Kieselsäure als Fluorkieselgas weggegangen ist. Die schwefelsauren Salze werden dann in Wasser gelöst und wie oben behandelt. — Oder endlich, man glüht, wie bei der Darstellung des Aluminiumchlorids, ein inniges Gemenge von Beryllpulver und Kohle in einem Strome von Chlorgas. Das flüchtigere Chlorsilicium wird durch das überschüssige Gas weggeführt und man erhält ein Sublimat von Aluminium- und Beryllium-Chlorid, welches in Wasser aufgelöst und wie oben behandelt wird.

Die Beryllerde ist ein weißes, geschmackloses, im Wasser unlösliches Pulver, von 2,967 spec. Gewicht; beim Glühen nicht erhärtend, nur in der Flamme des Sauerstoffgasgebläses schmelzbar. Nach dem Glühen ist sie in kaustischer Kalilauge unlöslich, aber als Hydrat ist sie darin leicht löslich. Wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt, so schlägt sich die Erde vollständig und frei von Kali nieder. Sie hat aber dann ihre Löslichkeit in kalter kaustischer Lauge ganz verloren. Dies ist nicht der Fall nach dem Kochen mit Ammoniak, worin sie unlöslich ist, oder mit Wasser. Eine Auflösung in sehr concentrirter Kalilauge trübt sich beim Erhitzen nicht. Als Hydrat ist sie ferner leicht löslich in kohlen saurem Ammoniak, so wie auch in den fixen kohlen sauren Alkalien. Die durch Erhitzen aus Kalilauge gefällte ist in den kohlen sauren Alkalien so gut wie unlöslich, aber leicht löslich in Säuren; daraus durch Ammoniak gefällt, ist sie nachher wieder in Kali löslich. Wird ihre verdünnte Auflösung in kohlen saurem Kali zum Sieden erhitzt, so schlägt sich die Erde fast vollständig und ebenfalls frei von Kali und Kohlensäure nieder, und dann ist sie in kaltem, kaustischem Kali löslich. Die Beryllerde wird also, durch Erhitzen aus ihrer Auflösung in kaustischem und in kohlen saurem Kali gefällt, in zweierlei Modificationen erhalten (C. Gmelin). Durch Erhitzen mit salpetersaurem Kobaltoxyd wird sie nicht blau. Hierdurch, so wie durch ihre Löslichkeit

in kohlsaurem Ammoniak und ihre Fällbarkeit aus kaustischer Kalilauge beim Erhitzen, unterscheidet sie sich von der Thonerde. *Wr.*

Beryllerdehydrat, wird erhalten durch Fällung von aufgelöstem Chlorberyllium mit überschüssigem Ammoniak. Voluminös, farblos, sehr ähnlich dem Thonerdehydrat, nach dem Trocknen vollkommen weiß, zieht Kohlensäure aus der Luft an. Enthält 48,3 Procent oder 8 Atome Wasser auf 1 Atom Beryllerde (Schaffgotsch). *Wr.*

Beryllium, Radical der Beryllerde, von *Wr.* zuerst dargestellt. Atomgewicht = 331, 26. Zeichen = *G.*

Die Reduction geschieht aus Berylliumchlorid durch Kalium, genau auf dieselbe Art, wie die des Aluminiums. Sie geht in einem Augenblicke und unter höchst starker Feuerentwicklung vor sich. Nach dem völligen Erkalten bringt man die geschmolzene graue Masse in eine große Menge Wassers, wobei sich das gebildete Chlorkalium auflöst, das Beryllium als ein schwarzgraues Pulver abscheidet, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet.

In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehn eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalles hat. Unter dem Polirstahle nimmt es dunkeln Metallglanz an. Es ist wahrscheinlich sehr strengflüssig, da es bei der heftigen Hitze, die im Moment seiner Reduction entsteht, keine Art von Zusammenhang annimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft, noch im Wasser, auch wenn dieses siedend ist. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit großem Glanze zu weißer Beryllerde. In Sauerstoffgas geschieht dies mit außerordentlichem Glanz, ohne dass aber die entstehende Beryllerde dabei geschmolzen wird. Enthält das Metall Beryllerdehydrat beigemengt, wie es zufolge einer unvollständigen Reduction der Fall seyn kann, so entsteht bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase eine Flamme, vom Wasserstoffgas aus dem zersetzten Hydratwasser herrührend. In verdünnten Säuren löst sich das Beryllium unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefligsaurem Gase, in concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas. Von kaustischer Kalilauge wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst; von Ammoniak wird es nicht angegriffen.

Das Beryllium vereinigt sich, meist unter lebhafter Feuererscheinung, mit Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsenik, wenn es mit diesen Körpern oder in ihrem Gase erhitzt wird. Die daraus entspringenden Verbindungen zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Beryllerde und Entwicklung der Wasserstoff-Verbindung des andern Körpers; entzündet sich beim Erhitzen in den Gasen von Chlor, Brom und Jod. Legirungen des Berylliums mit eigentlichen Metallen sind nicht bekannt, mit Ausnahme der des Eisens. *Wr.*

Berylliumbromid, Bromberyllium,  $G_2 Br_6$ . Beryllium entzündet sich beim Erhitzen in Bromgas. Das entstehende Bromid sublimirt sich in langen, farblosen Prismen, ist schmelzbar, flüchtig und löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf. *Wr.*

Berylliumchlorid, Chlorberyllium,  $G_2 Cl_6$ . Das wasserfreie wird, wie das Aluminiumchlorid, durch Glühen eines Gemenges von Beryllerde mit Kohlenpulver in einem Strom von trockenem Chlorgas erhalten (H. Rose). Theils sublimirt es sich in farblosen, dicht verwebten

Prismen, theils bildet es da, wo es der Hitze ausgesetzt war, eine feste, bräunliche Masse. Es ist leicht schmelzbar und sublimirbar, zerfließt an der Luft und löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf. — Sättigt man Chlorwasserstoffsäure mit Beryllerde und verdunstet bei gelinder Wärme, so erhält man wasserhaltiges Berylliumchlorid als eine gummiähnliche Masse. Beim Glühen entwickelt es Chlorwasserstoff und hinterlässt Beryllerde. Mit überschüssiger Säure abgedampft, erhält man ein krystallisirtes, saures Salz, eine Verbindung von Berylliumchlorid mit Chlorwasserstoff. Es zerfließt nicht, ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Wird die neutrale Lösung der Beryllerde in Salzsäure mit Beryllerdehydrat gekocht oder unvollständig durch Ammoniak gefällt, so entsteht ein in Wasser unlösliches basisches Salz, eine Verbindung des Chlorids mit dem Oxyd. Wr.

**Berylliumeisen**, von Stromeyer erhalten durch Schmelzen von Eisen mit Beryllerde und Kohle. Weißer und weniger geschmeidig als Eisen. Löst sich in Säuren, unter Bildung eines Eisen- und Berylliumsalzes auf. Wr.

**Berylliumfluorid**, Fluorberyllium,  $G_2F_6$ . Die wasserfreie Verbindung ist unbekannt; die wasserhaltige, durch Auflösen von Beryllerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen erhalten, ist eine gummiähnliche, durchsichtige, in Wasser höchst lösliche Masse; verliert bei  $100^\circ$  Wasser, wird milchweiß und bläht sich in stärkerer Hitze auf, bleibt aber noch in Wasser leichtlöslich. Im Glühen entweicht Säure, wenn nicht zuvor das Wasser vollständig ausgetrieben war (Berzelius). Wr.

**Berylliumjodid**, Jodberyllium,  $G_2I_6$ . Beryllium in Jodgas erhitzt, entzündet sich. Das Jodid sublimirt sich in farblosen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Wr.

**Beryllium-Kaliumfluorür** fällt beim Vermischen der beiden aufgelösten Salze in kleinen Schuppen nieder. In heißem Wasser löslicher, als in kaltem (Berzelius). Wr.

**Berylliumsalze**. Die Affinität der Beryllerde zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, schwächer als die der Talk- und Yttererde; aber im Kochen zersetzt das Hydrat die Ammoniaksalze. Die Berylliumsalze sind farblos, zum Theil krystallisirbar. Die löslichen schmecken süß-zusammenziehend, daher der Name Glycin- oder Süßerde. Kaustische und kohlen saure Alkalien bewirken darin einen farblosen Niederschlag, löslich im Ueberschusse des Alkalis, mit Ausnahme des kaustischen Ammoniaks, worin er nicht löslich ist (siehe ferner Beryllerde). Eine warme Lösung eines Berylliumsalzes mit einer warmen Lösung von Fluorkalium vermischt, erzeugt beim Erkalten einen krystallinischen Niederschlag von Fluorberylliumkalium. Phosphorsaures Natron fällt aus den Berylliumsalzen weiß phosphorsaure Beryllerde; Ammoniumsulfhydrat fällt daraus Beryllerdehydrat; durch Oxalsäure und oxalsäure Salze werden sie nicht gefällt. Wr.

**Berzelit**. So nennt Kühn ein in Langbanshytta bei Foh-lun aufgefundenes Mineral, das nach seiner Analyse 23,22 Kalk, 15,68 Magnesia, 2,13 Manganoxydul und 58,51 Arsensäure enthält, und worauf sich die Formel  $3 CaO, 3 MgO, 3 MnO + As_2 O_3$  berechnet. Es ist honiggelb bis schmutzig weiß, wachsglänzend, von 2,52 specif. Gew. und einer Härte zwischen 5 und 6. — Necker de Saussure nannte

ein zeolithartiges, nicht weiter untersuchtes Fossil von Galloro bei la Riccia, in der Nähe von Rom, Berzeline.

Beschlag wird der Ueberzug genannt, welchen man verschiedenen Geräthen, wie Tiegeln, Röhren, Retorten u. a. m. giebt, um sie vor der unmittelbaren Einwirkung des Feuers zu schützen. Zu Beschlägen verwendet man Gemenge von Thon (Lehm) mit Sand, welchem auch wohl Eisenfeile, Salz, Kälberhaare beigemischt werden, und die, mit Wasser oder Blut zu einem Brei angerührt, in dünnen Lagen auf die zu schützenden Gegenstände getragen werden. Nach dem Trocknen des Ueberzuges wird, wenn es erforderlich ist, noch ein zweiter oder dritter aufgetragen. Das Beschlagen ist besonders bei Glasgefäßen zu empfehlen, mit welchen man bei hoher Temperatur auf freiem Feuer operirt, wie bei der Destillation der Schwefelsäure. Ein auch nur leiser Temperaturwechsel, z. B. Luftzug, welcher das Glas unmittelbar berührt, würde hinreichen, das Zerspringen desselben zu veranlassen.

Ein anderer Zweck des Beschlages ist der, Eisengeräthe vor der zerstörenden Einwirkung des Feuers zu schützen, wie namentlich bei der Darstellung des Kaliums aus eisernen Retorten.

J. L.

Beschlag (Auswitterung, Ausblühung, Efflorescenz) nennt man ferner Ueberzüge von Krystallvegetationen, welche bei Destillationen und Sublimationen, vorzüglich aber dann entstehen, wenn an der Oberfläche eines Körpers Salzlösungen, mit Hinterlassung krystallinischer Bildungen, freiwillig verdampfen. Dies ist der Fall bei manchen Extrakten, bei der Vanille, welche sich mit Benzoësäure beschlägt. Ferner gehören hierher die Beschläge, welche man an Mauren in Höhlen, Alaunschieferfelsen u. a. O. m. wahrnimmt, die gemeinhin auch wohl Mauersalpeter und Aphronitrum genannt worden sind und meist aus schwefelsaurer Bittererde, Thonerde, Glaubersalz, Salpeter, kohlen-saurem Natron bestehen.

J. L.

Bestandtheile, ferne und nahe. Wenn Verbindungen aus mehr als aus zwei Elementen zusammengesetzt sind, so bieten sie, bei zweckmäßiger Behandlung, ganz in der Regel die Erscheinung dar, dass sie nicht in diese Elemente zerfallen, sondern zuvörderst in andere Verbindungen, die wiederum eine oder manchmal mehrere ähnliche Spaltungen erfahren müssen, ehe die Elemente gesondert erhalten werden. So zerfällt der kohlen-saure Kalk, welcher die Elemente Calcium, Kohle, Sauerstoff enthält, beim Glühen nicht in diese, sondern in Calciumoxyd (Kalk) und Kohlensäure; der Alkohol, bei Behandlung mit Schwefelsäure, nicht in seine Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, sondern in Aether und Wasser. Diejenigen mehr oder weniger zusammengesetzten oder auch wohl einfachen Körper, in welche eine Verbindung am leichtesten zerlegt werden kann, und aus welcher sie sich auch, wenn sie unorganischen Ursprungs, in der Regel durch bloße Vermischung oder Zusammenbringung wieder herstellen lässt, nennt man die nahen Bestandtheile derselben, und wenn letztere zusammengesetzt sind, so heißen deren Bestandtheile, seyen sie nun selbst wieder zusammengesetzt oder einfach, in Bezug auf die verwickelte Verbindung, die fernern Bestandtheile derselben. So sind Kohlensäure und Kalk die nahen Bestandtheile des kohlen-sauren Kalks; Calcium, Kohle und Sauerstoff die fernern. So einfach diese Ansicht scheint, so verwickelt und schwankend wird sie doch bei weiterer Verfolgung, da sie innig zusammenhängt mit den Vor-

stellungen über die innere Constitution zusammengesetzter Körper; Vorstellungen, denen, unserer Meinung nach, wie viel und wie heftig man sich auch in neuerer Zeit über sie gestritten haben mag, bis heute eine solide Grundlage abgeht. P.

**Betulin, Birkenkampher.** Von Lowitz entdeckt. Ein den Harzen sich anreihender Körper, der bis jetzt nur in der Epidermis der Birkenrinde gefunden worden ist. Formel:  $C_{40}H_{96}O_3$ .

Zusammensetzung (Hess):

		Gefunden,	Berechnet,
40 At. Kohlenstoff	3057,400	81,30	81,11
66 » Wasserstoff	411,823	10,99	10,92
3 » Sauerstoff	300,000	7,71	7,97
1 At. Betulin	= 3769,223	100,00	100,00

Schon durch bloßes vorsichtiges Erhitzen der Birkenrinde über Kohlenfeuer kommt das Betulin als eine wollige Vegetation aus derselben hervor; allein man erhält auf diese Weise nur einen kleinen Theil. Eine vortheilhaftere Darstellungsmethode ist, dass man aus der wohl ausgetrockneten und zerschnittenen äußern Rinde mit siedendem Wasser zuerst die darin löslichen Bestandtheile entfernt, die Rinde dann wieder trocknet und nun das Betulin mit siedendem Alkohol auszieht. Beim Erkalten setzt es sich daraus ab; es wird abfiltrirt, ausgepresst, getrocknet, und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Man soll 10 bis 12 Procent Betulin erhalten.

Das Betulin bildet keine regelmässigen Krystalle, sondern weiße, warzenförmige Massen. Es ist geruch- und geschmacklos; es schmilzt bei  $200^\circ$  zu einem farblosen, klaren Liquidum, indem es den aromatischen Geruch der erhitzten Birkenrinde verbreitet. Nur in einem Luftstrome ist es ohne Zersetzung sublimirbar, und bildet dann eine außerordentlich voluminöse, wollige Masse. Es verbrennt mit leuchtender Flamme. Im Wasser ist es unlöslich. Es löst sich in 120 Th. kalten und 80 Th. siedenden Alkohols. Es ist ferner löslich in Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und Wasser scheidet es daraus, wie es scheint, wieder unverändert ab. Von kausischen oder kohlen-sauren Alkalien wird es nicht aufgelöst. W.

**Beudanit.** Die von Levy mit diesem Namen bezeichnete Mineralsubstanz soll, nach Wollaston, nur Eisen- und Bleioxyd enthalten. R.

**Bezetta (Schminkläppchen, Tournesol).** Die rothen Schminkläppchen, *B. rubra*, sind durch ein Cochenilledekokt roth gefärbte linnene Lappen. Die blauen Schminkläppchen, *B. coerulea*, werden bereitet, indem man Leinwandläppchen in den Saft der *Crozophora tinctoria* (Tournesol-Pflanze) taucht, wovon sie eine grüne Farbe erhalten, die sich in Blau umändert, wenn sie in Kufen gebracht werden, auf deren Boden Kalk liegt, der mit Urin befeuchtet wird. Die Farbenänderung geschieht durch die Entwicklung von Ammoniak. J. L.

**Bezoar.** Kugelförmige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuern. Man unterscheidet: Orientalischen Bezoar, der sich bei dem Bezoarbock (*Capra Aegagrus*) und der Gazelle (*Antilope Dorcas*) findet. Erbsen- bis faustgroße, kugelige oder ovale Stücke, die aus concentrisch gelagerten dünnen Lamellen bestehen, die

einen fremden Kern einschließen; sie sind geruch- und geschmacklos; fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure; löslich in Aetzkali mit brauner Farbe, beim Erhitzen verbreiten sie einen angenehmen Geruch, schmelzen nicht und verbrennen ohne Rückstand. Sie bestehen also gänzlich aus einem organischen Stoffe, der Aehnlichkeit hat mit dem Moderstoffe und von John Bezoarstoff genannt wurde. — Der occidentalische Bezoar kommt von der Kameelziege und dem Schaffkameel, *Auchenia (camelus L.) Lama, A. Vicunna*. Der äußeren Beschaffenheit dem Vorhergehenden ziemlich ähnlich, besitzt er beim Erhitzen einen minder starken Geruch und besteht fast größtentheils aus phosphorsaurem Kalk und moderartiger Substanz. Der deutsche Bezoar, auch Gemskugeln, *Aegagropilae* genannt, kommt von der gemeinen Gemse (*Antilope Rupicapra*) und besteht aus verfilzten Pflanzenfasern und Thierhaaren, die mit einem lederartigen Ueberzuge von getrocknetem Schleim versehen sind. — S.

Bezoardicum animale. Veraltetes Medicament aus dem getrockneten Herzen und Leber der Viper (*Coluber berus*) bereitet. S.

Bibergeil. *Castoreum*. — Sondert sich bei dem gemeinen und dem amerikanischen Biber (*Castor Fiber L.* und *Castor americanus Fr. Cuv.*), und zwar bei beiden Geschlechtern in zwei zusammenhängenden Beuteln ab, die sich beim Männchen hinter der Vorhaut, beim Weibchen etwas oberhalb der Mündung der Scheide vorfinden. Die Beutel stehen mit zwei anderen sackartigen Behältern in Verbindung, die eine stark riechende, gelbbraune, ölige Flüssigkeit, das sogenannte Bibergeilfett einschließen. Man unterscheidet 1) russisches, moskowitzisches oder sibirisches, 2) bairisches (beide von *C. Fiber*) und 3) amerikanisches, canadisches oder englisches Bibergeil (von *C. americanus*). Am geschätztesten ist das russische Bibergeil. Es kommt in festen, vollen, schwärzlichen oder schwärzlichbraunen, nicht mit Haaren besetzten, rundlichen, 3 — 5 Unzen schweren Beuteln vor, die eine mehr oder weniger gleichmäßige, dichte, öfters im Innern kleine Höhlungen zeigende Masse enthalten. Diese Masse ist von dem papierdicken Zellgewebe durchzogen, bisweilen soll es jedoch auch fehlen, ohne dass daraus auf eine Verfälschung zu schließen sey. Bei vorsichtigem Einschneiden lassen sich von den russischen Beuteln mehre Häute abziehen. In ganz frischem Zustande ist das Bibergeil weich, von Salbenconsistenz, nach dem Trocknen fest, gelblichbraun oder röthlichbraun, etwas wachsglänzend. Es riecht eigenthümlich stark, schmeckt bitterlich, gewürzhaft, im Schlunde etwas beißend, anhaltend. Mit Wasser bildet es einen blassbraunen, beim Erkalten hell bleibenden Auszug; beim Erhitzen schmilzt es theilweise unter Aufblähen. — Die Beutel des bairischen Bibergeils, welches an Güte mit dem russischen wetteifert, sind länglich oder rundlich, auch birnförmig, von oft bedeutender Größe. — Das amerikanische Bibergeil bildet kleinere, längere und schmalere Beutel als das russische, von 1 — 3 Unzen Gewicht; die Haut ist meist uneben, runzlich, dünner und lässt sich nicht in Schichten abziehen; der Geruch etwas schwächer. Oefters ist es noch mit den Fettbeuteln zusammenhängend. Die innere mit dem Zellgewebe durchzogene Masse ist der Farbe nach öfters verschieden, bald gelb ins graue und braune, bräunlichschwarz oder rothbraun, häufig harzglänzend. Es verhält sich beim Erhitzen dem



russischen Bibergeil analog; der wässerige Auszug ist fast ungefärbt, trübt sich beim Erkalten.

Nach den Analysen von Brandes hat das russische und canadische Bibergeil folgende Zusammensetzung:

	Canad. B.	Russisch. B.
Flüchtiges Oel . . . . .	1,00	2,00
Bibergeilharz . . . . .	13,85	58,60
Cholesterin . . . . .	—	1,20
Castorin . . . . .	0,33	2,50
Albumin . . . . .	0,05	1,60
Leimartige Substanz . . . . .	2,30	2,00
In Alkohol u. Wasser lösl. Extract	0,20	2,40
Kohlensaures Ammoniak . . . . .	0,82	0,80
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	1,40	1,40
Kohlensaurer Kalk . . . . .	33,60	2,60
Schwefelsaures Kali, Kalk und Bittererde . . . . .	0,20	—
Mit Kali ausgezogene leimähnliche Substanz . . . . .	2,30	8,40
Mit Kali ausgezogene, leimähnliche in Alkohol lösl. Substanz . . . . .	—	1,60
Membranen, Haut u. s. w. . . . .	20,00	3,30
Wasser und Verlust . . . . .	22,83	11,70

Das Bibergeil und zwar vorzugsweise das russische wird in der Medicin als inneres Heilmittel angewendet, wo es in Pulver und Pillenform, meistens aber in dem geistigen Auszuge (*Tinctura Castorei*) gegeben wird. — Der Verfälschung verdächtig sind solche Beutel, deren Inneres mit einer homogenen, nicht von Häuten durchzogenen, schwach bibergeilartig oder fremdartig riechenden Masse erfüllt ist; die innere Haut eines ächten Beutels muss ferner auf ihrer Außenseite mit vielen kleinen, silberglänzenden Schuppen bedeckt seyn und auch mit dem Zellgewebe fest zusammenhängen. — Es ist völlig unbekannt, welche Bestimmung das Castoreum in dem thierischen Haushalt des Bibers hat.

J. L.

**Bibergeilharz, Castoreum-Resinoid** (Brandes). Ist in der alkoholischen Auflösung des Bibergeils, woraus sich das Castorin (siehe diesen Artikel) abgesetzt hat, enthalten. Das fast zur Trockne verdampfte Filtrat wird mit kochendem Wasser vermischt, das gefällte Harz nach dem Auswaschen in kaltem Alkohol gelöst; nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt es zurück. Es ist dunkelbraun, fast schwarz, von glänzendem Bruch, spröde, an der Luft unveränderlich, unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst fast 1 Pct. auf, die Lösung trübt sich beim Erkalten. Die Auflösung in Alkohol wird von Wasser, stärker noch von Salzsäure gefällt; in Aether ist das Harz unlöslich, Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es in der Wärme, letztere unter Bildung einer krystallinischen Materie. Salzsäure färbt sich damit in der Wärme amethystroth, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, Essigsäure löst das Harz schon in der Kälte mit rothgelber Farbe; durch Wasser wird es wieder abgeschieden. Von ätzenden und kohlensauern Alkalien, so wie von Ammoniak, wird es mit rother Farbe gelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt. Vermischt man eine alkoholische Auflösung des Harzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so fällt eine Verbin-

dung nieder, die 68,09 Bleioxyd enthält. Säuren scheiden das Harz aus seiner Verbindung mit Basen wieder ab. (Brandes.)

Bibergeilcamphor s. Castorin.

Bibergeilöl (*Oleum Castorei*). — Die Bibergeilsorten liefern bei der Destillation mit Wasser und mehrmaligem Coholiren des Destillats über frisches Bibergeil ein blass-gelbes, dickflüssiges Oel, das leichter ist als Wasser, von durchdringendem Geruch nach Bibergeil, scharfem und bitterem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. — Nach Brandes enthält das canadische Bibergeil 1 Pct., das russische 2 Pct. dieses Oels. (S. Bibergeil.) J. L.

Bicolorin, der von Martius dem Schillerstoff ertheilte Name, weil eine sehr kleine Menge desselben in Wasser aufgelöst, der Flüssigkeit im durchscheinenden meistens eine gelbliche, und im reflektirten Licht eine violette oder blaue, in beiden Fällen nicht starke Färbung ertheilt. Kastner nannte denselben Stoff Polychrom. (Siehe Schillerstoff u. *Lieb. Annal. Bd. 14. p. 189.*) S.

Bienenwachs s. Wachs.

Bier. (*Bière, Beer*). Das Bier ist ein gegohrener Auszug aus gekeimtem Getreide, aus Malz. Die Darstellung des Biers wird das Bierbrauen genannt. Man unterscheidet Weißbiere, Braunbiere, Flaschenbiere, Lagerbiere, obergähriges und untergähriges Bier.

Bei weitem die grössere Menge des Biers wird aus Gerste bereitet; Weizen nimmt man nur zu einigen besondern Sorten Bier oder als Zusatz zu Gerste.

Der ganze Brauprocess zerfällt in drei, von einander sehr verschiedene Operationen und Processe, nämlich: die Bereitung des Malzes, die Darstellung der Würze und die Gährung der Würze.

Die erste dieser drei Operationen, die Bereitung des Malzes, ist in dem Artikel Malz ausführlich abgehandelt und es kann daher ganz auf diesen Artikel verwiesen werden. Das Getreide muss für die Benutzung zum Bierbrauen in Malz verwandelt werden, um in demselben das Diastas zu erzeugen (s. dieses).

Man verwendet zum Bierbrauen theils Luftmalz, theils Darrmalz, das erstere nemlich zu Weißbieren, das letztere zu Braunbieren.

Das Malz muss zerkleinert, es muss geschrotet werden.

Die Zerkleinerung kann entweder durch die Steine einer gewöhnlichen Mahlmühle oder aber durch eiserne Walzen bewerkstelligt werden. Der gehörige Grad der Zerkleinerung ist hiebei von grosser Wichtigkeit. Zu stark zerkleinertes Malz lässt sich mit Wasser schlecht verarbeiten, setzt sich im Meischbottiche sehr fest und entlässt die Würze nur schwierig. Es ist am besten, wenn der Mehlkörper in ein feines Pulver verwandelt, die Hülse aber nur gespalten wird. Dies erreicht man durch Quetschwalzen, selbst bei trockenem Malze, sehr leicht; bei dem Schroten zwischen Mühlsteinen muss man aber die Hülse vorher dadurch zäher machen, dass man das Malz, 12 bis 24 Stunden vor dem Schroten, mit etwas Wasser besprengt (es netzt) und dann öfters umsticht.

Darstellung der Würze; Meischprocess. Um aus dem Malzschrote einen möglichst zuckerreichen Auszug (Würze) zu erhalten, muss dasselbe dem Meischprocesse unterworfen werden. Das Diastas, welches sich beim Malzen des Getreides gebildet hat, besitzt bekanntlich die Eigenschaft, das Stärkemehl in Gummi und Zucker zu verwandeln, wenn

es mit demselben und mit Wasser bis über 60° C. erhitzt wird (siehe Amidon Seite 309). Steigert man die Temperatur nicht über 75° C., so entsteht vorzugsweise Stärkezucker; erhitzt man stärker, so bildet sich vorzüglich Stärkegummi. Die anhaltende Behandlung des Malzschrotes mit Wasser bei der Temperatur, bei welcher das Stärkemehl sich in Zucker und Gummi verwandeln kann, wird das Meischen genannt. In den meisten Bierbrauereien wird durch das zu starke Erhitzen, durch ein eigentliches Rösten, alles in dem Malze gebildete Diastas zerstört und unwirksam gemacht, so dass das Meischen nicht wie es eigentlich seyn sollte, eine Vollendung der Zuckerbildung, sondern nur eine vorläufige Aufschliessung der löslichen Theile des Malzes bezweckt.

Das Meischen wird entweder im Meischbottiche allein, bei einer Temperatur von ohngefähr 62 bis 72° C. ausgeführt, oder man kocht abwechselnd einen Theil der Meische in der Braupfanne und bringt diesen kochenden Theil zu dem in dem Meischbottiche gebliebenen Theile, wodurch die Temperatur desselben zuletzt auf 75 bis 82° C. erhoben wird. Das erstgenannte Meischverfahren ist dasjenige, welches in England befolgt wird und welches bis vor nicht langer Zeit auch allgemein im nördlichen Deutschlande befolgt wurde; das zweitgenannte Meischverfahren wurde früher vorzugsweise in Baiern angewandt, verbreitet sich jetzt aber mit den sogenannten baierischen Bieren immer mehr. Jenes mag zuerst betrachtet werden. Der Meischbottich ist gewöhnlich zugleich auch der Seihbottich, das heist, er hat einige Zoll über dem gewöhnlichen Boden einen Seihboden. In den Meischbottich wird so viel Wasser gebracht, dass dasselbe über den Seihboden zu stehen kommt. Die Temperatur dieses Wassers (des Einteigwassers) kann im Sommer ohngefähr 45° C., im Winter 60° C. betragen; die Menge desselben richtet sich nach der Menge des einzumeischenden Malzschrotes, sie muss nämlich hinreichend seyn, um mit dem Malzschrote einen ziemlich steifen Brei zu bilden. In das Einteigwasser wird nach und nach, unter ausgesetztem Durcharbeiten mit den Meischhölzern, das auf dem Rande des Meischbottichs in Säcken bereit liegende Malzschrot geschüttet. Diese Operation wird das Einteigen genannt; sie hat vorzüglich den Zweck, das trockene Malzschrot ganz gleichförmig mit Wasser anzufeuerten, damit es sich später schnell und leicht mit dem Meischwasser vermischen lasse. Die eingeteigte Masse bleibt ohngefähr eine halbe Stunde stehen, dann schreitet man zu dem eigentlichen Meischen, man macht den ersten Guss. Es wird das in der Braupfanne zum Sieden erhitzte Meischwasser zu dem eingeteigten Malzschrote in solcher Menge gebracht, dass die Temperatur desselben auf ohngefähr 66° C. kommt, und hierauf die Masse sehr anhaltend und stark durchgearbeitet. Die Umwandlung des Stärkemehls in Stärkezucker erfolgt aber nicht plötzlich; es bildet sich zwar sehr schnell Stärkegummi, aber erst bei fortgesetzter Digestion geht dies in Stärkezucker über. Gleichwohl darf die Meische im Meischbottiche nicht sehr lange Zeit verweilen, um die Zuckerbildung möglichst vollständig zu machen; es würde dadurch die Haltbarkeit des daraus dargestellten Bieres gefährdet. Wenn nämlich eine Masse, welche Stärkezucker, Stärkegummi, Stärkemehl und stickstoffhaltige Substanzen enthält, längere Zeit bei einer Temperatur von ohngefähr 40° bis 75° C. sich selbst überlassen stehen bleibt, so erfolgt in derselben derjenige Zersetzungsprocess, welchen man wohl die schleimige Gährung genannt hat und welcher unter andern von der Bildung einer eigenthümlichen Säure, der Milchsäure,

begleitet ist. Das Sauerwerden des Stärkekleisters ist ein sehr bekanntes Beispiel der Bildung dieser Säure. Die im Meischbottiche befindliche Meische ist eine Masse der angeführten Art, und es erfolgt in derselben nach einiger Zeit der erwähnte Zersetzungsprocess; die Meische wird, wie man sagt, trebersauer oder seih-sauer. Die Folge der Bildung der Milchsäure ist, dass in der Bierwürze eine beträchtliche Menge von Kleber zurückbleibt, da diese Säure, wie die Essigsäure, ein vorzügliches Auflösungsmittel für denselben abgiebt. Diese beträchtliche Menge von Kleber, welche man bei der Darstellung der Presshefe in den Branntweinbrennereien durch langes Stehenlassen der Meische absichtlich in Auflösung bringt, weil sich dieselbe als Ferment zum größten Theil ausscheidet, kann doch aber durch die bestgeleitete Gährung nicht vollständig entfernt werden, und veranlasst, indem sie selbst allmählig in Verwesung übergeht, die gleichzeitige Verwesung des Alkohols in dem fertigen Biere, das heißt die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure. Aus einer Meische, welche trebersauer geworden ist, lässt sich also ein haltbares Bier nicht darstellen. Das Sauerwerden der Meische erfolgt aber nicht unter allen Umständen gleich schnell. Eine hohe Temperatur der Atmosphäre begünstigt die Säuerung sehr, und nach Erfahrungen soll sie besonders rasch bei Gewitterluft eintreten. Eine wesentliche Verzögerung hingegen bewirkt die Gegenwart des brenzlichen Stoffes des Darmmalzes. Es ist gewiss, dass man bei Verarbeitung von Darmmalz, besonders von sehr dunkelm, viel weniger Gefahr läuft, eine trebersaure Meische zu erhalten, als bei der Verarbeitung von Luftmalz, und dass die Ursache davon das brenzliche Oel des Darmmalzes ist, welches die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen, des Stärkemehls und Stärkezuckers, eben so verhindert, wie das brenzliche Oel des Rauches die Fäulniß des Fleisches hindert. Wenn man die Fähigkeit des Diastas, Zucker zu bilden, einer eigenthümlichen Kraft, der katalytischen Kraft, zuschreibt, so kann man wohl mit eben so vielem Rechte eine Kraft gelten lassen, welche dem Eintreten chemischer Zersetzungen hinderlich ist. Alle sogenannte antiseptischen, fäulnißwidrigen, Mittel müssen diese Kraft besitzen.

Man lässt durchschnittlich die Meische eine Stunde im Meischbottiche stehen, in wärmerer Jahreszeit etwas weniger lange, in kälterer etwas länger. Nach dieser Zeit wird der Malzauszug abgelassen, die Würze gezogen. So lange die Würze trübe abfließt, wird sie zurück in den Meischbottich auf das ausgezogene Schrot (die Trebern, den Seih) gegossen. Die Würze ist im Wesentlichen eine, Kleber und Eiweißstoff enthaltende, Auflösung von Stärkezucker und Stärkegummi; sie besitzt einen angenehmen süßen Geschmack, der eigenthümlich aromatisch ist, wenn sie von Darmmalz gezogen wurde. Welche Concentration die Würze besitzt, hängt natürlich von der Menge des zum Einteigen und Einmeischen angewandten Wassers ab. Da nun die Menge des Meischwassers dadurch bestimmt ist, dass durch dieselbe die eingeteigte Masse auf die zum Zuckerbildungsprocess erforderliche Temperatur erhoben werden muss, so hat, wie man sieht, auf die Concentration der Würze vorzüglich die Menge und die Temperatur des Einteigwassers Einfluss. Bei Anwendung von wenigem und warmem Einteigwasser braucht man weniger Meischwasser, bei Anwendung von vielem und kaltem Einteigwasser muss der erste Guss sehr stark seyn; im erstern Falle wird man von derselben Menge Schrot eine concentrirtere Würze ziehen, als im letztern Falle.

Die zurückbleibenden Trebern halten noch eine beträchtliche Quantität Würze, natürlich von derselben Concentration, welche die abgelauene Würze besitzt, zurück, die Trebern von 100 Pfd. Malz ohngefähr 125 Pfd. Würze. Um diese zu gewinnen, wird noch ein zweiter Guss gemacht. Man übergießt die Trebern wieder mit Wasser, arbeitet die Masse tüchtig durch und zieht nach einiger Zeit die zweite Würze. Man sieht aber, dass durch auch noch so viele Güsse eine vollständige Gewinnung aller auflöselichen Theile nicht erreicht werden kann. Es verlohnt sich nur bei sehr bedeutender Concentration der ersten Würze einen dritten Guss zu machen. Selbst zu schwachen Bieren muss die Würze nämlich ein specif. Gewicht von mindestens 1,030 besitzen und man hätte, wenn eine dritte Würze von 1,015 specif. Gewicht auch nur zu einem solchen verwandt werden sollte, doch die Hälfte ihres Gewichts Wasser zu verdampfen. Die Kosten des hierzu erforderlichen Brennmaterials sind aber im Verhältniss zur Quantität und besonders auch zur Qualität des daraus gewonnenen Bieres zu beträchtlich. Was die Qualität betrifft, so erkennt man nämlich leicht, dass die zweite Würze und noch mehr die dritte Würze keinesweges von so guter Beschaffenheit, wie die erste Würze, seyn können. Die oben erwähnte nachtheilige Veränderung, welche die Meische bei längerem Stehenlassen erleidet, wird bei einem zweiten und besonders bei einem dritten Meischen gewiss eingetreten seyn. In den meisten Fällen begnügt man sich daher mit einem zweiten Gusse, und man giebt dann die zweite Würze entweder zu der ersten, oder man verwendet dieselbe, was vorzuziehen ist, zu einem leichten Biere. Die in dem Meischbottiche zurückbleibenden Trebern oder der Seih werden als Futter angewandt.

Wir gehen nun zu dem zweiten Meischverfahren über, welches von dem eben beschriebenen, als das bairische Meischverfahren, unterschieden werden kann. Bei diesem Verfahren wird das geschrotene Malz mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur eingeteigt. Auf 1 Gewichtstheil Malz kommen ohngefähr 3,9 Gewichtstheile Einteigwasser. Die eingeteigte Masse bleibt 6 bis 8 Stunden stehen, dann schreitet man zu dem Meischen. Der erste Guss wird mit ohngefähr 3 Gewichtstheilen kochenden Wassers gemacht, welche man nach und nach zu der eingeteigten Masse bringt, indem man dieselbe mit Rührhölzern tüchtig durcharbeitet. Die Temperatur der Masse beträgt dann ohngefähr 41° C. Man schöpft nun den dicken Theil der Meische aus dem Meischbottiche in die Pfanne, erhitzt denselben in dieser unter stetem Umrühren zum Sieden, kocht etwa eine Stunde lang (Kochen der ersten Dickmeische) und bringt dann diese Dickmeische wieder in den Meischbottich, wo man sie mit dem, in diesem gebliebenen, dünnen Antheile schon während des Umschöpfens aufs innigste vereinigt. Die Temperatur der Meische hat sich dann auf ohngefähr 56° C. erhoben. Hierauf wird der dicke Theil der Meische zum zweiten Male in die Pfanne geschöpft, darin wieder, wie vorher, eine Stunde lang gekocht (Kochen der zweiten Dickmeische) und dann unter fortwährendem Durcharbeiten in den Meischbottich zurückgebracht, wonach die Temperatur der Meische ohngefähr 68° C. beträgt. Nun wird der dünne Theil der Meische, die Dünneische, welche man theils durch Abzapfen, theils durch Ausschöpfen erhält, in die Pfanne gegeben, ohngefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht und hierauf unter fortwährendem Durcharbeiten auf die Meische im Meischbottich zurückgebracht, wodurch die Temperatur der ganzen Meische sich auf 75° bis 82° C. erhöht. Nach

Beendigung des Zurückschöpfens setzt man das Durcharbeiten (Meischen) noch  $\frac{1}{4}$  Stunde fort, lässt die Meische hierauf 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde in Ruhe, und zapft dann die klare Würze, die sogenannte *Lautermeische*, ab. Diese Würze wird nun wie die nach dem erstbeschriebenen Meischverfahren erhaltene, weiter verarbeitet. Man erkennt, dass bei dem bairischen Meischverfahren die Meische zum Theil bei einer Temperatur von  $56^{\circ}$  bis  $82^{\circ}$  C. in dem Meischbottiche, zum Theil bei höherer Temperatur in der Pfanne, bearbeitet wird. Bei höherer Temperatur wird, wie wir wissen, das Stärkemehl durch das Diastas in Stärkegummi verwandelt, bei Temperaturen zwischen  $60^{\circ}$  bis  $75^{\circ}$  C. in Stärkezucker. Die nach dem bairischen Meischverfahren erhaltene Würze muss daher neben Stärkezucker eine beträchtliche Menge Stärkegummi enthalten, wenn man annimmt, dass das in der höheren Temperatur entstandene Stärkegummi bei dem spätern Zusammentreffen mit wirksamem Diastas im Meischbottiche, nicht ebenfalls in Stärkezucker übergeht, wofür es allerdings keinen andern Grund giebt, als den, dass beim Kochen der Dünneische der größte Theil des Diastas zur Zuckerbildung untauglich gemacht wird. Durch das Kochen der Meische gerinnt das in der Flüssigkeit aufgelöste Eiweiß, hüllt die feinen in Suspension befindlichen Theilchen ein, man erhält deshalb eine sehr klare Würze, und da beim Kochen die Trebern sehr zusammenschrumpfen, so läuft die Würze von denselben schnell ab und sie halten weniger Würze aufgesogen zurück. Die zu ziehende zweite Würze ist daher gewöhnlich nur zu sogenanntem Nachbier brauchbar. Dass ein Sauerwerden der Meische bei diesem Meischverfahren, ohngeachtet der langen Zeit, welche es in Anspruch nimmt, nicht leichter erfolgt, als bei dem erstgenannten Verfahren, beruht darauf, dass die Meische sich zum Theil in einer höhern Temperatur befindet, als die ist, bei welcher Säuerung erfolgen kann, dass sie ferner häufig durchgearbeitet wird, was ebenfalls das Eintreten der chemischen Zersetzung hindert, und dass sie endlich zuletzt, wenn sie längere Zeit in Ruhe bleibt, durch das Kochen von einem großen Theile der aufgelösten stickstoffhaltigen Stoffe befreit ist, und diese sind es doch, welche in Folge der eigenen Zersetzung auch die Zersetzung des Stärkezuckers und Stärkegummis veranlassen.

Außer diesem bairischen Meischverfahren giebt es noch ein zweites, davon ziemlich verschiedenes. Man teigt nach diesem mit kaltem Wasser ein, macht den ersten Guss mit kochend heißem Wasser, arbeitet die Meische stark durch, zieht nach  $\frac{1}{2}$  Stunde die Würze, die *Lautermeische*, giebt dieselbe nebst noch etwas Wasser in die Pfanne zurück, erhitzt unter fortwährendem Umrühren zum Sieden, lässt  $\frac{1}{4}$  Stunde kochen, gießt hierauf den Inhalt der Pfanne auf das in dem Meischbottiche gebliebene Schrot zurück, arbeitet ihn mit diesem anhaltend durch, und lässt die Meische dann  $\frac{3}{4}$  Stunden in Ruhe. Nach dieser Zeit wird die Würze gezogen.

Die nach dem einen oder andern Meischverfahren erhaltene Würze wird nun gekocht. Das Kochen bezweckt die Ausscheidung des Eiweißes und vielleicht auch noch anderer stickstoffhaltigen Substanzen, die Concentrirung der Würze und die Anschwängerung derselben mit dem ätherischen Oele und dem Bitterstoff des Hopfens. Es ist für die Güte des Bieres höchst vortheilhaft, wenn das Kochen der Würze möglichst bald, nachdem sie von den Trebern abgezogen worden, ausgeführt wird. Bleibt dieselbe in dem Würzbrunnen oder auch in einem besondern Bottiche vor dem Kochen längere Zeit stehen, so ist ein Sauerwerden derselben kaum zu vermeiden, da

die Temperatur von 40° bis 50° C., welche sie besitzt, dafür eine höchst günstige ist. Am schnellsten wird die Würze verkocht werden können, wenn sich in der Brauerei zwei Pfannen finden, von denen dann die eine zum Kochen der Würze, die andere zum Erhitzen des Wassers für den zweiten Guss benutzt wird. Sobald die Würze in der Pfanne dem Siedepunkt nahe kommt, beginnt die Ausscheidung, das Gerinnen, des Eiweißstoffes. Die nach dem bairischen Meischverfahren erhaltene Würze enthält aber, weil dabei der grösste Theil der Meische zum Sieden erhitzt wurde, bei weitem weniger Eiweißstoff, als die nach dem andern Meischverfahren erhaltene Würze. Bei dieser letztern kommen, sobald die Würze anfängt zu kochen, große Klumpen des Eiweißes an die Oberfläche und man nimmt sie zweckmässig mittelst eines Schaumlöffels ab. Wie lange die Würze gekocht werden muss, ergiebt sich aus dem Zwecke des Kochens. Es muss aus derselben Alles, was durch Kochen abscheidbar ist, abgeschieden werden, sie muss die erforderliche Concentration erlangt und hinreichend mit dem Hopfen gekocht haben. Wie bei Analysen die Niederschläge schnell sich aus einer Flüssigkeit zu Boden senken, wenn die erforderliche Menge des Fällungsmittels zu der Flüssigkeit gegeben wurde, so senken sich auch aus der Würze die darin schwimmenden Stoffe schnell zu Boden, wenn sie hinreichend lange gekocht hat. Man schöpft mit einem Löffel etwas von der Würze aus der Pfanne und sieht zu, ob die Flocken längere Zeit in der Flüssigkeit schweben bleiben, oder ob sie schnell sich absetzen und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Zeigt sich das letztere, so ist die Würze gehörig gekocht, sie ist dann, wie man sagt, gahr gekocht. Die Concentration der Würze wird mittelst eines Aräometers erkannt. Nach den Versuchen von Balling besitzen eine Würze und eine Zuckerauflösung von gleichem specifischen Gewicht einen gleichen Gehalt, jene an trockenem Malzextrakt, diese an Zucker, und man kann daher die Tabelle, welche den Gehalt an Zucker in Zuckerlösungen bei dem verschiedenen specifischen Gewicht angiebt, auch zur Ermittlung des Gehaltes der Bierwürze benutzen. Die folgenden Angaben aus jener Tabelle werden für unsern Zweck hinreichen. Temperatur: 17,5° C.

Specif. Gewicht	Procente an Malzextract	Specif. Gewicht	Procente an Malzextract
1,012	3	1,057	14
1,016	4	1,061	15
1,020	5	1,065	16
1,024	6	1,070	17
1,028	7	1,074	18
1,032	8	1,078	19
1,036	9	1,083	20
1,040	10	1,087	21
1,044	11	1,092	22
1,048	12	1,096	23
1,053	13	1,101	24

Bei Anwendung eines Aräometers, welches specifische Gewichte angiebt, erfährt man den Procentgehalt der Würze an Malzextract mittelst dieser Tabelle. Bei Benutzung des Aräometers von Baumé be-

darf man noch der Seite 471 gegebenen Tabelle. Es dürfte am zweckmäßigsten seyn, sich für unsre Zwecke des Procent-Saccharometers zu bedienen, an welchem man dann direct den Gehalt an Malzextract ablesen kann (Balling). Dass die Würze vor der Prüfung mit dem Aräometer, durch Einstellen in kaltes Wasser auf die Temperatur abgekühlt werden muss, welche auf dem Instrumente bemerkt ist, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Gewöhnliche leichte Biere werden im Allgemeinen aus einer Würze, welche 10 bis 12 Proc. Malzextract enthält, mittelstarke Biere aus einer Würze von 12 bis 15 Proc., starke Biere aus einer Würze von 15 bis 18 Proc. dargestellt (Balling). Man muss hierbei die sehr leichten hier und da gebrauten Biere und die sehr starken englischen Biere ausnehmen, indem jene aus einer noch schwächeren, diese aus einer noch stärkeren Würze gebraut werden. Zu beachten ist noch hinsichtlich der Concentration der Würze, dass dieselbe bei dem spätern Abkühlen der Würze auf den Kühlschiffen in Folge der Verdunstung sich um etwas erhöht. Da diese Verdunstung auf  $\frac{1}{10}$  angeschlagen werden kann, so beträgt die Erhöhung des Gehaltes an Malzextract beim Abkühlen, bei den Würzen zu schwachen, mittelstarken und starken Bieren durchschnittlich etwa 1,  $1\frac{1}{3}$  und  $1\frac{2}{5}$  Proc. Soll daher ein Bier mit einer 12procentigen Würze dargestellt werden, so darf die Würze in der Pfanne nur etwa auf ohngefähr 11 Proc. Extractgehalt verkocht werden.

Die Angaben über die Menge von Malzextract, welchen man aus 100 Theilen Malz erhält, sind verschieden. Balling erhielt aus 100 Darmmalz 60 — 65 Proc. Extract, nach meinen Versuchen hinterließen 100 Darmmalz beim Behandeln mit Wasser 30 Proc. trocknen Rückstand. Der Gewichtsverlust von 70 Proc. besteht in Malzextract und Feuchtigkeit des Malzes. Rechnet man letztere zu 10 Proc., so ergibt sich der Procentgehalt an Malzextract zu 60 Proc. Aus lange gelagertem Malze, welches mehr als 10 Proc. Wasser enthält, wird man nur ohngefähr 55 Proc. Malzextract erhalten können.

Aus diesen Daten lässt sich annähernd die Quantität Würze (auch Bier) berechnen, welche man, je nach dem verschiedenen Procentgehalte derselben, aus 100 Pfd. Malz gewinnen kann. Nennen wir den Procentgehalt der Würze p, so wird die Menge der aus 100 Pfd. Malz zu erhaltenden Würze  $\frac{60 \cdot 100}{p}$  Pfund betragen, wenn man die Ausbeute

an Malzextract zu 60 Proc. annimmt. 100 Pfd. Malz z. B. können hiernach an 12procentiger Würze:  $\frac{60 \cdot 100}{12} = 500$  Pfd. liefern.

Dies stimmt auch im Allgemeinen mit der Erfahrung überein. Zierl in München erhielt bei einem Versuchsbrauen von 2640 Pfund (12 bairischen Scheffeln) Malz  $81\frac{1}{2}$  Eimer Würze von ohngefähr 12 Proc. Rechnet man den Eimer dieser Würze zu 140 Pfd., so sind dies 11310 Pfd. Würze. Die Lautermeische war mit 9,37 Proc. Malzextractgehalt abgelaufen, die Trebern hielten also Würze von dieser Concentration zurück. Nehmen wir an, dass bei dem bairischen Meischverfahren 100 Pfd. Malz 100 Pfd. Würze aufgesogen zurückhalten, so haben wir 2640 Pfd. Würze zu 9,37 Proc., das sind 2473 Pfd. Würze von 12 Proc. Die 2640 Pfd. Malz hätten also hiernach gegeben  $11310 + 2473 = 13783$  Pfd. 12procentiger Würzen; 100 Pfd. Malz daher 522 Pfd.,



was mit der obigen Annahme so gut als möglich übereinstimmt. Man wird keinen bedeutenden Fehler begehen, wenn man von der so berechneten Menge Würze  $\frac{1}{6}$  für das Nachbier und den bei der Gärung unvermeidlichen Verlust in Rechnung bringt, die Menge des aus 100 Pfd. Malz zu erhaltenden Bieres (die Würze zu 12 Proc. Extractgehalt gerechnet) also auf 420 Pfd. veranschlagt. Zierl erhielt bei dem erwähnten Brauen 76 Eimer, also ohngefähr 10600 Pfd. Lagerbier, das giebt auf 100 Pfd. Malz 403 Pfd. Bier. In Baiern ist es gesetzlich vorgeschrieben, dass aus einem Scheffel (220 Pfd.) Malz 6 Eimer Lagerbier von 7 Eimern Schenk Bier zu bereiten sind, was auf 100 Pfd. Malz resp. 380 und 445 Pfd., also durchschnittlich 412 Pfd. Bier giebt.

Ohngefähr eine Stunde vor der Zeit, in welcher die Würze in der Pfanne die erforderliche Concentration erreicht, setzt man denselben den Hopfen zu. Man schüttet denselben auf die mäsig kochende Würze, lässt ihn einige Zeit von dem aufsteigenden Dampfe durchdrungen werden und rührt ihn dann unter. Die Menge des Hopfens beträgt zwischen  $\frac{3}{4}$  und 3 Pfd. auf jede 100 Pfund des angewandten Malzes; für die sogenannten bairischen Biere nimmt man ohngefähr 2 Pfd. Hopfen auf 100 Pfd. Malz. Weil der Hopfen ätherisches Oel enthält, so glaubte man sehr zweckmäsig zu verfahren, wenn man denselben nur mit heißem Wasser oder mit heißer Würze übergösse und den Aufguss der Würze im Gährungsbottiche zusetzte. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass bei dem Kochen des Hopfens mit der Würze der unangenehm bittere Geschmack sehr gemildert wird, wahrscheinlich in Folge der Verflüchtigung eines Antheils des ätherischen Oeles, welches den bitteren Geschmack in hohem Grade besitzt.

Während des Kochens der Würze nimmt der süsse Geschmack derselben theils in Folge der Concentration, theils und besonders in Folge der Bildung von Schleimzucker zu, dessen Süfsigkeit weit grösser als die des Stärkezuckers ist, und zugleich färbt sich die Würze dabei dunkler. Je länger daher das Kochen der Würze fortgesetzt wird, eine desto süssere und dunklere Würze erhält man. Die Würze zu dem höchst süssen, fast schwarzen Braunschweiger Braunbiere lässt man 12 bis 16 Stunden in der Pfanne gleichsam schmoren. Man unterhält das Feuer unter der Pfanne nur eben so stark, dass die Würze an einer Stelle ein wenig aufwallt und lässt die Decke von ausgeschiedenen Substanzen auf derselben. Die Verdampfung ist dabei nur unbedeutend. Eben so wird mit der Würze zur Mumie verfahren. Will man daher nur schwach gefärbte Biere haben, so muss die Würze lebhaft kochen, damit die erforderliche Concentration in möglichst kurzer Zeit erreicht werde. Bei der Würze zu Weissbier beschleunigt man das Klarwerden desshalb auch wohl durch das Hineinwerfen von einigen Kälberfüssen, deren Gallerte die trübenden Stoffe entfernt. Dass die nach dem bairischen Meischverfahren erhaltene Würze viel weniger Zeit bedarf, um gahr zu werden, als die nach dem andern Meischverfahren gewonnene Würze, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Bei jener ist schon während des Meischens der grösste Theil der durch Erhitzen zu entfernenden Substanzen ausgeschieden. Während man daher die nach dem bairischen Meischverfahren erhaltene Würze nur ohngefähr 2 Stunden lang zu kochen braucht, muss man die anderen Würzen 4 bis 6 Stunden lang kochen.

Sobald der Hopfen gehörig ausgezogen ist, die Würze die gehörige

Concentration erreicht hat und vollkommen klar geworden ist, wird das Kochen unterbrochen. Man zapft oder schöpft die Würze aus der Pfanne und lässt sie, um den Hopfen und die darin schwimmende Flocken von Eiweiß zu entfernen, durch einen mit Stroh ausgelegten Bottich oder Korb, den Hopfenkorb, fließen. Sie ist im Wesentlichen eine Auflösung von Stärkezucker und Stärkegummi in Wasser, welche stickstoffhaltige Substanzen, das Aroma des Darrmalzes und das Aroma und den Bitterstoff des Hopfens, enthält.

Findet sich im Brauhause nur eine Pfanne, so wird in derselben, nach Entfernung der ersten Würze, die Würze zum Nachbier gekocht.

**Gährung der Würze** Es ist in den Artikeln *Gährung* und *Ferment* ausführlich erörtert, dass der Stärkezucker in seiner wässrigen Auflösung durch einen im Zersetzungsprocesse begriffenen Körper, welchen man Ferment, Hefe, Bäreme, Gest nennt, ebenfalls zur Zersetzung veranlasst werde. Es findet bei dieser Zersetzung des Zuckers eine Umsetzung seiner Atome Statt, deren Resultat die Entstehung von Alkohol und Kohlensäure ist. Der Alkohol und ein Theil der Kohlensäure bleiben in der Flüssigkeit aufgelöst, der andere, größere Theil der Kohlensäure entweicht in Gasgestalt. Befinden sich neben dem Stärkezucker auch stickstoffhaltige Substanzen in der Flüssigkeit aufgelöst, wie es in der Bierwürze der Fall ist, so werden dieselben bei der Gährung, wahrscheinlich in Folge eines Oxydationsprocesses, in unauflöslichem Zustande, als neugebildetes Ferment abgeschieden. Ist die Temperatur hiebei hoch, so erfolgt gleichzeitig auch die Oxydation eines Theiles des durch die Gährung entstandenen Alkohols, die Bildung von Essigsäure. Die Folge der Bildung von Essigsäure ist aber, dass nicht der ganze Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen bei der Gährung unauflöslich ausgeschieden wird, sondern dass eine mehr oder weniger große Menge davon in der Flüssigkeit zurückbleibt. Indem nun dieser zurückgebliebene Antheil nach und nach in der Flüssigkeit unter günstigen Umständen Sauerstoff anzieht, veranlasst derselbe durch Uebertragung dieses Sauerstoffs auf den Alkohol allmählig die gänzliche Umwandlung desselben in Essigsäure; das Resultat ist endlich Essig (Liebig).

Man unterscheidet bei der Biergährung *Obergährung* und *Untergährung*. Bei der Obergährung erfolgt die Zersetzung des Zuckers rascher, die Menge der Kohlensäure, welche sich in einer gewissen Zeit entwickelt, ist beträchtlicher als bei der Untergährung, die entweichenden Bläschen der Kohlensäure sind deshalb größer, und sie reißen, indem sie sich an das ausgeschiedene Ferment hängen, dies an die Oberfläche der gährenden Würze. Daher eben der Name Obergährung. Bei der Untergährung verläuft der Gährungsprocess langsam, die Bläschen der Kohlensäure sind sehr klein, und nicht im Stande das Ferment an die Oberfläche zu ziehen, dasselbe sinkt deshalb zu Boden. Daher der Name Untergährung. Das bei der Obergährung erhaltene Ferment leitet in einer Würze wieder die Obergährung ein, es wird *Oberhefe* genannt; das bei der Untergährung ausgeschiedene Ferment leitet wieder die Untergährung ein, es heißt *Unterhefe*.

Ehe die gekochte Würze in Gährung gebracht werden kann, muss sie bis zu einer gewissen, nach verschiedenen Umständen, verschiedenen Temperatur abgekühlt werden. Dies Abkühlen geschieht auf sehr flachen gewöhnlich vierseitigen Gefäßen, den Kühlschiffen oder Kühlstöcken, von solcher Größe, dass die ganze Würze nur ohngefähr 2 bis

4 Zoll hoch in denselben zu stehen kommt. Rechnet man die 200 Pfd. Würze zu 3 Kubikfufs, so bedecken dieselben bei einem Stande von 2, 3 oder 4 Zoll in den Kühlschiffen einen Flächenraum von resp. 18, 12 oder 9 Quadratfufs. Die Abkühlung der Würze erfolgt auf den Kühlschiffen vorzüglich durch die Verdampfung eines Antheils Wasser. Kühle sich die Würze auf diese Weise allein von  $90^{\circ}$  C. auf  $10^{\circ}$  C., also um  $80^{\circ}$  C., ab, so müssten von derselben ohngefähr  $\frac{1}{8}$  verdampfen. Da aber auch von der kalten Umgebung Wärme abgeleitet wird, so kann man die Volumenverminderung der Würze auf den Kühlschiffen durchschnittlich etwa auf  $\frac{1}{10}$  anschlagen. Es ist für die Güte des Biers von der grössten Wichtigkeit, dass die Abkühlung der Würze möglichst schnell erfolge, weil dieselbe bei mäfsig hoher Temperatur sehr leicht die nachtheilige Veränderung erleidet, deren oben beim Meischen Erwähnung geschah, welche in einem Faulungsprocess des Klebers besteht, und welche besonders in den aus Luftmalz gezogenen und nicht mit Hopfen gekochten Würzen am schnellsten erfolgt, weil in diesen das conservirende Oel des Darmmalzes und des Hopfens fehlen. Unter sehr ungünstigen Umständen kann sich auf der Würze in den Kühlschiffen Schimmel bilden. Die Abkühlung der Würze wird nach dem vorhin Gesagten durch alles beschleunigt werden, was die Verdampfung befördert. Ein rascher Wechsel der über den Kühlschiffen befindlichen Luft und Trockenheit der Luft begünstigen die Verdampfung, daher stellt man die Kühlschiffe an der Zugluft ausgesetzte Orte, oder bringt man mit Flügeln versehene Kühlmaschinen an, welche fortwährend einen starken Luftstrom über der Würze erzeugen; daher erfolgt die Abkühlung in der Regel am schnellsten im Frühjahr, wenn trockene Ostwinde wehen. Bei günstigen Verhältnissen kühlt sich die Würze auf den Kühlschiffen mehrere Grade unter die Temperatur der Luft ab, was nicht geschehen könnte, wenn ihr die Wärme nur durch Leitung entzogen würde. Die Würze muss, wie schon erwähnt, auf den Kühlschiffen bis zu der Temperatur abgekühlt werden, bei welcher dieselbe mit Hefe versetzt, das heist in Gährung gebracht werden soll. Diese Temperatur ist verschieden nach der Art des Bieres, sie muss für Bier, welches lange Zeit trinkbar bleiben soll, für Lagerbier, niedriger seyn als für Bier, welches schnell vertrunken wird, sie ist bei ein und demselben Biere verschieden nach der Temperatur des Lokales, in welchem die Gährung verlaufen soll (des Gährungskellers): je höher die Temperatur dieses Lokales nämlich ist, desto stärkere Abkühlung der Würze ist erforderlich; sie ist ferner verschieden nach der qualitativen und quantitativen Verschiedenheit der Würze. Würzen, welche Stoffe enthalten, die den Gährungsprocess langsam verlaufen machen, z. B. sehr braune und stark gehopfte Würzen, können bei etwas höherer Temperatur, mit Hefe versetzt werden, und sie ist auch verschieden, je nachdem man Obergährung oder Untergährung einleiten will, nämlich im Allgemeinen etwas höher bei jener als bei dieser. Es mag zuerst die Gährung der Lagerbierwürze besprochen werden.

Das Lokal, in welchem der Gährungsprocess verlaufen soll, muss ein Souterrain, ein Keller seyn, in welchem die Temperatur möglichst wenigen Veränderungen unterworfen ist, und nie höher als  $+11^{\circ}$  C. steigt. Eine Temperatur von  $+7,5$  bis  $+10^{\circ}$  C. ist die für die Gährung der Lagerbierwürze geeignetste; Keller, welche eine höhere Temperatur als  $+11^{\circ}$  C. haben, eignen sich nicht mehr zur Gährung einer Lagerbier-

würze. Die Temperatur, bis zu welcher die Würze abgekühlt wird, beträgt bei zu beabsichtigender Obergährung ohngefähr  $+ 11$  bis  $14^{\circ}$  C., bei der Untergährung aber  $+ 7,5$  bis  $11^{\circ}$  C. Die niederen Temperaturen sind zu wählen, wenn die Temperatur des Gärungskellers die höhere von den oben erwähnten Temperaturen ist. Bei dem Stehen der Würze in den Kühlschiffen scheidet sich ein mehr oder weniger bedeutender gelblicher Bodensatz aus, von welchem die Würze vorsichtig abgelassen wird. Er besteht zum Theil aus einer Verbindung von Gerbestoff (des Hopfens) mit Stärkemehl, welche nur in der heißen Würze auflöslich ist. Ist die Würze mit der erforderlichen Temperatur in den Gärungsbottich gebracht, so wird dieselbe mit dem Ferment (der Oberhefe oder Unterhefe) versetzt; sie wird, wie man sagt, gestellt oder ange stellt. Das Anstellen kann auf zweierlei Weise geschehen. Man rührt entweder das Ferment erst mit einem kleinen Theil der Würze an und setzt dies Gemisch sofort dann der übrigen Würze zu, oder man nimmt, ohngefähr eine Stunde vor der völligen Abkühlung, einige Eimer der Würze von den Kühlschiffen, vermischt dieselben in einem kleinen Fasse, dem Hefen fasse, mit dem ganzen Ferment, worauf sehr bald wegen der höhern Temperatur eine lebhaftere Gährung beginnt, und bringt sie dann zu der vollständig abgekühlten Würze in den Gärungsbottich. Auf diese letzte Weise verfährt man fast allgemein bei Benutzung der Oberhefe. Die Quantität der zuzusetzenden Hefe wird verschieden angegeben; von der Unterhefe rechnet man auf 100 Pfund Malz  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Pfund, von der Oberhefe bedarf man weniger, besonders wenn man, wie eben beschrieben, einen kleinen Theil der Würze vorher damit anstellt;  $\frac{1}{2}$  bis 1 Procent vom Gewichte des Malzes reicht hin.

Die Erscheinungen bei der Obergährung sind die folgenden. Die anfangs klare Würze wird trübe von durch Oxydation ausgeschiedenem Kleber, es bildet sich am Rande des Bottiches ein Reif von weißem Schaum, der immer breiter wird, endlich die ganze Oberfläche der Würze überzieht und oft über einen Fuß hoch steigt. Es entwickeln sich nämlich Bläschen von Kohlensäure, welche die ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen, das neugebildete Ferment, an die Oberfläche reißen und so eine Schaumdecke bilden. Die Temperatur der Würze steigt über die Temperatur der Umgebung und sie wird um so höher steigen, je lebhafter der Zersetzungsprocess vorschreitet, je mehr Zucker in einer bestimmten Zeit in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird. Nach und nach läßt die Entwicklung der Kohlensäure nach, die Temperatur der Würze setzt sich mit der Temperatur der Umgebung wieder ins Gleichgewicht, der Schaum sinkt zusammen, löst sich von dem Rande des Bottichs ab und wird an seiner Oberfläche braun, in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, dessen Zutritt während der lebhaften Gährung durch die Entwicklung der specifisch schweren Kohlensäure gehindert war. Der erste Grad der Gährung, die lebhafteste Gährung ist nun beendet, das Bier ist reif zum Fassen, es kann auf Fässer gefüllt werden. Während des Gährungsprocesses vermindert sich der süße Geschmack der Würze fortwährend, es tritt ein erfrischender geistiger Geschmack an dessen Stelle, und in dem Maasse, als der Zucker zerlegt wird und Alkohol sich bildet, wird das specif. Gewicht der Flüssigkeit geringer, so dass man mit dem Aräometer das Fortschreiten des Gährungsprocesses leicht beobachten kann. Bei der Untergährung sind die Erscheinungen im Wesentlichen dieselben, nur treten sie weniger

kräftig hervor. Die Untergährung ist ein höchst langsam verlaufender Gährungsprocess, es wird also bei demselben in gleicher Zeit weit weniger Zucker zerlegt als bei der Obergährung zerlegt wird. Daher steigt bei der Untergährung die Temperatur der Würze nur wenig über die Temperatur der Umgebung. Die Bläschen der sich entwickelnden Kohlensäure sind bei der Untergährung äusserst klein und deshalb nicht im Stande, die ausgeschiedenen Substanzen an die Oberfläche zu reissen, diese senken sich zu Boden und bilden die Unterhefe; es entsteht nur eine geringe Menge Schaum an der Oberfläche. Man erkennt, dass bei gleicher Beschaffenheit der Würze die Untergährung längere Zeit dauern wird als die Obergährung. Wenn die Obergährung, je nach der Temperatur, bei welcher man anstellt, nach der Temperatur des Gährungskellers, nach der Concentration der Würze und nach andern Umständen, etwa 4 bis 8 Tage dauert, so dauert die Untergährung 8 bis 16 Tage, selbst noch länger.

Liebig hat den wesentlichen Unterschied zwischen Obergährung und Untergährung erläutert. Bei der Obergährung wird durch die Zersetzung (Fäulniss) der Hefe die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bewirkt. Diese Zersetzung ist begleitet von einer Oxydation der stickstoffhaltigen Substanzen, des aufgelösten Klebers der Würze. Wegen der so lebhaft sich entwickelnden Kohlensäure wird der Sauerstoff der Luft fast vollständig von der Würze abgehalten; der Sauerstoff zur Oxydation des Klebers kann also nicht von der Luft genommen werden, sondern er stammt von einem Theile Zucker oder Kleber her, es entstehen sehr verschiedenartige Nebenproducte, so bei der Gährung der Meische, behufs der Branntweingewinnung, die Fuselöle. Liebig giebt an, dass bei der Obergährung, bei welcher sich der aufgelöste Kleber als neues Ferment (Oberhefe) ausscheidet, niemals eine dem Zuckergehalte der Flüssigkeit entsprechende Menge von Alkohol erhalten werde, dass also ein Theil des Zuckers zur Bildung anderer Verbindungen verwandt werden müsse. Die Oxydation des aufgelösten Klebers erfolgt bei der Obergährung aber nicht vollständig, es bleibt ein nicht unbeträchtlicher Antheil desselben in der Flüssigkeit aufgelöst. Dieser Kleber zeigt noch fortwährend das Bestreben zu verwesen, er zieht begierig aus der Luft Sauerstoff an und scheidet sich im unlöslichen Zustande aus, wenn die Temperatur des Biers sehr niedrig gehalten wird. Ist aber die Temperatur höher (etwa über  $+ 10^{\circ} \text{C.}$ ), so nimmt an dem Verwesungsprocess auch der Alkohol Theil, der Kleber trägt den absorbirten Sauerstoff zum Theil an den Alkohol, es entsteht aus diesem Essigsäure, das Bier wird sauer. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass, in Folge der Erhöhung der Temperatur der Würze, bei jeder Obergährung, wenn die Luft nicht vollständig abgehalten wird, eine mehr oder weniger grosse Menge von Essigsäure sich bildet, durch deren Vermittelung Kleber in Auflösung erhalten und so das Fortschreiten der Essigsäurebildung möglich gemacht wird. Während der stürmischen bei hoher Temperatur verlaufenden Obergährung der Branntweimeische ist die Menge der entstandenen Essigsäure äusserst beträchtlich.

Bei der Untergährung erfolgt die Zersetzung des Zuckers in der Würze in Folge des Contactes mit der Unterhefe. Diese ist ein äusserst langsam verwesender oxydirter Kleber, der auch die Zerlegung des Zuckers äusserst langsam bewirkt. Die Temperatur wird bei der Untergährung niedriger gehalten, sie erhöht sich im Verlaufe des

Gährungsprocesses nicht bedeutend, und die Zerlegung oder Fäulniss des Zuckers ist nicht von der Oxydation des aufgelösten Klebers auf Kosten des Sauerstoffs von einem Theile des Zuckers begleitet; es bildet sich bei der Untergährung die dem Zuckergehalte der Würze genau entsprechende Menge von Alkohol. Der in der Würze aufgelöste Kleber wird aber durch Berührung mit der verwesenden Unterhefe selbst zur Verwesung auf Kosten des Sauerstoffs der Luft disponirt. Während der langen Dauer der Untergährung wirkt der Sauerstoff der Luft unausgesetzt auf den aufgelösten Kleber, er macht denselben unlöslich, entfernt ihn also aus der Flüssigkeit. Der Alkohol nimmt an dieser Verwesung (Oxydation) keinen Theil; weil die Oxydation desselben eine höhere Temperatur erfordert. Das Resultat der Untergährung ist also ein Bier, in welchem sich keine Spur von Essigsäure und nur unbedeutende Mengen von Kleber befinden, in welchem also die Bedingungen zur Umwandlung des Alkohols in Essigsäure, das ist zur Umwandlung des Biers in Bieressig, fehlen. Mag man (nach Liebig) ein gut bereitetes untergähriges Bier der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft preisgeben, es wird nicht sauer werden, weil der Mangel an aufgelöstem Kleber die Oxydation des Alkohols unmöglich macht. Durch Obergährung gewonnenes Bier hält sich nicht, wenn nicht zur Darstellung desselben sehr stark gedarrtes Malz genommen wurde, wenn es nicht bedeutenden Zusatz von Hopfen erhielt, wenn es nicht sehr stark gebraut wird. In diesen Fällen hemmen das brenzliche Oel des Darmmalzes, das ätherische Oel des Hopfens (so z. B. bei dem Porter), der beträchtliche Alkohol- und Zuckergehalt (so z. B. bei dem Ale) die Bildung von Essigsäure.

Nachdem das Bier im Gährungsbotteiche den ersten Grad der Gährung, die lebhafteste Gährung durchlaufen hat, wird dasselbe von den Hefen auf Fässer gezogen, die man mit offenen Spundlöchern etwas schräg auf die Lager in den Lagerkeller legt. Es geht in diesen Fässern noch längere Zeit hindurch eine sehr langsame Zersetzung des Zuckers, die sogenannte Nachgährung, vor sich, welche von einer Ausscheidung von Hefe begleitet ist. Um bei obergährigen Bieren die Oberhefe vollkommen abfließen zu machen, füllt man die Fässer entweder mit dem Biere selbst oder mit ausgekochtem Wasser fortwährend nach. Sobald diese Nachgährung aufgehört hat, das Bier ruhig geworden ist, werden die Fässer verspundet und das Bier auf denselben so lange gelassen, bis es versendet oder auf Flaschen gezogen werden soll. Der im Bier dann noch vorhandene Zucker und das am Boden liegende und das noch aufgelöste Ferment unterhalten nun beim Lagern des Biers auf den Lagerfässern eine höchst langsame, kaum bemerkbare, Gährung, während welcher das Bier getrunken werden muss. Das Bier ist nämlich kein vollkommen ausgegohrenes Getränk wie der Wein; es ist ein Getränk, welches durch einen höchst langsam verlaufenden Gährungsprocess fortwährend mit Kohlensäure angeschwängert erhalten wird und welches daher nur während dieses Gährungsprocesses zu trinken ist. Hörte auf den Lagerfässern die langsame Gährung auf, so würde die aufgelöste Kohlensäure durch die Poren des Holzes abdunsten, es würde ein schales Getränk zurückbleiben, das nicht mehr Bier wäre. Das Bier wird daher um so länger trinkbar erhalten, um so länger gelagert werden können, je langsamer diese letzte Periode des Gährungsprocesses verläuft. Alles was verzögernd auf die lebhafteste Gährung wirkt, verzögert auch diese langsame Gährung. Voran ist in

dieser Hinsicht eine niedere Temperatur zu stellen. Wenn man an vielen Orten selbst sehr sorgfältig gebrautes Bier nicht längere Zeit lagern kann, so trägt die zu hohe Temperatur des Lagerkellers fast immer die Schuld. Die Temperatur eines Lagerkellers darf  $+ 10^{\circ}$  C. nicht übersteigen; ist sie noch einige Grade niedriger, so ist es desto besser. Sehr zweckmäßig setzt man deshalb die Lagerkeller mit einem Eiskeller in Verbindung, durch welchen dann die Temperatur leicht während des heißesten Sommers auf 8 bis  $5^{\circ}$  C. erhalten werden kann. Da ätherisches Oel, Brenzöl und Alkohol ebenfalls hemmend auf den Gährungsprocess wirken, so lassen sich, unter gleichen Umständen, stark gehopfte, aus sehr braun gedarrtem Malze bereitete und sehr starke Biere, länger lagern, als schwach gehopfte, helle und schwache Biere. In den Gegenden, wo gute Keller nicht zu finden sind, helfen sich daher die Brauer durch einen starken Zusatz von Hopfen und durch eine grössere Menge Malz, durch welche das Bier betäubender und berauschender und dem ungewohnten Gaumen weniger angenehm wird. In der Regel mit Unrecht schreibt man dann diese Eigenschaften des Biers einer Beimengung fremdartiger Substanzen zu. Das Auspichen der Fässer mit einem Gemenge aus weissem Pech, Kolophonium und schwarzem Pech vermehrt ebenfalls die Haltbarkeit des Biers, weil dadurch, wie der Geschmack lehrt, Brenzöl in dasselbe kommt, und weil dadurch das poröse Holz mit einer Schicht eines nicht, oder doch weniger, porösen Körpers überzogen, also die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Bier vermindert wird. Aber auch in den besten Lagerkellern muss die Gährung des Biers endlich völlig aufhören, nämlich dann, wenn aller Zucker, welcher in demselben enthalten war, zerlegt worden ist. Der geistige und bittere Geschmack wird dann nicht mehr durch den süßen Geschmack des Zuckers gemildert, das Bier schmeckt hart, die Kohlensäure, welche aus dem Biere abdunstet, wird nicht wieder ersetzt, das Bier wird matt und schaal, und kann sich, wenn es obergähriges war, mit der Zeit nun in Bieressig umwandeln. — Sehr häufig wird das Bier nicht vom Fasse weg getrunken, sondern erst einige Zeit auf Flaschen gefüllt gelagert. Bei dem Lagern des Biers auf den Lagerfässern kann sich die Menge der Kohlensäure, welche in demselben nach beendeter lebhafter Gährung aufgelöst geblieben ist, ohngeachtet der fortwährenden Bildung neuer Mengen von Kohlensäure, gar nicht oder doch nur unbedeutend vermehren, weil diese Kohlensäure durch die Poren der Fässer entweicht. Bringt man nun aber das Bier in völlig luftdichte Gefäße, wie es die Flaschen sind, so bleibt die während der langsamen Gährung gebildete Kohlensäure in dem Bier. Sie entweicht dann nach dem Oeffnen der Flaschen und verursacht das stärkere Perlen oder Moussiren des Bieres, das von einigen Trinkern geliebt wird. Wie schnell das Bier auf den Flaschen moussirend wird, hängt von der Temperatur des Lokales ab, in welchem man die Flaschen lagern lässt; je weniger kalt das Lokal ist, desto rascher erlangt es die Eigenschaft stark zu moussiren.

Ueber die Gährung der Würze zu Bieren, welche schnell vertrunken werden sollen, zu den sogenannten Schmalbieren oder Flaschenbieren, braucht dem, was über die Gährung der Würze zu Lagerbieren gesagt worden ist, nur wenig hinzugefügt zu werden. Die Gährung ist hier immer Obergährung, und zwar gewöhnlich eine sehr lebhafte, weil man die Würzen bei einer ziemlich hohen Temperatur ( $12 - 18^{\circ}$  R.) anstellt. Unter gleichen Umständen wird auch hier das Product um so länger

haltbar bleiben, bei je niedriger Temperatur der Gährungsprocess verlief. Das Anstellen geschieht auf die Weise, dass man einige Zeit vor dem vollständigen Abkühlen der Würze auf den Kühlschiffen, einige Eimer derselben in einem kleinen Gefäße mit der ganzen erforderlichen Menge der Hefe anstellt und diesen bald in lebhafte Gährung kommenden Theil der Würze, der vollständig abgekühlten Würze in dem Gährungsbottiche beimengt. Der Bottich für die Gährung dieser Würze hat ebenfalls in einem Keller seinen Platz; aber man benutzt nicht selten, während der günstigen Jahreszeit, einen von den im Brauhause befindlichen Bottichen als Gährungsbottich. Nach 12 bis 16 Stunden ist gewöhnlich der erste Grad der Gährung, die lebhafte Gährung, beendet, und das Bier zum Fassen reif. In diesem Zustande liefert es der Brauer gewöhnlich an die Consumenten ab. Werden die Fässer mit dem jungen Biere in einem kühlen Keller mit offenem Spundloch auf ein Lager gelegt und täglich mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt, so verläuft die Nachgährung auf dieselbe Weise wie die Nachgährung des obergährigen Lagerbiers.

Wenn das Aufstossen des Bieres aufhört, verschließt man die Spundöffnung der Fässer, lässt dieselben einen Tag oder einige Tage in Ruhe, damit die Hefe vollständig sich absetze, das Bier vollkommen sich kläre, und zieht es dann auf Flaschen. Je nach der Beschaffenheit der Keller wird es auf den Flaschen nach ohngefähr 4 bis 12 Tagen stark mousirend und giebt dann ein vollkommen klares, angenehmes und gesundes Getränk ab, welches längere Zeit hindurch trinkbar bleibt. Nicht überall lässt man aber die Nachgährung der leichten Biere auf so vernünftige Weise verlaufen. In einigen Gegenden füllen die Consumenten das aus dem Brauhause nach Beendigung der lebhaften Gährung geholte Bier sogleich auf Flaschen; diese lässt man dann einige Zeit offen stehen, nicht selten auf dem Feuerheerd oder in der Sonne, damit das Bier aufstose. Die Nachgährung verläuft dann sehr schnell, die ausgeschiedene Hefe siefst zum kleinsten Theile aus den Flaschen ab, zum größten Theile bildet sie einen beträchtlichen Bodensatz in denselben. Nach einigen Stunden verkorkt man die Flaschen. Die Hefe unterhält dann eine ziemlich lebhafte Gährung, es scheidet sich noch eine beträchtliche Menge von Ferment aus, und die Menge der gebildeten Kohlensäure wird so groß, dass sie die Flaschen zersprengt, wenn das Bier nicht wenige Tage nachdem es auf Flaschen gezogen ist, getrunken wird.

Es ist zu bedauern, dass man die Sorgfalt, welche man auf die Darstellung von Lagerbieren anwendet, durchaus nicht auf die Bereitung der leichten Flaschenbiere ausdehnt. Man bereite eine 8 bis 9procentige Würze aus schwach gedarrtem Malze und mit wenig Hopfen, stelle diese nach raschem Abkühlen bei einer Temperatur von 15 bis 17° C. mit guter Oberhefe an, lasse die lebhafte Gährung in einem kühlen Lokal verlaufen, leite die Nachgährung auf Fässern, wie es oben beschrieben worden, fülle dann das vollkommen klare Bier auf Flaschen, und man wird nach einigen Tagen ein Getränk erhalten, welches für gewöhnlich gewiss weit heilsamer ist, als die jetzt so häufig vorkommenden schweren Lagerbiere, die den leichten Haustrunk ganz zu verdrängen drohen.

Zur Darstellung haltbarer Biere sind nur die Jahreszeiten, in denen die Temperatur der Luft weder sehr hoch noch sehr niedrig ist, also das Frühjahr und der Herbst, geeignet, indem fast allen bei dem Bier-



brauen vorkommenden Operationen und Processen eine Temperatur der Luft von 8 bis 15° C. am günstigsten ist. Bei großer Wärme lässt sich der Malzprocess schwierig leiten, wird die Meische leicht sehsauer, erfolgt die Abkühlung der Würze nicht rasch genug und wird die Temperatur bei der Gährung leicht zu hoch. Wenn auch der nachtheilige Einfluss einer zu hohen Temperatur der Luft bei dem einen und andern Prozesse durch sehr zweckmäßige Locale gehoben werden kann, so ist dies doch nicht bei allen der Fall, und namentlich nicht bei dem Meischen und Abkühlen. In der wärmeren Jahreszeit muss selbst die Würze für die Schmalbiere während der Nacht auf dem Kühlschiffe gekühlt werden. Große Kälte ist besonders der Darstellung des Malzes hinderlich, man erhält schwierig ein gleichförmig gewachsenes Malz und dasselbe kann nicht lufttrocken gemacht werden. Aus diesem Grunde wird zweckmäßig in den bedeutendern Brauereien die Darstellung des Jahresbedarfs an Malz während der Frühjahrs- und Herbstmonate ausgeführt, und in diesen Monaten braut man auch die besten Lagerbiere. Das Frühjahr ist in unseren Gegenden besonders geeignet zur Erzielung der haltbarsten Biere, weil in demselben die trockenen Ostwinde, welche die Abkühlung der Würze auf den Kühlschiffen ungemein beschleunigen, die herrschenden sind. Daher schätzt man die Märzbiere als ausgezeichnete Lagerbiere.

Die wesentlichen Bestandtheile des Bieres sind, aufser dem als Auflösungsmittel dienenden Wasser: Kohlensäure, Alkohol, Zucker, Gummi, eine geringe Menge stickstoffhaltiger Substanzen, ferner der Bitterstoff und das Aroma des Hopfens und das Aroma des Darmmalzes, wenn das Bier aus Darmmalz bereitet und seine Würze mit Hopfen gekocht wurde. Den Zucker und das Gummi, überhaupt die beim Verdampfen des Bieres zurückbleibenden Stoffe zusammen, umfasst man mit dem Namen Extract oder Malzextract. Das quantitative Verhältniss der Bestandtheile des Bieres ist ungemein verschieden; in den Artikeln Bier, Untersuchung desselben, und Hallymeter sind die Methoden zur Ermittlung desselben angegeben. Sehr alkoholreiche Biere nennt man starke Biere; Biere, welche viel Malzextract enthalten, heißen substanziose Biere. Starke substanziose Biere, wie der englische Porter und das Ale sind, erfordern den grössten Aufwand an Malz; starke, nicht substanziose (trockene) Biere, wie die bairischen Biere, erfordern nicht mehr Malz, als leichte substanziose Biere. In den starken englischen Lagerbieren finden sich 6 bis 10 Proc. Alkohol, in unseren Lagerbieren 3 bis 6 Proc., in den leichten Bieren  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Procent. Sehr substanziose Biere hinterlassen beim Verdampfen 8 bis 15 Proc. Malzextract, trockne Biere 4 bis 8 Proc. Die Menge der Kohlensäure beträgt zwischen 0,1 bis 0,2 Procent.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der chemischen Untersuchung einiger Biersorten.

Namen der Biere.	Gewicht in Procenten an:				Namen des Analytikers.
	Wasser	Malz-extract	Alkohol	Kohlen-säure	
Augustiner Doppelbier in München . . . . .	88,36	8,0	3,6	0,14	Kaiser.
Salvatorbier in München . .	87,62	8,0	4,2	0,18	"
Bock aus dem königl. Hof- brauhause in München . .	88,64	7,2	4,0	0,16	"
Schenkbier aus einer baier- schen Landbrauerei . . .	92,94	4,0	2,9	0,16	"
Bock in Braunschweig nach Münchener Art gebraut .	88,50	6,50	5,00	nicht bestimmt.	Balhorn.
Lagerb. in Braunsch. nach baierscher Art gebraut .	91,10	5,4	3,50		Otto.
Braunschweiger süßes Schmalbier . . . . .	84,70	14,0	1,30		"
Braunschweiger Mumme .	59,2	39,0	1,8		0,1

**Bier, Untersuchung desselben.** Eine Untersuchung des Biers kann entweder die Bestimmung der Menge und Beschaffenheit der wesentlichen oder erlaubten Bestandtheile desselben bezwecken, oder sie kann die Ermittlung fremdartiger unerlaubter Stoffe, welche durch fehlerhafte Bereitung oder absichtliche Zumischung hineingekommen sind, zum Zwecke haben.

Die erste Art der Untersuchung ist durch die Aufmerksamkeit, welche ihr Fuchs, Kaiser, Zenneck und Andere geschenkt haben, auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden. Der chemischen Untersuchung muss die Prüfung durch die Sinne vorangehen, da mehrere Bestandtheile des Biers nur durch diese nachgewiesen und annähernd ihrer Menge nach bestimmt werden können. Das Bier muss vollkommen klar seyn; trübe Beschaffenheit deutet an, dass das Bier entweder nicht gehörig gegohren hat oder dass die Bildung der Essigsäure beginnt. Die mehr oder weniger dunkle Farbe des Biers entscheidet über den Grad der Darrung, welche das Malz erlitten, auch über die Art und die Dauer des Würzekochens (Seite 781). Der Schaum, welcher sich beim Einschenken des Biers zeigt, wird nach der Art des Bieres und je nachdem dasselbe auf Fässern oder auf Flaschen gelagert, immer sehr verschieden stark seyn. Bei Lagerbieren muss er milchicht seyn, nämlich aus sehr kleinen Bläschen bestehen und sich lange halten. Bier, welches wenig Kohlensäure enthält, wird matt oder schaal genannt. Der Geruch des Bieres ist ein sehr gemischter, indem er von dem Hopfenöle, dem Aroma des Darmmalzes, dem Weingeiste und der Kohlensäure herrührt. Ein Zusatz von Kochsalz und gelindes Erwärmen lassen den Geruch des Hopfens stark hervortreten und gestatten, über die Menge und Güte des angewandten Hopfens ein Urtheil zu fällen. Durch den Geschmack lässt sich entscheiden, ob das Bier substanzlös ist; man fühlt nämlich auf der Zunge die Consistenz, den Körper, des Biers, und kann dadurch schon annähernd die Menge des Malzextracts beurtheilen. Der Geschmack belehrt fast noch besser als der Geruch über die Menge und Beschaffenheit des angewandten Hopfens.

Die Bestandtheile des Biers, welche gewöhnlich allein genau quantitativ bestimmt werden, sind: das Malzextract, der Alkohol, das Wasser und die Kohlensäure. Da die Menge der letztern nur 0,1 bis 0,2 Proc. vom Gewichte des Biers beträgt, und da aus dem mehr oder weniger starken Schäumen leicht auf die gröfsere oder geringere Menge geschlossen werden kann, so kann man die Untersuchung in den meisten Fällen auf die quantitative Bestimmung des Malzextracts und des Alkohols beschränken, woraus sich dann auch die Menge des Wassers ergibt. Mit Zuziehung desjenigen, was die Sinne in dem Biere angezeigt haben, erhält man dann ein deutliches Bild von der Beschaffenheit des Biers.

Zur Ermittlung des Gehalts an Malzextract wird eine gewogene Menge des Biers vorsichtig verdampft. Der Rückstand ist das Malzextract. Man erhält indess auf diese Weise den Gehalt fast immer ein wenig zu hoch, da die vollständige Austrocknung des Rückstandes eine ziemlich hohe Temperatur verlangt, welche man wegen leicht erfolgender Zersetzung nicht geben darf.

Zur Bestimmung des Alkohols wird eine gewogene Menge des Biers aus einer Retorte der Destillation unterworfen, das Destillat gewogen und aus dem specif. Gew. der Alkoholgehalt desselben bestimmt. Geben z. B. 5000 Gran Bier 2400 Gran Destillat von 0,983 specif. Gewichte, so enthält dasselbe 4,8 Procent Alkohol. Weingeist von 0,983 specif. Gewichte enthält nämlich 10 Gewichtsprocente Alkohol (Seite 215), und es sind daher in 2400 Gran der Destillation 240 Gran Alkohol enthalten, wonach der Alkoholgehalt des Bieres sich wie angegeben herausstellt ( $5000 : 240 = 100 : 4,8$ ). Man kann auch das Destillat, nachdem es gewogen, mittelst des Alkoholometers von Tralles auf den Alkoholgehalt prüfen und die Volumenprocente in Gewichtsprocente verwandeln. Bei vorsichtigem Operiren erhält man nach dieser Methode Resultate, welche völlig die erforderliche Genauigkeit besitzen.

In dem Artikel Bier ist Seite 779 angegeben worden, dass die Auflösungen von Malzextract und von Zucker bei gleichem specif. Gewichte einen gleichen Gehalt, jene an Malzextract, diese an Zucker besitzen. Wenn man daher eine gewogene Menge Bier bis zur Verjagung der Kohlensäure und des Alkohols erhitzt und den Rückstand mit Wasser wieder genau bis zu dem angewandten Gewichte des Biers verdünnt, so kann aus dem specif. Gewichte dieser Flüssigkeit der Gehalt an Malzextract genau bestimmt werden. War nun auch das specif. Gewicht des Biers vor dem Erhitzen genau ermittelt worden, so kann aus der Differenz der specif. Gewichte auch der Alkoholgehalt des Biers berechnet werden, denn das specif. Gewicht des Biers wird vor dem Erhitzen um denselben Betrag geringer seyn, um welchen das specif. Gewicht eines Branntweins, von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere, geringer als das des Wassers seyn wird. Die Kohlensäure, welche das Bier enthält, hat auf diese Bestimmung des specif. Gewichts nur unbedeutenden Einfluss; man kann dieselbe aber auch durch sehr gelindes Erwärmen und Schütteln wenigstens zum gröfsten Theil entfernen. Einige Beispiele werden das Verfahren deutlich machen.

Das specif. Gewicht eines Bieres wurde gefunden zu: 1,025; nach der Entfernung der Kohlensäure und des Alkohols durch Verkothen, und nach Verdünnung des Rückstandes mit Wasser, bis zum Gewichte des Bieres, zu: 1,032. Einem specif. Gew. von 1,032 entspricht ein Gehalt an Malzextract von 8 Procent, wie die Seite 779 angegebene Tabelle

lehrt. Die Differenz zwischen den specif. Gewichten (1,032 — 1,025) beträgt 0,007; um diesen Betrag wird ein Weingeist von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere leichter seyn als Wasser, er wird also ein specif. Gewicht von 0,993 (1,000 — 0,007) besitzen. Ein specif. Gewicht von 0,993 entspricht aber 4 Gewichtsprocenten oder 5 Volumenprocenten Alkohol, wie es die folgende kleine Tabelle lehrt.

Alkoholprocente	Specif. Gewicht bei 14° R., wenn die Procente sind	
	Gewichtsprocente	Volumprocente
12	0,9806	0,9834
11	0,9817	0,9846
10	0,9830	0,9859
9	0,9844	0,9873
8	0,9860	0,9887
7	0,9878	0,9901
6	0,9897	0,9915
5	0,9914	0,9929
4	0,9931	0,9943
3	0,9948	0,9957
2	0,9965	0,9971
1	0,9982	0,9985

Dass man zur Ermittlung des specif. Gewichtes jedes genaue Aräometer anwenden kann, für welches die den verschiedenen Graden desselben entsprechenden specif. Gewichte bekannt sind, brauchte wohl kaum erwähnt zu werden. Zeigt z. B. ein Bier 4 Grad am Procentsaccharometer (Seite 780) nach dem Verkochen und Verdünnen mit Wasser 5½ Grad, so enthält dasselbe 5½ Procent Malzextract und 2,5 Procent Alkohol. 4 Grade des Saccharometers entsprechen nämlich einem specif. Gewichte von 1,016 (Seite 779) 5½ Grad einem specif. Gewichte von 1,022; die Differenz 0,006 entspricht einem specif. Gewicht von 0,994 zeigt also 3,5 Gewichtsprocente oder 4 Volumprocente Alkohol an. So leicht ausführbar und vortrefflich die eben beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung des Malzextracts und des Alkohols im Biere auf den ersten Blick auch erscheint, so muss derselben doch bei näherer Betrachtung entgegen werden, dass sie wegen der nur unbedeutenden Differenzen im specif. Gewichte, mit welchen sie es zu thun hat, die sehr genaue Bestimmung des specif. Gewichtes durch feine Waagen oder sehr genaue Aräometer und die Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaafsregeln erfordert. Mit Hülfe eines für den Zweck besonders genau angefertigten Aräometers, mit sehr dünner Scalentröhre, dürften noch am besten Zutrauen verdienende Resultate erhalten werden.

Fuchs hat zur Bestimmung des Gehaltes an Malzextract und Alkohols im Biere eine eigenthümliche Methode erdnen, die in dem Artikel Hallymeter beschrieben ist; siehe daher diesen Artikel.

Die Menge der Kohlensäure kann auf die Weise bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge des Bieres erhitzt, und das Kohlensäuregas unter Beobachtung der bekannten Handgriffe und Vorsichtsmaafsregeln in dem pneumatischen Apparate auffängt. Aus dem Volumen des Gases wird das Gewicht berechnet.

Der Kohlensäuregehalt des Bieres ergibt sich auch aus dem Ge-

wichtsverluste, welchen das Bier erleidet, wenn man dasselbe so erwärmt, dass der Alkohol und das Wasser nicht gleichzeitig verflüchtigt worden. Man verschliese hierzu die Digerirflasche, welche das gewogene Bier enthält, mit einem Korke, in welchem eine gebogene mit Chlorcalciumstücken angefüllte Kugelhöhre befestigt ist und erwärme das Bier sehr langsam, bis fast zum Kochen. Das Kohlensäuregas entweicht, der Alkohol und der Wasserdampf werden von dem Chlorcalcium zurückgehalten. Die Gewichts-differenz, welche der ganze Apparat vor dem Versuche und nach demselben zeigt, giebt die Menge der Kohlensäure an.

Selten nur dürfte eine nähere Untersuchung des Malzextractes erforderlich seyn. Die Hauptbestandtheile desselben, Stärkezucker und Stärkegummi, lassen sich durch mäfsig starken Weingeist trennen. Man weicht das Extract mit etwas Wasser zu einem dünnen Syrup auf und setzt zu demselben starken Weingeist hinzu, so lange noch Ausscheidung von Gummi erfolgt. Die klare und braune Zuckerlösung lässt sich leicht von dem zähen Gummi abgiefsen, und letzteres kann durch wiederholte Behandlung auf angegebene Weise fast vollständig von dem Zucker befreit werden. Auch durch Gährung und Bestimmung des Alkohols lässt sich die Menge des Zuckers im Malzextracte bestimmen. In dem Stärkegummi kann durch Jod die Gegenwart oder Abwesenheit von unverändertem Stärkemehl dargethan werden.

Die Untersuchung des Bieres auf unerlaubte Zusätze oder auf fremdartige durch schlechte Bereitung oder durch Verderbniss entstandene Körper giebt, gerade in den Fällen, wo dieselbe von besonderer Wichtigkeit wäre, so wenig sichere Resultate, dass sie nur Muthmassungen gestattet. Fremdartige Bitterstoffe und betäubende Stoffe nämlich, wie sie aus der Quassia, der Aloe, den Kokkelskörnern und andern Substanzen, welche die Brauer zusetzen sollen, in das Bier gelangen, lassen sich durch chemische Agentien mit Bestimmtheit nicht nachweisen, und wir müssen daher durch ihre Wirkung auf die Sinne und den Organismus überhaupt, auf die Gegenwart derselben schliessen, wobei indess dem Brauer leicht Unrecht geschehen kann. Fremde Bitterstoffe und scharfe Stoffe geben sich noch am deutlichsten durch den Geschmack des Malzextractes zu erkennen. Bier, welches betäubende Stoffe enthält, soll, nachdem es durch Erhitzen vom Weingeist befreit worden, wie Döbereiner angiebt, die Pupille eines Katzenauges erweitern, in welches man dasselbe bringt.

Zusatz von Branntwein kann man bei grossem Alkoholgehalte und geringem Gehalte an Malzextract vermuthen; auch giebt sich der Branntwein im Destillate durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen. Essigsäure wird leicht durch den Geschmack und durch die stark saure Reaction des Destillats und des Rückstandes erkannt. Fremdartige aromatische Substanzen, wie sie aus Pomeranzen, aus Kalmus u. s. w. in das Bier gelangen, können ebenfalls nur durch den Geschmack des Biers, des Destillats oder des Rückstandes ermittelt werden. Die Gegenwart von unorganischen Beimengungen, so namentlich von Metallen, wie Kupfer, Blei, Eisen wird auf dem gewöhnlichen analytischen Wege in der Asche des Biers leicht nachgewiesen. Kochsalz setzt man hier und da der Bierwürze beim Kochen zu, und es kann dieser Zusatz, wenn es nicht in zu beträchtlicher Menge gegeben ist, nicht als eine Verfälschung betrachtet werden. Am ausführlichsten hat Z e n n e c k den Ge-

genstand in seiner Anleitung zur Untersuchung der Biere, München 1834, behandelt. 0.

Bildstein s. Agalmatholith.

Bilsen s. Hyoscyamin.

Bimsstein. Jene blasigen, schwammigen Massen, welche wahrscheinlich durch plötzliche Einwirkung von Wasserdampf auf glühend flüssiges trachytisches Gestein in Vulkanen sich erzeugt haben, sind nicht immer von gleicher chemischer Beschaffenheit, im Wesentlichen aber sind es Silikate von Thonerde, welche etwas (bis 6 Proc. nach Berthier) Alkali enthalten. Abich fand selbst 6,21 Procent Natron und 3,98 Procent Kali im Bimsstein von Ischia und dem der Campi phlegraei. R.

Binellisches Wasser s. Aqua Bindli.

Birkenkampher s. Betulin.

Birkensaft. Der im Frühjahr durch Anbohren des Stammes der Birke (*Betula alba*) erhaltene Saft ist farblos, wasserhell, ein wenig süßlich schmeckend und von schwach saurer Reaktion. Sein spec. Gew. ist 0,980. Nach Brandes enthält derselbe: Schleimzucker, färbenden Extractivstoff, Gummi, saures weinsaures Kali, essigsaures Kali, schwefelsauren Kalk und eine unbestimmte stickstoffhaltige Substanz in geringer Menge. Der Schleimzucker ist ursprünglich wahrscheinlich als krySTALLISIRBARER Zucker vorhanden, der durch den Einfluss der Weinsäure und des Abdampfens verwandelt worden ist. Der Gehalt der Birken an Saft ist sehr veränderlich. Geissler rechnet auf eine mittlere Birke 8 Quart. Saft. Derselbe erhielt aus 16 Unzen Saft von 1,04 spec. Gew. 109 Gran eines zähen, süßen Zuckersyrups. — Der Birkensaft wird als Maikur getrunken und zu Bereitung von Birkenwein, Birkenbier benutzt. J. L.

Bisam s. Moschuss.

Bisam, künstlicher, s. Bernsteinöl.

Bismuth s. Wismuth.

Bisuccinamid. — Erwärmt man wasserfreie Bernsteinsäure in trockenem Ammoniakgas, so schmilzt sie unter Erhöhung der Temperatur, man beobachtet eine Abscheidung von Wasser und die Bildung eines blendend weißen, in Rhomben sublimirenden Körpers, welchen d'Arcet, der ihn entdeckte, Succinamid nennt. Die Analyse desselben führt zu der Formel  $C_8H_6O_4 + N_2H_4$ , welche zeigt, dass sich von der als wasserfrei betrachteten Säure 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff, so wie 1 Aeq. Wasserstoff von dem Ammoniak getrennt haben. — Das Bisuccinamid ist in Aether wenig löslich, leichter in Alkohol; es krystallisirt aus diesen Auflösungen in regelmäßigen Krystallen. Durch Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es schwierig Ammoniak.

Löst man diesen Körper in Wasser auf und lässt die Flüssigkeit an der Luft verdampfen, so erhält man daraus schöne, farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle, verschieden in ihrer Zusammensetzung von dem Succinamid durch zwei Atome Wasser, welche mehr darin vorhanden sind,  $C_8H_6O_5 + N_2H_8O$  oder  $C_8H_{14}N_2O_6$ . Die Auflösung die-

ser Verbindung ist ohne Wirkung auf Metallsalze; Bleisalze werden namentlich nicht dadurch gefällt.

Das Bisuccinamid ist von d'Arcet unter dem Namen Succinamid beschrieben worden, es hat nach der Entdeckung des eigentlichen Succinamids den Namen Bisuccinamid erhalten. Die Amide haben im Allgemeinen eine der Säure, deren Namen sie tragen, ähnliche Constitution; eigentliche Amide sind aus organischen Säuren entstanden, in denen ein Atom Sauerstoff hinweggenommen und ersetzt sich findet durch 1 At. Amid; so ist Oxalsäure  $C_2O_2 + O$  und Oxamid  $C_2O_2 + Ad$ . Ein diesen Amiden vollkommen analoger Körper entsteht bei Behandlung des bernsteinsäuren Aethyloxyds mit Ammoniak,  $C_4H_4O_2 + Ad$ , und von diesem unterscheidet sich das von d'Arcet beschriebene dadurch, dass es, doppelt genommen, die Elemente von 1 Atom Amid und 1 At. Wasser weniger enthält. Bis jetzt ist übrigens noch keinem andern Chemiker die Darstellung des d'Arcet'schen Bisuccinamids gelungen. J. L.

Bitter s. Bitterstoff.

Bitter, Welter's, s. Kohlenstickstoffsäure.

Bittererde s. Talkerde.

Bitterkalk (Bitterspath), ein in den Formen des drei- und eingliedrigen Systems krystallisirendes Mineral, dessen Hauptrhomboëder einen Endkantenwinkel von  $106^\circ 15'$  hat. Die derben körnigen Abänderungen, welche in großer Verbreitung als Gebirgsmassen auftreten, heißen Dolomit. Es ist eine Verbindung von kohlensaurer Kalk- und Talkerde, aber in verschiedenen Verhältnissen. Die Mehrzahl enthält jedoch 1 At. eines jeden Carbonats, =  $(CaO + CO_2) + (MgO + CO_2)$ . Dagegen enthalten die Abänderungen von Liebenstein und Bilin 3 At. Kalkcarbonat gegen 2 At. Talkerdecarbonat; die von Hall in Tyrol, von Taberg und der sogenannte Guhrhofian 2 At. Kalkerde gegen 1 At. Talkerde, und der Konit 1 At. Kalkerde gegen 3 At. Talkerde. R.

Bitterkeit. Eigenthümliche Empfindung der Geschmackorgane, die vorzugsweise mit dem hintern Theile der Zunge und im Gaumen wahrgenommen wird und länger andauert, als jeder andere Geschmack. Im Gegensatz zur Süßigkeit erzeugt die Bitterkeit durch die Geschmackorgane eine den Meisten unangenehme Empfindung. Der bittere Geschmack ist entweder ein sogenanntes reines Bitter, oder er ist durch Beimischung von Süßs, Sauer u. a. m. modificirt und dadurch häufig noch unangenehmer, ekelerregend.

Die Bitterkeit einer Substanz weist nicht, wie der saure Geschmack, auf einen bestimmten chemischen Charakter derselben oder eines ihrer Bestandtheile hin, noch steht sie in einem nachweisbaren Zusammenhange mit der Form und den übrigen Eigenschaften eines Körpers. Sie findet sich vorzugsweise in dem Pflanzenreiche und dessen Produkten, und eine Reihe ähnlicher Stoffe aus demselben hat den Namen der Bitterstoffe erhalten. Minder zahlreich ist die Gruppe der vegetabilischen Basen, welche sich durch einen bitteren Geschmack auszeichnen. Auch viele ätherische Oele besitzen einen Geschmack, der bitter, zugleich aber brennend, scharf, aromatisch ist. Das Thierreich liefert einen einzigen bitteren Stoff in der Galle. In der anorganischen Natur sind es allein die Salze der Bittererde, die einen bitteren Geschmack besitzen.

Unter den künstlichen Produkten ist die Bitterkeit einer Anzahl von Stoffen eigenthümlich, die durch die Zersetzung organischer Stoffe mittelst Salpetersäure entstehen, und daher auch wohl künstliche Bitterstoffe genannt werden. S.

**Bitterklee** (Fieberklee; *Herba Trifolii fibrini*). Unter diesem Namen ist das Kraut von *Menyanthes trifoliata* in der Medicin gebräuchlich. Nach der Untersuchung von Trommsdorff enthält der ausgepresste Saft desselben: extraktiven Bitterstoff (Menyanthin); Inulin; eine eigene stickstoffhaltige Materie; braunes Gummi; Eiweiß; Blattgrün; Aepfelsäure; essigsaures Kali. — Der Saft wird in der Heilkunde sowohl für sich, als auch zu Extrakt verdampft angewendet, und letzteres ist, da es keinen Gerbstoff enthält, vorzugsweise geeignet, den Eisensalzen beigesellt zu werden. S.

**Bittermandelöl**, fettes, wird durch kaltes Auspressen der gestossenen bitteren Mandeln erhalten. Es ist gelb, geruchlos, enthält keine Spur flüchtiges Bittermandelöl und scheint mit dem fetten Oel der süßen Mandeln identisch zu seyn. Indessen unterscheidet es sich davon durch eine Reaction mit Salpetersäure, es wird dadurch grün. Wr.

**Bittermandelöl**, flüchtiges oder aetherisches, s. Benzoylwasserstoff.

**Bittermandelölschwefelsäure**, eine von Mitscherlich beobachtete, noch nicht näher untersuchte Säure, die bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoylwasserstoff entsteht, in Wasser löslich ist und mit Baryt ein lösliches Salz bildet. Wr.

**Bittermandelwasser** (*Aqua amygdalarum amararum*), ein als Arzneimittel sehr wichtiges pharmaceutisches Praeparat. Es ist eine Auflösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl in Wasser. Das Wasser, welches bei der Darstellung des flüchtigen Bittermandelöls mit diesem übergeht, ist eine solche Auflösung (s. Benzoylwasserstoff). Aber als pharmaceutisches Praeparat betrachtet, muss es eine bestimmte, vorgeschriebene Menge von Blausäure enthalten, es muss mit Anwendung vorgeschriebener Mengen von bitteren Mandeln und Wasser bereitet seyn. Gewöhnlich pflegt man ihm auch Alkohol zuzusetzen, weil man es dadurch reicher an Oel und besser unverändert erhalten zu können glaubt. Uebrigens sind die Vorschriften der verschiedenen Pharmacopöen hinsichtlich der anzuwendenden Mengen nicht übereinstimmend, das Praeparat wird also in den verschiedenen Ländern mit verschiedenem Gehalt an blausäurehaltigem Oel bereitet und von den Aerzten angewendet.

Die preussische und hannoversche Pharmacopöe geben folgende Vorschrift: Zwei Pfund bittere Mandeln werden gestossen, mit 10 Pfund kaltem Wasser vermischt, 4 Unzen *Spiritus vini rectificatissimus* zugegeben und die Masse 12 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Alsdann werden davon 2 Pfund abdestillirt, welche das Praeparat sind.

Nach der sächsischen Pharmacopöe wird die 3fache Menge Wassers abdestillirt, nach der Pariser die doppelte. Nach der letzteren wird kein Alkohol zugegeben, und das Destillat vom abgeschiedenen Oel durch ein nasses Filtrum getrennt.

Zweckmäsig ist es, die Mandelmasse zuvor durch Pressen möglichst vom fetten Oel zu befreien. Wie bei der Darstellung des flüchtigen



Bittermandelöls hat man sich besonders vor dem Anbrennen der Masse in Acht zu nehmen, daher auch hier wohl die Destillation zweckmäfsig durch Dampf bewirkt werden kann. Vor Allem aber ist für gute Abkühlung zu sorgen, damit nicht, wie es besonders zu Anfang geschehen kann, sich Blausäure verflüchtigt. Der Zusatz von Alkohol scheint ganz zwecklos zu seyn, denn wenn sich auch ohne ihn anfangs Oel abscheidet, so löst es sich doch bei der obigen Wassermenge später vollständig wieder auf. Das Präparat muss wohl verschlossen, kühl und vorm Licht geschützt, aufbewahrt werden.

Das Bittermandelwasser ist eine schwach milchige trübe Flüssigkeit von starkem Geruch und Geschmack nach blausäurehaltigem Bittermandelöl. Oefters ist es anfangs klar und wird erst später trübe; zuweilen setzt es feine wollige Flocken ab, die Benzimid zu seyn scheinen. Das ohne Alkohol bereitete wird nach einiger Zeit klar; indessen findet auch bisweilen das Umgekehrte Statt. Es ist giftig. Vom Kirschchlorbeerwasser lässt es sich leicht dadurch unterscheiden, dass es beim Vermischen mit kautstischem Ammoniak bald stark milchig wird, was mit jenem erst nach längerer Zeit und lange nicht so stark geschieht.

Das nach der preufs. Pharmacopöe bereitete Wasser soll in einer Unze  $1\frac{1}{14}$  Gran wasserfreie Cyanwasserstoffsäure enthalten. Im Durchschnitt enthält das Bittermandelwasser 1,20 Procent Oel oder 0,175 Proc. Blausäure (*Duflös*). Diese Blausäure lässt sich, weil sie eigentlich im flüchtigen Oel aufgelöst enthalten ist, nicht unmittelbar durch salpetersaures Silberoxyd abscheiden. Erst nachdem man dem mit der Silberauflösung vermischten Wasser Ammoniak zugesetzt, und dieses nach einiger Zeit wieder durch einen schwachen Ueberschuss von Salpetersäure neutralisirt hat, lässt sich die Blausäure vollständig als Cyansilber abscheiden. Hierauf gründet sich die beste Methode zur quantitativen Bestimmung des Blausäuregehaltes in diesem Präparat. Die ehemals übliche Methode, das Wasser mit etwas Kali, darauf mit einem Eisenoxyd-Oxydulsalz und endlich mit Salzsäure zu versetzen, wodurch die Blausäure als Berlinerblau gefällt wird, ist ungenau.

Das Bittermandelwasser ist ein unsicheres Präparat wegen des ungleichen Blausäuregehaltes, der, je nach der Sorgfalt bei der Bereitung und nach der Güte der angewandten bitteren Mandeln, die nicht selten mit süßen Mandeln und anderen Kernen verfälscht sind, verschieden ausfällt. Dasselbe, wie man vorgeschlagen hat, auf die Art zu bereiten, dass man eine bestimmte Menge Bittermandelöl in einer bestimmten Menge Wassers auflöst, giebt eben so wenig ein Präparat von constanter Zusammensetzung, da der Blausäuregehalt des Oels ganz verschieden ist. Auch erleidet dieses Wasser leicht Veränderungen bei der Aufbewahrung, namentlich in schlecht schließenden Gefäßen. Daher der von J.L. und Wr. gemachte Vorschlag, statt dieses Präparats eine jedesmal frisch zu bereitende Auflösung von Amygdalin in einer Emulsion von süßen Mandeln anzuwenden (Vgl. d. Art. Amygdalin p. 332). Wr.

#### Bittersalz s. schwefelsaure Talkerde.

**Bitterstoff** (*Bitter*; *Principium amarum*). Der bitter schmeckende, extractartige Bestandtheil vieler Vegetabilien, daher auch häufig bitterer Extractivstoff oder extractiver Bitterstoff genannt.

**Darstellung.** Bittere Pflanzentheile werden mit Wasser erschöpft, oder, wenn sie saftig sind, ausgepresst und die erhaltenen Flüssigkeiten erhitzt und durch Eindampfen concentrirt. Es wird dadurch aus den meisten ein unlöslicher Bodensatz abgetrennt, der aus Eiweiß, Extractabsatz und Kalksalzen besteht, und welchen man entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wird zum Extract verdampft, welches man mit wässrigem Alkohol behandelt, der daraus, mit Hinterlassung von Stärkemehl, Gummi, Kali- und Kalksalzen, den Bitterstoff in reinerem Zustande auszieht. Oder man bereitet aus dem Vegetabil sogleich mit wässrigem Alkohol ein Extract, welches man mit Wasser behandelt, das unter Rücklassung von Harz den Bitterstoff auszieht. In beiden Fällen erhält man den Bitterstoff nach dem Eindampfen als ein dunkelgefärbtes Extract, das meist noch verunreinigt ist mit Zucker, Harz, essigsaurem Kali und anderen Salzen und färbenden Stoffen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol lassen sich denselben das Harz und manche Salze entziehen. Auch gelingt es, mehrere Salze zu entfernen, wenn die alkoholische Lösung des Bitterstoffs mit etwas Schwefelsäure versetzt wird, worauf die gebildeten schwefelsauren Salze, als unlöslich in Alkohol, herausfallen. Die überflüssige Schwefelsäure wird durch kohlen-saures Bleioxyd entfernt. Der Zucker kann bei Zusatz von etwas Hefe durch die Gährung zerstört werden. Die färbenden Stoffe werden größtentheils durch eine Auflösung von Bleizucker niedergeschlagen. Nach Entfernung dieses Niederschlags fällt man die filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag mit ein wenig kaltem Wasser aus, zersetzt ihn, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft. Es scheint jedoch, als ob nach diesem für die Reinigung der meisten Bitterstoffe anwendbaren Verfahren manche fremdartige Stoffe denselben nicht entzogen werden könnten.

**Eigenschaften.** Der Bitterstoff ist eine nicht krystallisirbare, gelbe oder braun gefärbte Substanz, durchscheinend und nach dem vollständigen Austrocknen spröde, von muschlichem Bruch, pulverisirbar. Er ist schwerer als Wasser, geruchlos und von rein bitterem Geschmack; er ist löslich in Wasser und wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen.

Bei der trocknen Destillation liefert der Bitterstoff Gasarten, eine saure, meist ammoniakhaltige Flüssigkeit, brenzliches Oel und Kohle. An der Luft erhitzt, bläht er sich auf und verbrennt mit schwacher Flamme, mit Hinterlassung einer schwammigen Kohle, die in der Regel mehr oder weniger Asche liefert.

Wenn die wässrige Lösung der Bitterstoffe öfter eingedampft wird, so verwandelt sie sich theilweise in unlöslichen Extractabsatz (Apothem). Ein ähnlicher Niederschlag entsteht daraus durch die Einwirkung des Chlors. Salpetersäure zersetzt denselben unter Bildung von Kleesäure und sogenanntem künstlichen Bitterstoff.

Von den Alkalien wird die Auflösung des Bitterstoffs dunkler gefärbt, ohne Fällung. Die Erden, namentlich Thonerde und die meisten Metalloxyde, besonders das basisch essigsaure Bleioxyd, erzeugen damit unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge. Mit Leimauflösung bildet er keine unauflösliche Verbindung. Mehrere Bitterstoffe werden bei längerem Sieden mit Holzkohle oder Thierkohle der Flüssigkeit entzogen, indem sie mit der Kohle eine Art von Verbindung bilden.

Die angeführten Eigenschaften erleiden jedoch häufig einige Modificationen durch geringe Beimengung fremder Stoffe, wie z. B. der Gerbsäure u. a. m.

Eine Anzahl von Bitterstoffen ist genau untersucht worden. Dieselben werden unter dem Namen der sie liefernden Vegetabilien, oder unter dem besonderen Namen beschrieben, welchen sie oft unpassender Weise erhalten haben. Die Pflanzenstoffe, deren bitteren Bestandtheil man näher untersucht hat, sind:

Aloë (*Aloë spicata* etc.), Aloë; Augusturarinde (v. *Bomplandia trifoliata*); Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*), Menyanthin; Bohnenbaum (*Cytisus laburnum*) Cytisin; Calmuswurzel (*Acorus calamus*); Canella alba; Cascarrillrinde (*Croton eluteria*); Cardobenediktenkraut (*Centaurea benedicta*) Centaurin; China bicolor; Coloquinten (*Cucumis Colocynthis*) Colocynthin; Columbowurzel (*Menispermum palmatum*) Columbin; Copalchirinde (*Croton suberosus*?); Enzian (*Gentiana lutea*) Gentianin; Erdrauch (*Fumaria* off.); Hopfen (*Humulus Lupulus*) Lupulin; Isländisch Moos (*Cetraria islandica*) Cetrarin; Lilac (*Syringa vulgaris*); Löwenzahn (*Leontodon taraxacum*); Pomeranzen (*Citrus aurantium*) Aurantiin und Hesperidin; Quassia (*Quassia amara*) Quassiin; Rheinfarrn (*Tanacetum vulgare*); Schlangenzahn (*Aristolochia serpentaria*); Sennesblätter (*Cassia lanceolata* etc.) Cathartin; Tausendgüldenkraut (*Erythraea centaurium*); Wermuth (*Artemisia absinthium*); Wurmsamen (*Artemisia contra* etc.).

Außerdem enthalten noch mehr Vegetabilien bittere Theile, wegen deren sie in der Heilkunde angewendet wurden und noch werden. Die medicinische Wirkung der meisten Bitterstoffe ist die sogenannte bittere oder magenstärkende. Einige derselben, wie der aus Columbowurzel, sollen giftig wirken. Das Cathartin und Cytisin wirken abführend.

S.

Bitterstoffe, künstliche, sind die bitter schmeckenden Zersetzungsprodukte genannt worden, welche die Salpetersäure mit vielen organischen Substanzen, wie Aloë, Indigo, Seide, Extracten etc. erzeugt.

S.

Bittersüßs (*Stipites Dulcamarae*) werden die Stengel von *Solanum Dulcamara* genannt. Nach Pfaff enthalten sie: Picroglycion (Dulcamarin) 21,8 Proc.; ferner, thierisch-vegetabilische Materie; gummigen Extraktivstoff; lösliches Eiweiß mit Blattgrün; bitteres und scharfes Balsamharz; Kleber mit grünem Wachs; Spuren von Benzoësäure; gummigen Extractivstoff nebst einem mit einer Pflanzensäure verbundenen Schwefelkalksalze (?); kleeausen und phosphorsauren Kalk; Pflanzenfaser 62,0 Proc.; und nach Defosses auch Solanin.

Das Picroglycion wird frei von Solanin erhalten, indem man das wässrige Extract des Bittersüßs mit Alkohol erschöpft, denselben abdestillirt, den Rückstand in Wasser auflöst und die Auflösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlägt. Das überschüssige Bleisalz wird durch Schwefelwassertoff entfernt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Man behandelt das Product mit Essigäther, der beim freiwill-

ligen Verdunsten kleine Krystalle hinterlässt, die man zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreit.

Die Krystalle des Picroglycions nehmen die Gestalt von Sternehen an und besitzen einen süßen, zugleich bitteren Geschmack; sie schmelzen sehr leicht und werden bei stärkerer Hitze unter Verkohlung zersetzt; sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Aus den Auflösungen wird das Picroglycion weder von Metallsalzen, noch von Gallustinktur niedergeschlagen.

Das Bittersüfs wird bei Hautkrankheiten angewendet und soll bei längerem Gebrauche wegen seines Soloningehaltes nachtheilige Wirkungen äufsern.

**Bitterwasser.** Eine eigene Klasse der Mineralwässer machen die Bitterwässer aus, deren vorherrschender Bestandtheil schwefelsaure Talkerde ist, welchem Salze sie vorzugsweise ihren bitteren Geschmack verdanken. Im Allgemeinen sind sie nicht häufig, und zeichnen sich auch nicht durch großen Reichthum an Bestandtheilen in quantitativer Hinsicht aus. Zu den am längsten bekannten gehört Epsom in der Grafschaft Surrey in England; in Deutschland sind es vorzugsweise einige Gegenden des Saatzer Kreises in Böhmen, insbesondere Püllna, Sedlitz, Saidschütz und Steinwasser. Einen großen Reichthum an Bitterwässern besitzt das asiatische Russland.

Die Gewinnung der böhmischen Mineralwässer ist eine ganz eigenenthümliche. In der Gegend von Sedlitz und Saidschütz gräbt man Gruben in dem Mergel, aus welchem die oberen Erdschichten bestehen. Diese Gruben füllen sich nach und nach mit Wasser, welches um so reicher an Bestandtheilen ist, je trockener die Jahreszeit und je länger das Wasser in den Gruben stehen bleibt. Struve hat diesen Mergel näher untersucht, und darin 54,56 Kieselsäure, 7,44 Thonerde, 5,9 Eisenoxyd, 25,74 kohlen-sauren Kalk, 0,26 schwefelsauren Kalk, 1,86 Kalkerde, 1,44 Talkerde, 1,54 Kali und 1,24 Natron gefunden. Er betrachtet ihn als ein Gemenge von verwittertem Basalt, Quarzsand und kohlen-saurem und schwefelsaurem Kalk. Ein ähnliches Resultat gab die Untersuchung der Erde von Püllna. Dieser Mergel giebt das Material zur Erzeugung der Bitterwässer ab, wenn meteorisches Wasser ihn durchdringt, und Struve hat gezeigt, dass er durch Extraktion mit Wasser ein dem gewöhnlichen Bitterwasser in qualitativer und quantitativer Hinsicht ganz nahe kommendes Product liefert. Struve nimmt an, dass die schwefelsaure Talkerde durch gegenseitige Zerlegung des Talkerdesilikats und des Gipses entstehe. Die salpetersauren Salze, welche sich in diesen Bitterwässern vorfinden, aber nicht in dem sie erzeugenden Mergel sich nachweisen liefsen, leitet er aus der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen in der Nähe, z. B. in dem großen Serpina-Morast, ab.

Zur Vergleichung dienen hier: I. die Analyse des Wassers von Püllna, ausgeführt von Struve; II. dieselbe von Ficinus; III. Die Analyse des Wassers von Saidschütz, von Struve; und IV. dieselbe von Berzelius.

Der Gehalt dieser Wässer ist in 1000 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefelsaures Natron . . . . .	16,12	1,32	3,05940	0,0940
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,62	10,80	0,63724	0,5334
Schwefelsaure Talkerde . . . . .	12,12	12,63	10,82528	10,9592
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	0,34	0,10	0,19596	1,3122
Salzsaure Talkerde . . . . .	2,56	2,50	0,22742	0,2825
Kohlensaure Kalkerde . . . . .	0,10	0,10	0,88620	—
Kohlensaure Talkerde . . . . .	0,83	0,30	0,14297	0,6492
Basisch-phosphorsaure Kalkerde	0,004	—	0,00208	—
Kieselsäure . . . . .	0,02	—	0,01562	0,0047
	30,714			
Brommagnesium . . . . .		0,08		
Salpetersaure Talkerde . . . . .		0,60	1,33810	3,2778
Quellsatzsaure Talkerde . . . . .		0,60		0,1389
Phosphorsaure Talkerde . . . . .		0,04	Brom, Jod, Fluor,	
Lithion und Eisen-			Ammoniak, Metalloxyde	
oxydul . . . . .		Spuren	—	Spuren
		29,07		23,6553
Schwefelsaurer Strontian . . . . .			0,00599	
Eisen- und Manganoxyd . . . . .			0,00221	
Basisch-phosphorsaure Thonerde . . . . .			0,00156	
			17,3400	

Ficinus fand überdies in 15 Unzen Püllnaer Wasser: 0,49 Kubikzoll Kohlensäure; 0,21 Sauerstoffgas; 0,18 Stickgas.

Die unmittelbaren Resultate von Berzelius's Analyse (IV.) waren: Schwefelsäure 11,7640; Salpetersäure 2,3725; Quellsäure 0,1066; Kieselsäure 0,0047; Chlor 0,2607; Jod 0,0048; Kali 0,1884; Natron 2,6717; Kalkerde 0,5450; Talkerde 5,0961; Eisen- und Manganoxyd 0,0025; Zinnoxid 0,004; Kohlensäure 0,33557. Der Zinngehalt kann von Olivin im zersetzten Basalt herrühren.

Aus beiden Analysen des Saidschützer Wassers ergibt sich eine große Differenz in der Menge der festen Bestandtheile, wie es eine natürliche Folge der Witterung seyn muss.

Struve: »über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen«, und Poggend. Ann. VII. 341. 429. Ficinus im Journ. f. prakt. Chemie X. 193. Berzelius in Poggendorffs Ann. LI. 138. R.

Bitumen, s. Erdharz.

Blätterdurchgang (blättriger Bruch, Spaltungsrichtung) ist diejenige Richtung, nach welcher krystallisirte Körper vorzugsweise und zwar mit ebener Fläche theilbar oder spaltbar sind. Er ist ein wichtiges Kennzeichen für viele derselben und zeigt die verschiedensten Grade der Vollkommenheit. Da er mit den äußeren Begränzungsf lächen der Krystalle in einem nahen Zusammenhange steht und gewissermaßen dieselben im Inneren stetig wiederholt, so ist er auch für die Bestimmung der Form von entschiedener Wichtigkeit. R.

Blättererz, Blättertellur, Tellurblei, ein in dünnen Tafeln oder Blättern, welche Krystallen des viergliedrigen Systems angehören, vorkommendes Mineral, welches ein specifisches Gewicht = 7,0, eine schwärzlich bleigraue Farbe und Metallglanz hat. Vor dem Löthrohre

schmilzt es leicht, und hinterlässt nach längerem Blasen ein reines Goldkorn. Die Analysen von Klaproth und Brandes weichen sehr von der ab, welche Berthier geliefert hat. Aus der ersteren hat Berzelius geschlossen, das Blättererz sey  $PbTe$ , gemengt mit  $PbS$  und  $Au_2Te_3$ .

R.

Blätterkohle oder Schieferkohle, die am allgemeinsten vorkommende Abänderung der Steinkohle.

R.

Blättertellur s. Blättererz.

Blätterzeolith s. Heulandit.

Blasenoxyd s. Cystin.

Blasensteine s. Harnsteine.

Blasensäure s. Cyanwasserstoffsäure.

Blasenstahl (*blistered steel*) s. Cementstahl.

Blasrohr s. Löthrohr.

Blattgelb (Xanthophyll; gelbes Chromül;) Farbestoff der im Herbste gelbgefärbten Blätter.

Das Blattgelb ist von Berzelius dargestellt und beschrieben worden. Es wird erhalten, indem man Blätter von Pflanzen, welche im Herbste eine intensive citronengelbe Farbe annehmen, z. B. von *Pyrus communis*, mehrmals mit Alkohol von 0,833 digerirt, so lange derselbe noch eine beträchtlich gelbe Farbe erhält. Die Auszüge werden bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestillirt, worauf sich beim Erkalten eine körnige Substanz abscheidet. Nach Entfernung derselben wird die Destillation fortgesetzt, bis nur noch das Wasser der natürlichen Feuchtigkeit der Blätter als eine braungelbe Flüssigkeit zurückbleibt, in welcher eine gelbe, weiche, schmierige Substanz schwimmt, die, mit dem körnigen Absatze vereint, das Blattgelb darstellt. Es ist in diesem Zustande verunreinigt mit einer kleinen Menge fetten Oeles und mit einer festen fetten Substanz, wovon es nicht absolut frei erhalten werden konnte. Ein Theil des Oeles kann demselben jedoch durch Digestion mit schwacher Kalilauge entzogen werden, welche nur wenig Blattgelb auflöst, und von dem festen Fette kann es durch Auflösen in kaltem Alkohol befreit werden, der das Fett zurücklässt.

Das Blattgelb selbst erscheint als ein gelbes, schmieriges Fett, welches bei  $42^\circ$  schmilzt und beim Wiedererstarren durchscheinend, dunkelgelb wird. Durch die Destillation wird es zersetzt und liefert ein brännliches Oel und als Rückstand Kohle. Im Wasser ist es unlöslich; wird es damit übergossen und längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt, so wird es vollkommen gebleicht und in ein Fett verwandelt, welches in Alkohol schwerlöslich ist und aus der gesättigten heißen Lösung desselben beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt. Das Blattgelb ist löslich in Alkohol, jedoch nicht in großer Menge. Die Auflösung wird nicht gebleicht; durch Wasser wird sie zu einer blässgelben Milch getrübt, die sich schwierig klärt und ihr Ansehen auch nach dem Verdunsten des Alkohols noch beibehält. Aus der alkoholischen Auflösung scheidet sich das Blattgelb beim freiwilligen Verdunsten als eine körnige, krystallinische Masse ab. In Aether ist es in reichlicher Menge löslich und bleibt nach dessen Verdunsten durchscheinend gelb. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt und zersetzt. Von Aetzkali wird es in geringer Menge aufgelöst; die Auflösung wird durch Luft

und Licht gebleicht und durch Säuren wird das Blattgelb in blassgelben, nicht sauer reagirenden Flocken daraus gefällt. Von kohlensaurem und ätzendem Ammoniak wird es nicht aufgelöst.

Auch in den grünen Blättern ist das Blattgelb, wiewohl in geringer Menge, enthalten, und diese hinterbleibt gewöhnlich, wenn das Blattgrün in Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht aufgelöst wird. Es ist wahrscheinlich, dass die Veränderung der grünen Farbe der Blätter in Gelb auf einer Verwandlung des Blattgrüns in Blattgelb beruht, die in Folge der durch die Kälte veränderten Organisation der Blätter veranlasst wird. Es ist jedoch nicht gelungen, aus dem Blattgelb das Blattgrün wieder herzustellen, während die Verwandlung von Blattgrün in Blattgelb mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden kann, dass eine concentrirte dunkelgrün gefärbte Lösung von Blattgrün in Aether nach 5 Monaten eine gelbe Farbe angenommen hatte und keine Spur von Blattgrün, dagegen aber wahres Blattgelb enthielt. Wenn die frischen Blätter kein Blattgelb enthielten, so würde dieser Versuch entscheidend beweisen, dass das Blattgrün durch den Einfluss des Lichtes in Blattgelb verwandelt wird.

Diese Thatsachen widerlegen die Annahme von Macaire Princep, dass bei der im Herbste stattfindenden Sauerstoffaufnahme durch die Blätter, in demselben eine Säure sich ausbilde, die das Laub zuerst gelb und hierauf roth färbe, und dass diese Säure durch Alkali hinweggenommen werden könne, so dass das Laub seine grüne Farbe wieder erhalte. Ueber die gelbe Farbe der Blumenblätter oder das Anthoxanthin siehe „Gelb der Blumen.“ S.

**Blattgrün** (*Chlorophyll*, *Chromüle*). Grüner Farbstoff der Blätter und anderer Pflanzentheile.

Der grüne Farbstoff der Pflanzen ist von den Zellen derselben eingeschlossen, entweder als Flüssigkeit, oder in Gestalt von Körnern darin abgelagert, welche an GröÙe den Körnern der Stärke nachstehen. Die Farbmehlkörner bestehen aus einer häutigen, dem Ansehen nach farblosen Hülle und aus einem weichen, grünen Inhalt. An den mannigfaltigen Abstufungen des Grüns der Blätter ist nicht immer eine verschiedene Intensität der Farbe ihres Blattgrüns, sondern häufiger die Beschaffenheit und der Ueberzug der Oberhaut schuld. Nur wo diese zart, völlig farblos und dabei der Mittelschichte des Blattes überall gleichmäÙig und fest anliegend ist, lässt sie die Farbe des Blattgrüns unverändert erscheinen. Ist sie dagegen dick und weniger durchsichtig, oder nicht allenthalben dem Parenchym der Mittelschichte fest anliegend, oder ist sie mit dichten Haren oder mit einem Dufte überzogen, so wird das durchschimmernde Grün des Blattgrüns mehr oder weniger gedämpft und erscheint weißlich — graulich — bläulich — grün, ja es wird mitunter gänzlich verdeckt.

Das Blattgrün ist von Berzelius aus den grünen Blättern abgetrennt und beschrieben worden. Er unterscheidet drei Modificationen desselben:

1. Blattgrün aus frischen Blättern.
2. Blattgrün der getrockneten Blätter.
3. Dunkelgrünes Blattgrün.

Das Blattgrün aus den frischen Blättern wird dargestellt, indem man dieselben zerquetscht und in einem kleinen Verdrängungsapparate mit

Aether behandelt. Der schön dunkelgrün gefärbten Auflösung wird der Aether durch Destillation bis auf einen geringen Rückstand desselben entzogen, aus welchem sich ein Absatz scheidet. Man trennt den flüssigen Rückstand von dem daraus Abgesetzten und behandelt dieses auf einem Filter so lange mit wasserfreiem Alkohol, als dieser noch dunkelgrün gefärbt abläuft. Der ungelöste Rückstand ist schwarzgrün und wird mit dem flüssigen Rückstand bei der Aetherdestillation vermischt. Beide enthalten die zweite Modification des Blattgrüns.

Die alkoholische Lösung des Blattgrüns wird zur Trockne verdunstet und das Hinterbleibende mit starker Salzsäure übergossen, wovon es, mit Hinterlassung einer geringen Menge von dunkler Substanz, zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst wird. Diese wird filtrirt und mit Wasser vermischt, so lange ein Niederschlag entsteht, und der dunkelbläulichgrüne Niederschlag erst auf einem Filter mit Wasser gewaschen, wobei er sich zusammenzieht und eine dunklere Farbe annimmt, und dann mit Wasser gekocht. Das Blattgrün, welches während des Kochens eine schwarze Farbe erhält, wird in starke Kalilauge getragen und längere Zeit bei gelinder Temperatur damit digerirt. Das Blattgrün wird mit Hinterlassung einer schwarzen Substanz zu einer schön grasgrünen Flüssigkeit aufgelöst, welche mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt, filtrirt und schwach mit Essigsäure übersättigt wird. Das Blattgrün fällt in durchscheinenden Flocken von grasgrüner Farbe nieder, welche auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden.

Das reine Blattgrün stellt eine dunkelgrüne, erdige Masse dar, welche ein grasgrünes Pulver giebt. An der Luft ist es nicht veränderlich; es erträgt eine Temperatur von 200° ohne zu schmelzen, und ohne dass der größte Theil desselben zersetzt wird. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen und Schmelzen und liefert ein rothes Sublimat, ein ungefärbtes Oel, ein dunkleres Oel und eine poröse, an der Luft leicht und vollständig verbrennliche Kohle.

Das Blattgrün ist unlöslich in kaltem und in siedendem Wasser; es ist löslich in Alkohol, und zwar leichter in feuchtem Zustande, als nachdem es getrocknet wurde. Die alkoholische Lösung des feuchten Blattgrüns besitzt eine grasgrüne, die des getrockneten eine ins Blaue ziehende Farbe, was auf einen Uebergang in eine andere Modification desselben hindeutet. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Blattgrün als dunkelgrünen erdigen Ueberzug. Aus der Lösung in Alkohol wird das Blattgrün durch Wasser gefällt, indem es sich nach einigen Tagen in Gestalt einer durchscheinenden Wolke am Boden abscheidet. Eine sehr geringe Menge von Blattgrün bleibt dabei aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine stark grüne Farbe. Der Aether verhält sich gegen Blattgrün dem Alkohol sehr ähnlich, obgleich er es in geringerer Menge auflöst. Auch er löst das feuchte Blattgrün leichter auf, als das getrocknete. Die Auflösung wird durch Wasser gefällt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Blattgrün bei gewöhnlicher Temperatur mit prächtig grüner Farbe aufgelöst; durch Wasser wird es aus dieser Auflösung wieder gefällt. In der Hitze findet mit Schwefelsäure Zersetzung statt, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Salzsäure von 1,14 spec. Gew. löst das Blattgrün mit tief smaragdgrüner Farbe auf und hinterlässt dasselbe beim Verdampfen in gelinder Wärme unverändert. Es erfordert einen großen Ueberschuss



dieser Säure zu seiner Auflösung und diese wird durch Wasser gefällt, wobei es in feinen, leichten Theilen lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt. Bei der Auflösung in Salzsäure hinterlässt das Blattgrün meist einen geringen Theil einer gelben fettigen Substanz, welche Blattgelb ist und dem Blattgrün hartnäckig anhängt. Wenn man zu der Auflösung des Blattgrüns in Salzsäure Chlor fügt, so wird sie allmählig entfärbt und von einem weissen Körper getrübt. Sie hinterlässt beim Verdampfen ein weisses, in Aether und Alkohol lösliches Fett, welches beim Verdunsten seiner Lösung in Aether undurchscheinend zurückbleibt, bei 70° schmilzt und nach dem Erkalten durchscheinend wird.

Die Salpetersäure löst in der Kälte nur eine sehr geringe Menge von Blattgrün auf, wobei keine sichtbare Gasentwicklung stattfindet. Die Auflösung und der Rückstand erhalten eine brandgelbe Farbe.

Die concentrirte Essigsäure löst in der Kälte nur wenig Blattgrün; in der Siedhitze entsteht eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher das Blattgrün beim Erkalten und durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Das Blattgrün ist löslich in Fetten, fetten Oelen und in Terpentinöl.

Von den kohlen sauren und ätzenden Alkalien, so wie von Ammoniak wird das feuchte und das trockne Blattgrün mit grüner Farbe aufgelöst. Aus den alkalischen Auflösungen wird es durch Essigsäure in großen, beim Durchsehen schön smaragdgrün erscheinenden Flocken gefällt. Die durch Verdunsten bei sehr gelinder Wärme stark concentrirten Auflösungen des Blattgrüns in Alkalien setzen eine Verbindung desselben mit Alkali ab, welcher das Blattgrün durch Alkohol nicht entzogen wird, und die sich in Wasser mit schön grüner Farbe wieder löst. Aus den Ammoniakverbindungen wird es beim Verdunsten unverändert gefällt. Von Kalk- und Barytwasser wird das Blattgrün hellgrün gefällt und der voluminöse Niederschlag färbt sich auf dem Filtrum, beim Anziehen von Kohlensäure, völlig grün. An Aether und Alkohol giebt er kein Blattgrün ab.

Von Alaunlösung wird das Blattgrün mit schön grüner Farbe gefällt und auf mit Alaun gebeizter Wolle wird es bei Digestion in der Siedhitze mit der schönen grünen Farbe der frischen Blätter befestigt. Baumwolle wird unter gleichen Umständen nur grünlich gefärbt.

Eine Lösung des aus Salzsäure niedergeschlagenen noch feuchten Blattgrüns giebt mit neutralem essigsauerm Bleioxyd einen grasgrünen Niederschlag, der durch kohlen saures Alkali nur theilweise zersetzt wird; eine Lösung des aus Aetzkalkflüssigkeit niedergeschlagenen, giebt mit dem Bleisalz einen schwarzbraunen Niederschlag, aus welchem das Blattgrün beim Kochen mit kohlen saurem Alkali ausgezogen wird.

Das Blattgrün kann mit den beschriebenen Eigenschaften sowohl aus frischen als aus getrockneten Blättern auf gleiche Weise dargestellt werden, allein die letzteren liefern davon weniger, da sie mehr Blattgrün der zweiten Modification enthalten. Der Gehalt der Blätter an Blattgrün überhaupt ist nur gering und verhält sich dazu ungefähr, wie die Menge der Farbestoffe zu den damit gefärbten Zeugen.

Die anderen Modificationen des Blattgrüns scheinen aus dem beschriebenen, durch chemische Agentien oder während des Trocknens der Blätter gebildet zu werden.

Die zweite Modification ist in dem flüssigen Rückstand enthalten, der bei Bereitung des ersten, nach dem Abdestilliren des Aethers

bleibt; ferner in dem, bei dem Auswaschen mit Alkohol erhaltenen Rückstand. Der flüssige Rückstand wird zur Trockne verdunstet, mit dem andern vermischt und beide mit Salzsäure behandelt, so lange dieselbe sich grün färbt. Aus der salzsauren Auflösung wird sowohl beim Verdünnen mit Wasser, als auch beim Sättigen durch hineingelegte Marmorstücke ein Niederschlag von schmutzig gelbgrüner Farbe erhalten. Ein ähnliches Product erhielt Berzelius, wenn er trockne Blätter gradezu mit Salzsäure von 1,19 behandelte und die Auflösung mit Marmor fällte, weshalb er diese Modification für das Blattgrün des getrockneten Laubes hält.

Dieses Blattgrün ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, mit blauer, ins Purpurrothe sich ziehenden Farbe, in Aether mit rothblauer, in concentrirter Essigsäure mit tief dunkelblauer und in Schwefelsäure und Salzsäure mit schön grüner Farbe. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Wasser nur unvollständig gefällt. Mit den Alkalien bildet es Lösungen von dem Farbenton des trocknen Laubes und verhält sich im Allgemeinen gegen Basen wie das Vorhergehende. Mit Alaun gebeizte Wolle erhält davon die Farbe der getrockneten Blätter.

Bei der Auflösung dieses Blattgrüns in Salzsäure von 1,14 bleibt ein schwarzgrüner Rückstand, welcher die dritte Modification des Blattgrüns bildet. Dasselbe stellt eine weiche, klebrige, fettartige Masse dar, die unlöslich ist in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit schön grüner Farbe, nach deren Verdunsten es als eine harte, dunkelgrüne Masse zurückbleibt. Dieselbe ist so gut wie unlöslich in Salzsäure, löslich in Schwefelsäure und concentrirter kochender Essigsäure mit braungrüner Farbe, aus welchen Lösungen es durch Wasser unverändert wieder gefällt wird. Zu Alkalien verhält es sich wie das Vorhergehende. Es ist möglich, dass dieses Blattgrün nur in dunkelgefärbten Blättern sich findet, wie die des Elsebeerbaumes (*Crataegus Aria*), welche Berzelius zu seinen Versuchen verwendete.

Die drei Modificationen des Blattgrüns besitzen viel Uebereinstimmendes in ihren Eigenschaften. Eine Elementaranalyse derselben ist nicht gemacht worden; sie würde vielleicht den Zusammenhang aller Modificationen und die Entstehung der beiden letzteren erklären.

Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Blattgrün ist nur unvollkommen untersucht worden, allein es scheint von demselben in Blattgelb verwandelt zu werden. Dies ist jedoch insofern schwierig nachzuweisen, als auch in den grünen Blättern schon Blattgelb enthalten ist. Das Blattgrün zeigt Spuren von Reduction, und darauf folgender Oxydation, wenn Zink in die salzsaure Auflösung desselben gelegt wird, allein es wird durch eine zu weit gegangene reducirende Einwirkung leicht zerstört, wobei eine rothe Substanz gebildet wird, die Aehnlichkeit mit dem rothen Sublimat bei der trocknen Destillation besitzt.

Die meisten Pflanzen erzeugen bei Abschluss des Sonnenlichtes kein Blattgrün, sondern nehmen eine weißliche oder gelbliche Färbung an. Dies ist jedoch dem krankhaften Zustande zuzuschreiben, in welchen des Lichtes gewohnte Pflanzen im Dunkeln versetzt werden, und nicht dem Mangel an Licht, denn viele Kryptogamen wachsen bei fast gänzlichem Abschluss von Luft und Licht und entwickeln fortwährend neue Bildungen von intensivgrüner Farbe. Eben so findet man im Innern vieler Hölzer die schönste grüne Farbe in der Markröhre und unter der Epidermis.

Auch durch die Wirkung des Frostes scheint die Organisation des

Blattes eine Veränderung zu erleiden, welche ihr die Entwicklung von neuem Blattgrün nicht mehr gestattet. Das Blattgrün wird alsdann in Blattgelb verwandelt und ertheilt mit dem bereits vorhandenen Blattgelb den Blättern die gelbe Farbe. In dieser Periode hören dieselben auf, Sauerstoff abzuscheiden, während sie im Gegentheil von diesem aus der Luft aufnehmen. Es ist nicht gelungen, auf künstliche Weise die grüne Farbe des Blattes in die gelbe überzuführen, und eben so wenig, den grünen Farbstoff in einen gelben oder blauen zu zerlegen.

Nach den vorstehenden Thatsachen ist eine große Anzahl von Beobachtungen und Angaben zu modificiren, die über die Natur des Blattgrüns bekannt gemacht worden sind, und wonach dasselbe bald als ein Harz, Fett, bald als ein wachsartiger Körper beschrieben wurde. Die Ursache davon war das in diesen Untersuchungen angewendete Verfahren, wonach das Blattgrün stets mit diesen Stoffen, welche in den Blättern enthalten sind, verunreinigt erhalten wurde, welcher Uebelstand durch die Behandlung mit Salzsäure umgangen wird.

Es erscheint hiernach auch die Ansicht von Clamor Marquard als unrichtig, wonach die verschiedenen Farben der Pflanzenblätter als Modificationen eines und desselben Farbstoffes, welchen er Chromüt nennt, zu betrachten sind, die durch das Hinzutreten von Säure und Alkali entstanden, da das Blattgrün durch die stärksten Säuren und Alkalien nicht verändert wird.

Auch Hope schließt aus Reactionen, die er mit Blumenblättern vorgenommen hat, dass dieselben eine ungefärbte Substanz enthalten, die er Chromogen nennt, und welche durch Säuren roth (Erythrogen), durch Alkalien grün oder gelb (Xanthogen) wird und somit die Färbung der Pflanzentheile bedingt. Diese Stoffe sind jedoch nicht abgeschieden und in Betreff ihrer Eigenschaften näher untersucht worden. (Vergl. *Lieb. Annal.* Bd. 21. p. 257. u. *Bd.* 27. p. 296. u. *Journ. f. prakt. Chemie* X. 269.)

**Blattroth (Erythrophyll; Rothes Chromül).** Rother Farbstoff der im Herbst roth gefärbten Blätter von Kirschen und rothen Johannisbeeren.

Das Blattroth wird nach Berzelius erhalten, indem man die Blätter mit Alkohol auszieht, den Auszug abdestillirt und das dabei sich ausscheidende Harz und Fett von der rothen Flüssigkeit abfiltrirt. Man vermischt dieselbe mit Wasser und setzt so lange neutrales, essigsaures Bleioxyd hinzu, als der entstehende, schön grasgrüne Niederschlag nach einigen Augenblicken eine graubraune Farbe annimmt. Sobald ein Niederschlag erhalten wird, der seine grüne Farbe nicht mehr verändert, filtrirt man und schlägt das Filtrat vollständig durch Bleizucker mit schön grasgrüner Farbe nieder. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet. —

Das Blattroth hat eine dunkle, blutrothe Farbe; es ist löslich in Wasser und Alkohol und seine Auflösung in Wasser verwandelt sich beim Abdampfen unter dem Einflusse der Luft in einen hellen rothbraun gefärbten Absatz. Mit den Basen bildet das Blattroth Verbindungen von rothbrauner Farbe; Bleisalze fallen denselben mit schön grüner Farbe, welche an der Luft nicht verändert wird, wenn das Blattroth rein war von Pflanzensäuren und einem bräunlichen Farbstoffe, der auf Kosten

der Luft aus den Auflösungen des Blattrothes in Alkohol und Wasser gebildet wird. Die Auflösung des Blattroths, zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, giebt einen grünen Niederschlag, während die Flüssigkeit blasser roth wird. Dies beweist, dass die ursprüngliche Farbe des Blattroths eine rothe, nicht aber eine durch freie Säure in Roth verwandelte blaue Farbe besitzt.

Aus den Kirschen und schwarzen Johannisbeeren stellte Berzelius auf eine dem beschriebenen Verfahren ähnliche Weise einen rothen Farbstoff dar, der mit dem Blattroth große Uebereinstimmung besitzt und vermuthlich damit identisch ist. Da die Bäume und Sträucher, welche im Herbste rothe Blätter annehmen, rothe Beeren tragen, wie z. B. *Sorbus aucuparia*, *Prunus Cerasus*, *Ribes grossularia*, *Berberis vulgaris*, die blauen Trauben u. a. m., so ist es wahrscheinlich, dass der roth färbende Stoff in deren sämtlichen Beeren und Blättern ein und dasselbe Blattroth ist. — (*Lieb, Annal. Bd. 21. p. 265.*)

S.

Blau der Beeren s. Blau der Blätter.

Blau der Blätter (Anthokyan; blaues Chromül). Die blaue Farbe der Blumenblätter, der Beeren und des Ueberzuges mancher Wurzeln, wie der blauen Kartoffeln und Rettige, rührt von einem blaugefärbten Zellensaft her, welcher durch die ungefärbte Zellmembran scheint. Man beobachtet dies leicht, wenn man z. B. das schön blau gefärbte, äußere Häutchen des Veilchens mit einem Tropfen Wasser unter das Mikroskop bringt, wo man aus allen verletzten Zellen den blau gefärbten Saft ausfließen und mit dem Wasser sich vermischen sieht, während die Zellmembran farblos zurückbleibt. In vielen Blumen und anderen Pflanzentheilen, wie in den rothen Rüben, erhält der blaue Zellensaft eine violette oder rothe Färbung durch die Gegenwart einer Säure. Daher kommt es, dass manche Blumen, die beim Aufblühen eine rothe Farbe haben, später durch das Zurücktreten der Säure blau erscheinen, wie dies bei den Blumen mehrer Boragineen, wie *Echium*, *Anchusa*, *Pulmonaria* der Fall ist, wo rothe und blaume Blumen gleichzeitig angetroffen werden.

Der blaue Farbstoff wird den Blumenblättern entzogen, wenn dieselben mit Alkohol von 85 Proc. übergossen und, vom Lichte entfernt bei mäßiger Wärme mehre Tage lang damit digerirt werden. Der erhaltene Auszug besitzt entweder die Farbe des behandelten Stoffes oder er ist farblos oder wenig gefärbt. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt jedoch der Farbstoff in Gestalt eines gefärbten Extraktes. Die Farbe desselben ist entweder blau, violett oder roth; er ist löslich in Wasser und wässrigem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die Auflösung in Wasser verliert mit der Zeit, besonders unter Einwirkung des Lichtes, ihre Farbe. Durch Säuren wird der blaue Farbstoff in Roth verändert, und wenn in die durch Salzsäure geröthete Lösung desselben Zink gebracht wird, so verschwindet die Farbe desselben durch Desoxydation und erscheint wieder, wenn nach Entfernung des Zinks die Flüssigkeit einige Zeit lang der Luft ausgesetzt wird. Von Alkalien wird der blaue Farbstoff grün gefärbt und von Bleioxyd wird er als eine grüne Verbindung gefällt.

Clamor Marquart (s. dess. Abh. Die Farben der Blüten, Bonn. 1835.) nennt den blauen Farbstoff der Blumen Anthokyan

und betrachtet ihn als den färbenden Theil der blauen, violetten, rothen, braunen und schwarzen Blumen. Er glaubt aus seinen Beobachtungen schliessen zu können, dass das Anthokyan durch Wasserentziehung aus dem gelben Farbstoff der Blumen (s. Anthoxanthin und Gelb) und auf gleiche Weise aus dem Blattgrün (s. d.) gebildet werde. Daher würde zu erklären seyn, wie die wasserreichen und wenig oder gelb gefärbten jungen Pflanzentheile in dem Maafse, als sie bei voranschreitender Vegetation ärmer werden an Wasser, an Intensität der grünen Farbe gewinnen. Allein die Beobachtungen, welche Berzelius an dem Blattgrün machte, lassen einen solchen Zusammenhang der verschiedenen Farbstoffe der Blumen und Blätter und diese Erklärung ihres Uebergangs in einander als unrichtig erscheinen. Derselbe konnte dem Blattgrün auf keine Weise Wasser entziehen und es dadurch in eine blaue Modification überführen. Auch zeigt das Verhalten des Blattgrüns gegen Säuren, von denen es nicht verändert wird, dass es nicht wohl anzunehmen ist, es enthalte Anthokyan, welches durch beigemischtes Blattgrün eine grüne Farbe erhalten habe.

Berzelius fand ferner, dass die rothe Farbe mancher Beeren, so wie der im Herbste roth gefärbten Blätter nicht vom blauen Farbstoff herrühre, der durch eine Säure roth gefärbt ist, sondern von einem eigenthümlichen rothen Farbstoffe, den er *Blattroth* nennt (s. d.).

Das Verhalten des blauen Farbstoffs der Blumen gegen Säuren und Alkalien macht denselben zur Bereitung von Reagenzpapieren geeignet. Hiezu lässt sich vorzüglich die blaue Tinktur benutzen; welche man mit wässrigem Alkohol aus den Blumen der *Iris pumila* und *Iris germanica* erhält. Das Extract derselben ist zum Färben der Glaubersalzlösung bei Zersetzungsversuchen mit der galvanischen Säule dem zähen und wenig gefärbten Veilchensyrup bei weitem vorzuziehen. S.

Blaubleierz ist eine Varietät des Grünbleierzes. R.

Blaueisenerz (Vivianit), ein Mineral, in zwei- und eingliedrigen, denen des Gypses ähnlichen Krystallen, welche vielleicht ursprünglich immer farblos sind, gewöhnlich aber eine blaue Farbe besitzen. Die Bestandtheile sind Phosphorsäure und Eisenoxydul, jedoch in noch nicht genau ermittelten Verhältnissen. Da das Fossil mit der Kobaltblüthe isomorph ist, so dürfte es nach G. Rose's Vermuthung vielleicht =  $(3\text{FeO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 6\text{H}_2\text{O}$  seyn, welche Formel auch Berzelius aus einer Analyse von Vogel hergeleitet hatte. Davon weichen indess die Analyse von Strömeyer und die der erdigen Abänderung, der Blaucisenerde, ab. R.

Blaueisenstein, s. Krokydolith.

Blausäure, s. Cyanwasserstoffsäure.

Blauspath, s. Lazulith.

Blaustoff (Cyanogen) s. Cyan.

Blei. Pb. Atg. = 1294,428. Ueber die Darstellung des Bleis im Grofsen s. den Artikel Bleiarbeit. Um chemisch reines Blei zu erhalten, bedient man sich reiner Bleisalze und reducirender Mittel. Man erhitzt reines krystallisiertes salpetersaures Bleioxyd so lange, bis sich keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entwickeln, vermischt das rückständige Oxyd mit Kohle oder schwarzem Fluss, bedeckt das Gemenge mit diesen Substanzen, und reducirt es bei einer hinreichend hohen Temperatur. Schwefelsaures

Bleioxyd, welches häufig bei chemischen Arbeiten als Nebenproduct abfällt, lässt sich, nachdem es mit der Hälfte seines Gewichts Pottasche und  $\frac{1}{8}$  Kohlenpulver vermischt ist, gleichfalls reduciren. Nach Winkelblech ist es zur Darstellung von reinem Blei am besten, oxalsaures Bleioxyd in einem hessischen Tiegel schwach zu glühen.

Das reine Blei hat eine bläulichgraue Farbe, einen ziemlich starken Glanz, und die Fähigkeit, unter gewissen Umständen zu krystallisiren. Schon Mongez hat vierseitige Pyramiden als seine Form angegeben, Pajot erhielt gleichfalls Krystalle, und neuerlich beobachtete Braunsdorf, dass man es in oktaëdrischen Krystallen erhält, wenn man es bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher es Talg entzünden kann, es hierauf in einem kalten Löffel möglichst abkühlen lässt, und dann ausgießt, die im Löffel zurückbleibende Bleirinde ist gewöhnlich mit mehr oder weniger kenntlichen Krystallen bedeckt. Auch bei Hüttenprocessen findet es sich nicht selten, und zwar in Form von regulären Oktaëdern krystallisirt.

Es ist, besonders wenn es langsam abgekühlt wurde, sehr weich, so dass es sich leicht mit dem Messer schneiden lässt; es färbt etwas ab und lässt sich zu dünnen Platten ausstrecken, ist aber wenig zähe, da ein Draht von  $\frac{1}{10}$  Zoll Dicke schon durch ein Gewicht von  $29\frac{1}{2}$  Pfd. zerreißt. Lagerhjelm hat die Elasticität des Bleis durch Hervorbringung von Schwingungen untersucht, und gefunden, dass es nur  $\frac{1}{10}$  der Elasticität des Eisens besitzt; er setzt seinen Elasticitätscoefficienten = 118. (K. Vet. Acad. Handl. 1827. Berzelius's Jahresbericht VIII. 76; auch Poggend. Ann. XIII. 409.) Ueber die Cohäsion des Bleis sind gleichfalls Versuche von Baudrimont vorhanden (Ann. Chim. Phys. LX. Journ. f. pr. Chem. VII. 268). Das specifische Gewicht des Bleis ist = 11,358 nach Morveau; 11,352 nach Brisson; 11,3306 nach Kupffer; im reinen Zustande 11,449 nach Berzelius. Nach den Versuchen von Morveau nimmt das specif. Gew. beim Hämmern ab, weil das Metall wegen seiner Weiche dem Drucke ausweicht; hindert man dies Ausweichen, so wird seine Dichtigkeit allerdings vermehrt. (Ann. Chim. LXXI. 189). Nach Galy-Cazalat ist die Zusammendrückbarkeit des Bleis (für den Druck von einer Atmosphäre) = 0,00000018. Coriolis hat ausführliche Versuche über den Widerstand des Bleis beim Zerdrücken und über den Einfluss, welchen eine geringe Oxydation auf seine Härte ausübt, angestellt. (Ann. Chim. Phys. XLIV. 103. Poggend. Ann. XX. 17.)

Die specifische Wärme des Bleis ist nach den Versuchen von Du-Long und Petit = 0,0293, nach den neueren von Regnault = 0,0314; die wärmeleitende Kraft des Bleis ist nach Despretz = 179,6, wenn man die des Goldes = 1000,0 setzt; sie ist 5 mal geringer als die des Kupfers, und um die Hälfte geringer als die des Zinks. (Ann. Chim. Phys. XXXVI. 422. Poggend. Ann. XII. 281.) Harris und Becquerel haben die Leitungsfähigkeit des Bleis für die Elektrizität zu bestimmen gesucht, indem sie es mit anderen Metallen verglichen, und annahmen, dass ein Metalldraht sich um so weniger erhitze, je besser er die Elektrizität leitet; sie wäre danach  $\frac{1}{12}$  von der des Kupfers und, nach dem Erstgenannten, auch des Silbers, nach Becquerel hingegen nur  $\frac{1}{9}$  von der dieses Metalls (Poggend. Ann. XII. 279)

Das Blei ist eins der leichter schmelzbaren Metalle; sein Schmelzpunkt ist nach Newton  $282^{\circ}$  C., nach Morveau  $312^{\circ}$ , nach Biot

262°, nach Dalton und Creighton (Erstarrungsmoment) 322 $\frac{1}{4}$ °, nach Rudberg 325°; nach Kupffer 334°; beim Erstarren bemerkt man keine Erhöhung der Temperatur, wie beim Zinn und Wismuth. Bis zum Weifsglühen erhitzt, geräth es ins Kochen, und verflüchtigt sich. Geschieht das Schmelzen des Bleis bei Luftzutritt, so oxydirt es sich (S. Bleioxyd, Bleisuboxyd).

Was die Einwirkung des (lufthaltigen) Wassers auf das Blei betrifft, so stellte schon Guyton-Morveau Versuche darüber an. Er beobachtete an dem in bleiern Gefäßen aufbewahrten Wasser alkalische Reaction und einen merklichen Gehalt an Blei, fand aber zugleich, dass luftfreies sowohl wie salzhaltiges Wasser kein Blei aufnimmt. Jene Wirkung des lufthaltigen Wassers bestätigte Wetzlar, welcher indessen auch bei Gegenwart von Salzen einen geringen Grad der Auflöslichkeit wahrnahm. Dagegen bemerkte er, dass letztere durch die Gegenwart der Kohlensäure vermehrt wurde. Auch Yorke überzeugte sich, dass Blei in luftfreiem Wasser sich weder oxydirt noch auflöst, dass es aber in lufthaltigem Oxydhydrat bildet, wovon sich etwa  $\frac{1}{12000}$  vom Gewicht des Wassers auflöst. Dabei setzen sich nach ihm sowohl wasserfreies Oxyd als auch eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat im krystallinischen Zustande ab. Bei Gegenwart von Salzen im Wasser fand er Guyton-Morveau's Angaben richtig; in mit Wasserdampf gesättigter Luft bekleidet es sich mit einer Kruste von Carbonat; Kohlensäure, in luftfreiem Wasser aufgelöst, wirkte nicht auf Blei. Die neuesten ausführlichen Versuche über das Verhalten des Bleis zu Luft und Wasser rühren von v. Bunsdorff her. Gleich den übrigen Metallen wird es in trockener Luft gar nicht verändert; in feuchter Luft hingegen erleidet es eine sehr deutliche, wiewohl schwache Oxydation, verliert seinen metallischen Glanz und nimmt eine matte graue Oberfläche an. In einer mit Wasserdampf gesättigten Luft geht diese Oxydation in wenigen Tagen vor sich, das Metall aber läuft zuvor mit Regenbogenfarben an. Gelinde Wärme beschleunigt diese Wirkung. Legt man frisch geschnittene Stücke von metallischem Blei in reines destillirtes Wasser, so bildet sich, nach Bunsdorff, augenblicklich ein Wölkchen von Bleioxydhydrat, welches zu Boden fällt, und dabei in nicht unbedeutender Menge vom Wasser aufgelöst wird. Durch die Gegenwart von selbst sehr kleinen Mengen von Salzen, Alkalien oder Säuren wird dieser Process verhindert, wiewohl von salpetersauren Salzen eine größere Quantität dazu gehört. Dem zufolge wäre das Blei das empfindlichste Reagens, um die Reinheit des Wassers zu untersuchen, insofern unreines Wasser bei einem Zusatz frischgefeilter Bleispähne sich nicht trübt. Bei starkem Schütteln von Blei mit reinem Wasser entsteht dagegen kein Oxydhydrat, sondern graues Suboxyd. Auf ein solches mit Suboxyd bedecktes Blei äußert luft- und kohlensäurehaltiges Wasser keine Wirkung. Hat aber die Kohlensäure bei dem Contact des Bleis mit reinem Wasser Zutritt, so fällt ein Hydrocarbonat zu Boden, in Form von seidenglänzenden Krystallen. Jedenfalls ist aber zur Bildung dieser Verbindung die Gegenwart von Wasser in flüssiger Form nothwendig; in feuchter, kohlensäurehaltiger Luft entsteht nach Bunsdorff nur Suboxyd.

Außer dem Suboxyd, Oxydhydrat und Hydrocarbonat entsteht aber nach diesem Chemiker noch ein viertes Product durch die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei, und dies ist rothes Superoxyd; doch erfordert seine Bildung viel längere Zeit.

Guyton-Morveau: Ann. Chim. LXX. 320. Gilb. Ann. XXXIV. 216. Wetzlar: Schweigg. Journ. LIV. 321. Yorke: Philos. Mag. III. Ser. V. 81.; Poggend. Ann. XXXIII. 110. v. Bonsdorff: Poggend. Ann. XLI. 305.

Nach Regnault bewirkt Blei in der Weifsglühhitze eine Zersetzung der Wasserdämpfe; nach v. Bonsdorff geschieht dies jedoch nicht. (Wahrscheinlich war der Versuch bei einer minder hohen Temperatur angestellt worden.)

Henry fand, dass das Blei in einem Strom von Wasserstoffgas an offener Luft erhitzt, keine Verbindung desselben mit dem Sauerstoff bewirkt, sondern sich oxydirt.

Unter den Säuren ist Salpetersäure im mäßig verdünnten Zustande das beste Auflösungsmittel für Blei. Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, löst es sich unter Wasserstoffgasentwicklung langsam auf, bis die Flüssigkeit mit Chlorblei gesättigt ist. Verdünnte Schwefelsäure greift es nicht an, concentrirte hingegen bildet beim Kochen schwefelsaures Bleioxyd. Ein Zusatz von diesen beiden Säuren zur Salpetersäure beschränkt in hohem Grade ihre auflösende Kraft auf Blei. Andererseits hat das Blei, nach Runge, die Eigenschaft, die Auflösung anderer Metalle, z. B. von Eisen oder Zink, in verdünnter Schwefelsäure zu retardiren, und zwar in um so bedeutenderen Grade, je größer seine Oberfläche im Verhältniss zu der des anderen Metalls ist; in verdünnter Chlorwasserstoffsäure soll es sie dagegen beschleunigen.

Ueber die Wirkung einiger Säuren auf Blei, besonders wenn es mit Zinn zusammenkommt, s. Fischer in Schweigg. J. XX. 51.

Aus seinen Auflösungen wird das Blei nach den Versuchen von Fischer durch Zink und Kadmium schnell und vollkommen reducirt. Eisen wirkt erst nach einiger Zeit auf essigsäures Bleioxyd, aber gar nicht auf das salpetersaure Salz. Zinn reducirt aus jenem eine geringe Menge Blei, auf das letztere übt es anfänglich zwar dieselbe Wirkung aus, später wird jedoch sämmtliches Blei als ein basisches Salz, mit Zinnoxid gemengt, abgeschieden. Siehe ferner Bleibaum.

Das Atomgewicht des Bleis ist von Berzelius mit großer Genauigkeit und zwar aus der Zusammensetzung des Oxyds bestimmt worden. Nach einer Mittelzahl von 4 Versuchen ist es = 1294,498. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Weinsäure und Traubensäure hat Berzelius seine früheren Versuche einer sorgfältigen Revision unterworfen, und dabei für das Atomgewicht des Bleis als Mittel von 6 Versuchen die Zahl 1294,259 erhalten, welche so wenig von der früheren abweicht, dass er eine Aenderung derselben für unnöthig hält.

Analysen von käuflichen Bleisorten lieferte Jordan (J. f. pr. Chem. IX. 84.)

R.

### Bleiamalgam s. Amalgam.

**Bleiarbeit.** Mit diesem Namen belegt man eine Reihe hüttenmännischer Operationen, welche die Darstellung des Bleis aus seinen Erzen zum Gegenstand haben. Die Gewinnung von Silber, so wie in manchen Fällen auch die von Kupfer, geht dem Bleiausbringen zur Seite, ja das letztere ist in solchen Fällen stets mehr oder weniger nur Nebenzweck. Es werden daher vorzugsweise silberhaltige Bleierze, und unter ihnen ganz besonders der Bleiglanz, Gegenstand dieser Arbeit seyn. Zu dem Ende unterwirft man dieselben einer vorläufigen Röstung, nicht



nur, um ihren mechanischen Zusammenhang zu vermindern, sondern auch, um Antimon, Arsenik und einen Theil Schwefel zu verflüchtigen, oder die Metalle, zum Theil wenigstens, statt jener Stoffe mit Sauerstoff zu verbinden, zu oxydiren. Das Rösten geschieht in eigenen Röstöfen, welche mit Holz oder Steinkohlen gefeuert werden. Die gerösteten Erze werden alsdann gattirt und, mit einem Zuschlag versehen, der Schmelzarbeit unterworfen. Als Zuschlag benutzt man granulirtes Eisen, Kalkstein, besonders wenn die Gangart vorzugsweise aus Quarz besteht, wodurch eine leichtflüssigere Beschickung hervorgebracht wird; ferner Garschlacke vom Eisenfrischschmelzen. Die geröstete Masse enthält neben unzersetztem Schwefelblei schwefelsaures und reines Bleioxyd. Bei der nachfolgenden Verschmelzung zersetzt sich das schwefelsaure Bleioxyd in der Glühhitze bei Gegenwart von Kohle; es entweicht schweflige Säure, und das Bleioxyd wird durch die Kohle zu Metall reducirt. Gleichzeitig wirkt aber ein Theil des Bleioxyds auch auf das noch unzersetzte Schwefelblei ein; es entstehen schweflige Säure und metallisches Blei, und außerdem noch ein Bleisubsulfuret (s. Berthier in d. Ann. Chim. Phys. XXXIX. 244. Poggend. Ann. XV. 201). Die Wirkung des kohlensauren Kalkes auf den noch unzersetzten Antheil vom Bleiglanz besteht in der Bildung von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, neben metallischem Blei. Durch die Anwesenheit der Kohle muss indessen ein Theil des schwefelsauren Kalks gleichfalls zu Schwefelcalcium reducirt werden. Da reiner Bleiglanz durch metallisches Eisen unter Bildung von Schwefeleisen vollkommen zersetzt wird, so begreift man den Nutzen, welchen ein Zusatz dieses Metalls zu der Bleierzbeschickung haben muss.

Die Verschmelzung der Bleierze geschieht entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen. Der letzteren bedient man sich insbesondere zum Verschmelzen reiner, von der Gangart möglichst befreiter Bleierze (Bleiglanz, Weisbleierz), wiewohl man auch in diesem Fall in vielen Gegenden Schachtöfen anwendet.

Die Theorie des Bleischmelzprocesses in Flammöfen folgt aus dem Verhalten des Bleiglanzes in der Glühhitze bei Gegenwart von Sauerstoff. Es bilden sich Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd, und indem diese beiden Verbindungen auf einander, und der unzersetzte Bleiglanz auf die erstere wirkt, entstehen metallisches Blei und Bleisubsulfuret, welches letztere sich wieder in Schwefelblei (PbS) und Blei zerlegt. In vielen Fällen wird die Schmelz- und Röstarbeit in einem und demselben Ofen vorgenommen, was natürlich aber nur bei sehr reinen Erzen möglich ist. Da indessen Beimengungen nie ganz fehlen, so bilden sich stets Rückstände, welche in einem Schachtöfen verschmolzen werden müssen. Die Flammöfen haben entweder einen gegen den Horizont geneigten Herd, auf welchem das regulinische Blei sogleich abfließt, oder eine gegen die Mitte hin vertiefte Herdhohle, auf welcher das Metall sich sammelt, und von wo es nach Beendigung des Processes durch eine Stichöffnung abgelassen wird. Der ersteren bedient man sich in Kärnthen, Graubünden, am Rhein und in Spanien, und bei dem Schmelzen selbst unterscheidet man die Röst- und Schmelzperiode, in welcher die Bildung des reinen und schwefelsauren Bleioxyds erfolgt, und eine zweite Periode, das sogenannte Pressen, welche durch Anwendung einer höheren Temperatur die Bildung des regulinischen Bleis herbeiführt. Die zweite Art der Oefen ist besonders in England, aber auch in Frankreich und

Savoyen im Gebrauch. An einigen Orten, z. B. zu Poullaouen in der Bretagne, setzt man den Erzen regulinisches Eisen hinzu, aus Gründen, welche schon oben erörtert wurden; dieser Bleischmelzprocess heist die Niederschlagsarbeit.

Was die Verschmelzung der Bleierze in Schachtöfen betrifft, so geschieht sie bei Anwendung von Holzkohlen oder Coaks. Durch Kohle wird schon der ungeröstete Bleiglanz theilweise zerlegt, indem sich Blei und Bleisub sulfuret bilden. Da aber die durch das Gebläse eingeführte Luft gleichfalls, und zwar oxydirend wirkt, so kann sich in niedrigen Schachtöfen der Vorgang im Flammenofen wiederholen.

Wegen dieses Verhaltens werden die zu behandelnden Bleierze zuvor stets geröstet, und nur weil bei diesem Rösten ein Theil des Schwefelbleis der Oxydation entgeht, erhält man beim Verschmelzen den Bleistein, welcher im wesentlichen aus Bleisub sulfuret zusammengesetzt ist. Ein Zuschlag von Kalk oder anderen Erden befördert zwar die Ausscheidung des Bleis, bewirkt aber zugleich, dass sich ein Theil Blei als Oxyd mit dem gebildeten Schwefelmetall verbindet, wogegen Eisenfrischschlacke oder leichtflüssige Eisenerze, gemengt mit Quarz, die Reduction dieses Bleioxyds herbeiführen. Jedenfalls ist aber ein Uebermaß an Kieselsäure in der Beschickung zu vermeiden, weil sie zur Bildung von Bleioxydsilikat Anlass giebt. Auch in Schachtöfen wird hie und da, wo es der Preis der Materialien zulässt, die Niederschlagsarbeit mit Anwendung von metallischem Eisen unternommen.

Die Hauptproducte dieser Verschmelzung der Bleierze in Schachtöfen sind nun allemal: 1) Blei, welches, wenn es silberhaltig ist, und deshalb zur Treibarbeit kommt, Werkblei heist, und 2) (Blei-)Stein. Beide trennen sich im Stichberd, indem der Stein specifisch leichter als das Blei ist, und früher als dieses erstarrt. Da er aber immer mehr oder weniger Bleisub sulfuret enthält, so wird er mehrmals von neuem geröstet und verschmolzen, und liefert dann jedesmal wieder beide Producte. Sein Hauptbestandtheil ist Schwefeleisen. Ueber seine chemische Natur hat insbesondere Bredberg Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass Bleistein, aus schwefelkieshaltigem Bleiglanz erhalten, der nach der Röstung mit geröstetem Schwefelkies oder Rohsteinen verschmolzen war, die eine Hälfte des Schwefels als  $FeS$ , die andere aber als  $(Fe_{27}Cu_2, Zn_2, Pb_2)S$  enthält. Die Menge des Schwefels beträgt etwa  $\frac{1}{4}$ , und ist ziemlich constant, während die Quantitäten der Metalle sehr zu variiren pflegen. Ein solcher Bleistein ist stark magnetisch, und entwickelt bei der Auflösung in verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas.

Außer Blei und Stein erhält man beim Verschmelzen in Schachtöfen noch Abgänge, welche theils aus Schlacken, theils aus unvollständig verschlackten Massen bestehen. Jene bestehen aus Silikaten von Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul, enthalten aber auch nicht selten Bleioxydsilikat, weshalb sie zuweilen durch ein Schlackenschmelzen zu Gute gemacht werden, wobei man durch Zusatz von Erden und Eisenoxyd das Bleioxyd abzuschneiden sucht.

Enthalten die Bleierze Kupfer, so geht dies in den Bleistein über und nimmt Silber mit sich, so dass es dann häufig mehr auf die Abscheidung dieser beiden Metalle als auf die des Bleis ankommt. Sind die Erze zugleich antimon- oder arsenikhaltig, so tritt zu den Producten des Schmelzprocesses noch ein neues, die Speise, hinzu, eine Verbindung

von Antimon oder Arsenik mit Kupfer und Eisen (Wismuth), welche sich im Stüchherde zwischen dem Werkblei und dem Stein ansammelt, und, wenn sie silberhaltig ist, einer gleichen Bearbeitung wie der Stein unterworfen wird.

Ueber die Treiarbeit s. den Artikel Abtreiben. Ausführlicher über die Bleiarbeit handeln: Lampadius, Handbuch der allgemeinen Hüttenkunde, und dessen Grundriss einer allgemeinen Hüttenkunde. 1827. S. 217; ferner: Die neueren Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde. 1839. S. 116. Winkler: Beschreibung der Freiburger Schmelzprocesse. 1837. S. 75. Karsten: System der Metallurgie, Bd. V. 1832. S. 85.

R.

Bleiasche nennt man das gelbgraue Pulver, welches man beim Schmelzen des Bleis an offener Luft und unter fortwährender Erneuerung der Oberfläche erhält, und welches ein Gemenge von Blei, Bleisuboxyd und Bleioxyd ist.

R.

Bleibaum ist die Präcipitation von metallischem Blei aus seinen Auflösungen, durch ein anderes Metall, wie z. B. Zink, hervorgebracht.

R.

Blei, Bestimmung desselben. Enthält eine Auflösung nur Bleioxyd, oder außerdem ein Alkali, so neutralisirt man sie durch Ammoniak, und fällt sie mittelst oxalsauren oder kohlsauren Ammoniaks. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in einem kleinen Porcellantiegel schwach geglüht, wobei er sich in Bleioxyd verwandelt, doch muss man Sorge tragen, dass die Kohle des Filters keine Reduction von Blei bewirkt. Eine reine Bleiauflösung in einer flüchtigen Säure dampft man mit Schwefelsäure ein, verjagt den Ueberschuss derselben, und bestimmt das Gewicht des schwach geglühten schwefelsauren Bleioxyds. Auch Bleisalze in fester Form, welche eine flüchtige oder eine in der Hitze zerstörbare Säure enthalten, werden mit Schwefelsäure übergossen und wie vorher behandelt. 100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 73,563 Bleioxyd oder 68,287 Blei.

Auch von anderen Metallen wird das Blei häufig durch Fällung mittelst Schwefelsäure getrennt, eine Methode, welche wegen einer geringen Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Säuren und selbst in manchen Salzen kein ganz genaues Resultat liefert. Von sonstigen Bestimmungsweisen des Bleis verdient seine Fällung durch Schwefelwasserstoffgas angeführt zu werden, wodurch es von allen Metallen geschieden wird, welche aus sauren Flüssigkeiten durch dieses Gas nicht niederschlagen werden, so wie von den Erden und Alkalien. Das Schwefelblei wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und so lange in gelinder Wärme getrocknet, bis sein Gewicht constant ist. 100 Theile desselben entsprechen 86,55 Blei oder 93,236 Bleioxyd. Enthält es indessen Schwefel beigemengt, so oxydirt man es mittelst rauchender Salpetersäure oder Königswasser zu schwefelsaurem Bleioxyd, wobei man noch ein wenig Schwefelsäure hinzufügt. Endlich kann man das Blei auch in gewissen Fällen als Chlorblei bestimmen, wenn man es nämlich von solchen Metallen zu trennen hat, deren Chloride in starkem Alkohol auflöslich sind (z. B. Kupfer, Quecksilber, Zink). 100 Theile des scharf getrockneten Chlorbleis enthalten 74,519 Blei und entsprechen 80,275 Bleioxyd.

R.

Bleibblumen nannte man in früherer Zeit das Bleioxyd, wenn

es durch Verbrennen des Bleis an der Luft gebildet wurde. In der Weisglühhitze verbrennt das Blei mit weißem Lichte. R.

**Bleibromür.** a) Neutrales Bromblei.  $PbBr_2$ . Zusammensetzung: Blei 56,96, Brom 43,04. Man erhält es theils durch Fällung eines Bleisalzes mittels eines Bromürs oder reiner Bromwasserstoffsäure, theils durch Digestion der letzteren mit Bleioxyd, theils endlich, nach Löwig, durch Digestion von Bleioxyd oder Mennige mit Brom, wobei sich Bromblei und Bleisuperoxyd erzeugen, welche man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt.

Es bildet glänzendweiße Nadeln oder ein krystallinisches Pulver, schmilzt nach Balard beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit, welche schwache weiße Dämpfe ausstößt, die beim Erkalten sich zu einer schön gelbgefärbten Substanz verdichten. Nach Löwig findet dies jedoch nur dann Statt, wenn das Bromblei bei sehr hoher Temperatur und bei Zutritt der Luft geschmolzen wird; hält man dabei die Luft ab, so geseht es beim Erkalten zu einer durchscheinenden weißen hornähnlichen Masse, welche durchaus dem geschmolzenen Chlorblei gleicht. In starker Glühhitze verflüchtigt es sich in offenen Gefäßen theilweise, während der Rückstand durch einen Gehalt von Bleioxyd eine gelbe Farbe annimmt. Seine Löslichkeit in Wasser scheint der des Chlorblei's nahe zu kommen; durch einen Zusatz von Salpeter-, Essig- oder Chlorwasserstoffsäure soll dieselbe vermehrt werden. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es zersetzt; von der ersteren indess im geschmolzenen Zustande nicht mehr, wohl aber von siedender Schwefelsäure.

b) Basisches Bromblei, Blei-Oxydbromür, von Balard entdeckt, wird theils durch anhaltendes Glühen des neutralen Salzes beim Zutritt der Luft, theils durch Erhitzen des kohlensauren Bleioxyds-Bromblei's, theils, wie Brandes angegeben hat, durch Digestion von neutralem Bromblei mit einer Auflösung von essigsäurem Bleioxyd erhalten. In letzterem Fall erhält man es als ein gelblich weißes Pulver, welches beim Erhitzen sich stärker gelb färbt, beim Erkalten aber seine frühere Farbe wieder annimmt; noch stärker erhitzt, wird es braunroth, schmilzt, und entwickelt starke weiße Dämpfe; in diesem Zustande erstarrt es beim Abkühlen zu einer perlmutterglänzenden durchscheinenden gelblichweißen Masse.

c) Doppelsalze von Bromblei. 1. Kalium-Bleibromür.  $KBr_2 + PbBr_2$ . Von Löwig entdeckt und beschrieben. Zu einer möglichst concentrirten Auflösung von Bromblei in Wasser setzt man ungefähr eine gleiche Menge einer gleichfalls concentrirten Lösung von salpetersäurem Bleioxyd, und filtrirt. Durch gelindes Abdampfen erhält man kleine octaëdrische Krystalle des Doppelsalzes, welche schwer in Wasser löslich sind, und durch eine größere Menge desselben in Bromblei, welches sich abscheidet, und in Bromkalium zerfallen. In höherer Temperatur verlieren sie etwas Wasser.

2. Natrium-Bleibromür lässt sich wie das Kalisalz darstellen, bildet prismatische Krystalle und wird durch Wasser gleichfalls zersetzt.

Die Verbindungen des Bromblei's mit kohlensaurem, phosphorsaurem und phosphorigsaurem Bleioxyd s. bei diesen letzteren. R.

**Bleichlorür.**  $PbCl_2$ . Zusammensetzung: Blei 74,52, Chlor 25,48. Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen metallisches Blei langsam auf, bis sie mit dem Chlorür gesättigt ist. Die gewöhnlichen

Bereitungsmethoden des letzteren sind indess folgende: Man übergießt Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, und kocht die Masse mit Wasser aus, oder man fällt die concentrirte Auflösung eines Bleisalzes durch jene Säure oder durch ein auflösliches Chlormetall.

Es krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich, nach *Bischof*, bei  $12^{\circ},5$  in 135 Theilen, dagegen bei Kochhitze in etwa 30 Th. Wasser auf. In mit Chlorwasserstoffsäure oder anderen Säuren vermischtem Wasser ist es viel weniger löslich; auch durch Chlorcalcium kann es aus seiner wässerigen Auflösung gefällt werden. In Alkohol von 94 Procent ist es völlig unlöslich; aber von schwächerem Alkohol wird es in geringer Menge aufgenommen.

Das Chlorblei schmilzt noch vor dem Glühen, und erstarrt zu einer gelblich weißen durchscheinenden Masse (Hornblei). Es ist, nach *J. Davy*, beim Ausschluss der Luft und bei Rothglühhitze nicht flüchtig, beim Zutritt derselben raucht es aber, und hinterlässt einen gelben oxydhaltigen Rückstand. Mit einer gleichen Menge Schwefel zusammenschmolzen, bildet es eine schwarzbraune Masse, welche sich beim Erkalten in zwei Schichten trennt, deren untere aus Schwefelblei besteht. (*A. Vogel*.)

Das Chlorblei bildet mehrere basische Salze:

1) Einfach basisches Chlorblei,  $PbCl_2 + PbO$ ; Zusammensetzung: Chlorblei 55,2, Bleioxyd 44,8, erhält man, nach *Brandes*, durch Digestion des neutralen mit einer concentrirten Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Es bildet ein weißes, ziemlich hygroskopisches Pulver, färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt dann zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, und verdampft zum Theil.

2) Zweifach basisches Chlorblei. Diese Verbindung kommt in der Natur vor; sie findet sich in den Mendip-Hügeln bei Churchill in Sommersetshire in England, und hat den Namen Mendiffit erhalten. *Berzelius* fand sie im Wesentlichen aus  $PbCl_2 + 2PbO$ , oder aus 38,38 Procent des ersteren und 61,62 Procent des letzteren zusammengesetzt.

3) Dreifach basisches Chlorblei entsteht, wenn die Auflösung des neutralen Salzes durch Ammoniak gefällt wird. Es bildet ein weißes, in Wasser unauflösliches Pulver, welches 7 Procent Wasser enthält, welches beim Erhitzen entweicht, worauf das Salz gelb wird und schmilzt. Es wird durch  $PbCl_2 \cdot 3PbO + 4aq.$  bezeichnet, und enthält danach: Chlorblei 27,27, Bleioxyd 65,67, Wasser 7,06.

4) Sechsfach basisches Chlorblei  $PbCl_2 + 6PbO$ . Diese Verbindung wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 1 Theil Salmiak und 10 Theilen Bleioxyd zum Schmelzen erhitzt. Dabei scheidet sich metallisches Blei ab, dessen Sauerstoff sich mit Wasserstoff des Ammoniaks verbindet, während gleichzeitig Chlorblei entsteht. Bei langsamem Erkalten erstarrt die Masse in Form von würfelförmigen Krystallen, während sie gewöhnlich eine blättrige Struktur besitzt. Wegen seiner gesättigt gelben Farbe dient dieses Salz unter dem Namen Kassler Gelb als Malerfarbe. Es kann auch erhalten werden, wenn Bleioxyd mit der Hälfte oder, nach anderen Vorschriften, nur mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts an Kochsalz digerirt wird, indem man das Ganze mit Wasser zum Brei anrührt. Das Bleioxyd schwillt zu einer weißen Masse an, von der man die Flüssigkeit, welche kaustisches Natron und etwas Bleioxyd in Auflösung enthält, abgießt. Man wäscht sie hierauf, trocknet und schmilzt sie, wobei sie ihr Wasser verliert und gelb wird. Vielleicht ist aber diese

Substanz, welche man auch von dem wahren Kassler Gelb, oder dem auf trockenem Wege erhaltenen Produkt unterscheidet, im Wesentlichen nur dreifach basisches Salz; es führt zum Unterschiede von jenem auch die Namen Turner's Patent gelb oder Englisches Gelb.

Von Salpetersäure wird das 6fach basische Chlorblei in neutrales verwandelt, indem sich das Bleioxyd auflöst. In Kalilauge ist es vollkommen auflöslich.

Das 3fach basische Chlorblei verbindet sich mit den alkalischen Chlorüren zu Doppelsalzen, welche Becquerel durch Anwendung eines lange anhaltenden schwachen elektrischen Stroms dargestellt hat. Die beiden Schenkel eines Hebers trennte er durch feuchten Thon, brachte in den einen salpetersaure Bleioxydauflösung, in den anderen eine concentrirte Solution von einem alkalischen oder erdigen Chlorür, und verband beide Auflösungen durch einen Kupferstreifen, dessen Enden fast den Thon berührten. Auf solche Art bildeten sich nach längerer Zeit an dem Kupfer in dem alkalischen Chlorür kleine Krystalle des Doppelsalzes in Tetraederform, welche von Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden.

R.

**Bleichlorür-Ammoniak.** Nach H. Rose absorbiren 100 Theile Bleichlorür in Ammoniakgas 9,27 Theile, was einer Verbindung  $= 2 \text{Pb Cl}_2 + 3 \text{N H}_3$  entspricht. Durch Erhitzen entweicht das Ammoniak aus dieser Verbindung leicht.

R.

**Bleicyanür,  $\text{Pb Cy}_2$ ;** Zusammensetzung: Blei 79,69, Cyan 20,31, erhält man durch Fällung von essigsauerm Bleioxyd mit Cyankalium als ein weißes Pulver, welches in starken Säuren, nicht aber in alkalischen Cyanmetallen auflöslich ist, und bei der Destillation ein Bleicarburet hinterläßt, welches, wenn die Temperatur nicht zu sehr gesteigert wurde, pyrophorisch ist. Vom Chlor wird das Cyanblei vollständig zerlegt. Mit einer Auflösung von salpetersauerm Silberoxyd übergossen, bildet es Cyansilber; beim Erhitzen schwärzt sich indessen das Ungelöste, während aus der Auflösung beim Erkalten ein weißer krystallischer Niederschlag, vielleicht basisch salpetersaures Bleioxyd, sich absetzt. (*Wöhler in Poggend. Ann. I. 235.*)

R.

**Bleieisencyanid s. Ferridcyanblei.**

**Bleieisencyanür s. Ferrocyanblei.**

**Bleierze.** Die wichtigsten sind:

Gediegen Blei  $= \text{Pb}; (?)$

Mennige  $= \text{PbO} + \text{Pb}_2\text{O}_3;$

Bleiglanz  $= \text{PbS};$

Selenblei  $= \text{PbSe};$

Tellurblei  $= \text{PbTe};$

Cotunnit  $= \text{PbCl}_2;$

Mendifit  $= \text{PbCl}_2 + 2 \text{PbO};$

Weißbleierz  $= \text{PbO} + \text{CO}_2;$

Bleihornerz  $= (\text{PbO} + \text{CO}_2) + \text{PbCl}_2;$

Bleivitriol  $= \text{PbO} + \text{SO}_3;$

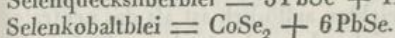
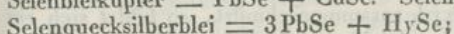
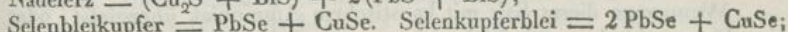
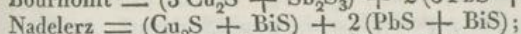
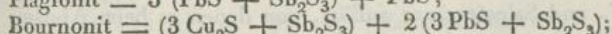
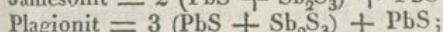
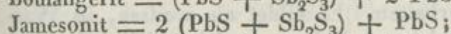
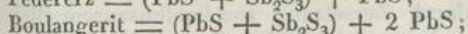
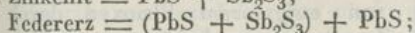
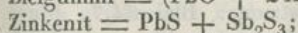
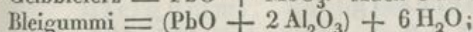
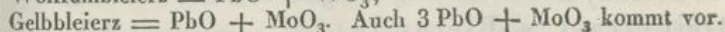
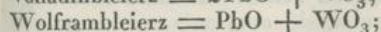
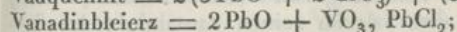
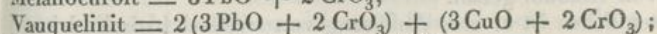
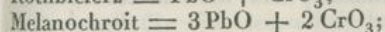
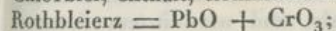
Lanarkit (Bleisulfocarbonat)  $= (\text{PbO} + \text{SO}_3) + (\text{PbO} + \text{CO}_2);$

Leadhillit (Bleisulfotricarbonat)  $= (\text{PbO} + \text{SO}_3) + 3(\text{PbO} + \text{CO}_2);$

Kupferbleivitriol  $= (\text{PbO} + \text{SO}_3) + (\text{CuO} + \text{H}_2\text{O});$

Pyromorphit (Grünbleierz etc.)  $= 3(3 \text{PbO} + \text{P}_2\text{O}_5) + \text{PbCl}_2.$

(Die Phosphorsäure wird ganz oder theilweise durch Arseniksäure, und das Chlorblei durch Fluorcalcium ersetzt. Auch eine Verbindung, welche arseniksaures Bleioxyd und phosphorsauren Kalk, verbunden mit Chlorblei, enthält, kommt als Hedyphan vor.)



R.

**Bleiessig** (Bleiextract) ist im wesentlichen ein basisch essigsaures Bleioxyd, welches als äußerliches Heilmittel angewendet wird. Früher wurde dies Präparat gewöhnlich durch Kochen von destillirtem oder rohem Essig mit einem Ueberschuss von feingepulverter Glätte oder Massicot dargestellt; man setzte die Operation fort, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, filtrirte sie von dem Unaufgelöseten ab, und concentrirte sie durch Eindampfen bis zum specif. Gew. von 1,5. In neuerer Zeit wird der Bleiessig fast allgemein durch Digestion einer Bleizuckerlösung mit Bleiglätte dargestellt. Nach der Preussischen Pharmakopöe werden 6 Unzen gereinigter Bleizucker und 3 Unzen geschlämmte Bleiglätte in einem verschließbaren Gefäße mit 21 Unzen destillirtem Wasser übergossen, und so lange unter öfterem Umschütteln hingestellt, bis die rothe Farbe des Bodensatzes in eine weiße übergegangen ist, worauf man filtrirt. Das spec. Gew. dieses Bleiessigs soll = 1,23 bis 1,24 seyn. Nach Liebig (Geiger's Pharmacie) werden auf 6 Theile krystallisirten Bleizucker 7 Theile gegläute und geschlämmte Bleiglätte und 30 Theile Wasser genommen. Ist die Flüssigkeit kupferhaltig, so bringt man etwas metallisches Blei hinein. Nach Geiseler soll dies nur dann vollständig wirken, wenn man gleichzeitig Essigsäure hinzusetzt, weshalb er empfiehlt, die anzuwendende Bleiglätte vorher durch kohlen-saures Ammoniak vom Kupfer zu befreien.

Der auf solche Art bereitete Bleiessig enthält, wenn nicht ein großer Ueberschuss an Bleiglätte genommen und das Ganze gekocht wurde, stets eine gewisse Menge neutrales, und auch anderthalbfach basisch essigsaures Bleioxyd.

Der Bleiessig bildet eine farblose oder bei Anwendung von rohem Essig eine gelbliche oder bräunliche Flüssigkeit, deren specif. Gew. nach den verschiedenen Pharmakopöen von 1,24 bis 1,5 schwankt. Sie ist von etwas dickflüssiger Consistenz (daher Bleiextract), von süßem und herbem Geschmack und alkalischer Reaction. An der Luft setzt er ei-

nen weissen Niederschlag, ein Gemenge von kohlen-saurem und fünffach basisch essig-saurem Bleioxyd ab, und noch schneller geschieht dies durch Verdünnen mit kohlen-säurehaltigem Wasser. Ein solches Gemisch, versetzt mit Weingeist, ist als Goulard's Wasser officinell. Der Bleiessig fällt die Auflösung des arabischen Gummi, und wird in concentrirter Form auch von Alkohol gefällt.

Im wesentlichen ist er eine Auflösung von zweifach basisch (drittel-) essig-saurem Bleioxyd. Ueber dies Salz im reinen Zustande s. Essig-saures Bleioxyd. R.

Bleiextract, s. Bleiessig.

Bleifluorür.  $PbF_2$ . Zusammensetzung: Blei 84,7, Fluor 15,3. Es wird durch Fällung von essig-saurem Bleioxyd durch Fluorwasserstoffsäure, oder durch Zersetzung von kohlen-saurem Bleioxyd mittelst der letzteren erhalten. Es bildet ein weisses, in Wasser wenig lösliches, leicht schmelzbares Pulver, welches sich jedoch in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure auflöst, von denen es beim Abdampfen zersetzt wird.

Wenn man dieses Salz mit kaustischem Ammoniak übergießt, oder eine Fluorverbindung mit Bleioxyd zusammenschmilzt, so bildet sich ein basisches Fluorblei, welches leichter auflöslich ist als das neutrale. Diese Auflösung schmeckt zusammenziehend, und setzt beim Stehen an der Luft kohlen-saures Bleioxyd ab, gemengt oder verbunden mit Fluorblei.

Ein Chlor-Fluorblei entsteht bei der Fällung von Chlorblei mit Fluornatrium, oder von essig-saurem Bleioxyd mit einem Gemenge von 2 Theilen Fluornatrium und 3 Theilen Chlornatrium. Dies Doppelsalz löst sich in Wasser schwer, aber ohne Zersetzung auf; auch in Salpetersäure ist es auflöslich, und beim Erhitzen schmilzt es. Nach der Analyse von Berzelius enthält es 1 At. von jedem der beiden Salze. R.

Bleigelb, syn. von Bleioxyd.

Bleiglätte s. Bleioxyd.

Bleiglanz, das am häufigsten vorkommende Bleierz, in Formen des regulären Systems krystallisirend, unter denen der Würfel vorherrscht, dessen Flächen ein sehr vollkommener, blättriger Bruch entspricht; specifisches Gewicht = 7,5. Vor dem Löthrohre schmilzt er nach Verflüchtigung des Schwefels. Er ist reines Schwefelblei =  $PbS$ . R.

Bleiglasur ist im wesentlichen kiesel-saures Bleioxyd, eine leichtschmelzbare Verbindung. Zu ihrer Darstellung wendet man Bleiglätte oder Bleiglanz (Glasererz, Alquifoux) an. Diese Substanzen werden auf eigenen Mühlen mit Wasser fein gemahlen, und mit Lehm, oder, für weisse Waare, mit geschlämmtem Sand vermischt. In dies flüssige Gemenge taucht man die zu glasirenden Geschirre ein, nachdem sie luft-trocken geworden, oder, was seltener geschieht, nachdem sie schwach gebrannt sind. In der Hitze verbindet sich die Kieselsäure mit dem Bleioxyde, welches entweder direct hinzugesetzt wurde, oder welches sich aus dem Schwefelblei erst bildet, und es erzeugt sich so ein gelbliches durchsichtiges Glas. Die Leichtflüssigkeit dieser Glasur wird durch die grössere Menge des Bleioxyds bedingt; 4 Theile Lehm und 7 Theile Bleiglätte geben ein gutes Verhältniss, wobei jedoch nicht zu übersehen ist,



dass es zugleich von der Mischung des Thons abhängig ist, und jenes Verhältniss daher nicht für alle Thonarten passen kann.

Das Haupterforderniss einer guten Bleiglasur ist, dass sie gut eingebrannt sei, und kein freies Bleioxyd enthalte. Sie wird alsdann von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Im Gegentheil kann sie allerdings Nachtheil für die Gesundheit haben, insofern sich etwas Bleioxyd in den schwächeren Pflanzensäuren auflösen könnte, welche zum häuslichen Gebrauche dienen. Schon Westrumb und Heyer haben indessen bewiesen, dass eine gute Bleiglasur ganz unschädlich ist. *R.*

Bleigummi, ein in traubigen und nierenförmigen Massen von gelbbrauner Farbe vorkommendes Fossil von 6,24 specif. Gewicht, welches vor dem Löthrohre anschwillt, und selbst in starker Hitze nur theilweise schmilzt. Die Analysen von Berzelius und von Dufrénoy zeigen, dass es der Formel  $(\text{PbO} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$  gemäß zusammengesetzt ist. *R.*

Bleijodür.  $\text{Pb J}_2$ . Zusammensetzung: Blei 45,64, Jod 54,96. Durch Fällung eines Bleisalzes mittelst eines auflöselichen Jodmetalls dargestellt, erscheint es als ein hellgelber Niederschlag, welcher sich nach Denot in 194 Theilen kochenden und in 1235 Th. kalten Wassers auflöst. Aus der heissen Auflösung krystallisirt es in goldgelben dünnen 6seitigen Tafeln von lebhaftem Glanz. Es löst sich in kaustischem Kali, so wie in den alkalischen Jodmetallen auf. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler, zuletzt bräunlich schwarz, und schmilzt alsdann, wobei es sich, wenn die Luft Zutritt hat, gleich dem Chlorür zum Theil zersetzt. Essigsäure vermehrt seine Löslichkeit nicht.

Es scheint auch eine Verbindung von Blei mit mehr Jod zu geben. Wenigstens erhält man durch Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd mit dreifach Jodkalium einen braunen Niederschlag. (Boullay)

Das Bleijodür verbindet sich mit dem Bleioxyd in mehren Verhältnissen zu basischen Salzen. 1) Einfach basisches Bleijodür,  $\text{PbJ}_2 + \text{PbO}$ , Zusammensetzung: Jodblei 67,33, Bleioxyd 32,67. Es wird, nach Denot, erhalten, wenn ein Gemisch von neutralem und etwas basisch essigsurem Bleioxyd durch Jodkalium gefällt wird. Der Niederschlag enthält aber neutrales Salz, von dem er durch Auskochen mit Wasser befreit werden muss. Die basische Verbindung bleibt dann zurück. Sie entsteht gleichfalls, wenn das neutrale Salz mit kohlen-saurem Bleioxyd und Wasser gekocht wird; es entweicht dann Kohlensäure. Nach R. Brandes wird dasselbe Salz erhalten, wenn man Bleiessig durch Jodkalium zersetzt, während nach Denot hierbei das folgende entsteht. Es ist ein blassgelbes, in Wasser unauflöseliches Pulver.

Nach Brandes erhält man diese Verbindung auch, wenn Jodkaliumlösung mit einem grossen Ueberschuss von neutralem essigsurem Bleioxyd längere Zeit in Berührung bleibt, wobei das anfangs niedergefallene neutrale Salz weit heller von Farbe wird, und die Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Umgekehrt entzieht, nach der Angabe desselben Chemikers, die letztere dem basischen Salze das darin enthaltene Oxyd, so dass neutrales Jodür übrig bleibt. Durch eine Jodkaliumlösung kann das basische Salz nicht in neutrales verwandelt werden.

2) Zweifach basisches Bleijodür,  $\text{PbJ}_2 + 2 \text{PbO}$ , entsteht, nach Denot, wenn man Jodkalium und zweifach basisch essigsures Bleioxyd vermischt. Es enthält Jodblei 50,75, Bleioxyd 49,25.

3) Fünffach basisches Bleijodür,  $\text{PbJ}_2 + 5 \text{PbO}$ , entsteht bei Anwendung von 5fach basisch essigsauerm Bleioxyd. Es enthält 29,2 Jodblei und 70,8 Bleioxyd.

Alle diese basischen Salze enthalten, nach Denot, chemisch gebundenes Wasser, welches sie erst bei  $200^\circ$  verlieren. Die Menge desselben macht 1 At. aus. Sie schmelzen, über  $300^\circ$  erhitzt, zersetzen sich aber zum Theil, während ein gelbes durchsichtiges Glas zurückbleibt.

Saures Bleijodür ist von Guyot beschrieben worden. Man erhält es, wenn man Bleifeile mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure beim Zutritt der Luft stehen lässt, oder das neutrale Salz unmittelbar mit der Säure behandelt. Es krystallisirt in weissen seidenglänzenden Nadeln, zersetzt sich aber sehr leicht schon an der Luft, schneller noch durch die Wärme und auch durch Wasser in Jodür und freie Säure, und soll 1 At. Jodür und 2 At. Jodwasserstoffsäure enthalten. (*J. de Chem. méd. Mai 1836 p. 247. Ann. der Pharm. XX. 44.*)

Doppelsalze von Bleijodür. Kalium-Bleijodür, eine von Boullay entdeckte Verbindung. Das Jodblei ist in Jodkalium sehr leicht auflöslich, und beide verbinden sich mit einander in mehreren Verhältnissen.

1)  $\text{KJ}_2 + 2 \text{PbJ}_2$  entsteht, wenn man zu einer eiskalten Auflösung von salpetersauerm Bleioxyd eine nicht zu concentrirte von Jodkalium setzt. Das anfangs niederfallende Jodür verwandelt sich bald in eine gelblich weiße Krystallmasse. Ebenso bildet sich diese Verbindung stets, wenn Bleijodür im Ueberschuss und mit verdünnter Jodkaliumauflösung behandelt wird; ferner, wenn die bei der Darstellung des folgenden erhaltene Mutterlauge verdampft oder mit Wasser oder Alkohol vermischt wird. Sie erscheint in seidenartig glänzenden schwachgelblichen, zuweilen deutlich prismatischen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern, durch viel Wasser zersetzt werden, während sich, wenn man erwärmt, nur die Hälfte des Jodbleis abzusondern scheint, die aber beim Erkalten wieder die frühere Verbindung eingeht. Auch vom Alkohol wird dies Doppelsalz zersetzt, wiewohl sich ein Theil unverändert auflöst. In der Hitze färbt es sich orangeroth, verliert etwa 3 Procent Wasser und schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit, welche zu einer gelben Masse erstarrt. Der angeführten Formel gemäß, enthält es: Jodkalium 26,47, Jodblei 73,53. Boullay's Analysen haben indess stets etwas mehr von dem ersteren gegeben.

2)  $2 \text{KJ}_2 + \text{PbJ}_2$  bildet sich auf ähnliche Art wie das vorhergehende Salz, nur mit Anwendung einer concentrirten und im Ueberschuss vorhandenen Auflösung von Jodkalium. Es gleicht im Ansehen dem ersteren, und enthält: Jodkalium 59,02, Jodblei 40,98.

Das Ammonium-Bleijodür wird durch Fällen von salpetersauerm Bleioxyd durch Jodammonium als ein weißes, durch Wasser zersetzbares Salz erhalten.

Nach Berthelot wird das Bleijodür durch die Carbonate von Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde zersetzt, wobei sich ein Doppeljodür bildet. Auch soll nach demselben eine geringe Menge Jodblei dem Jodkalium die Fähigkeit ertheilen, in Oktaedern zu krystallisiren.

R.

Blei-Kobaltcyanid, Blei-Kupfercyanür, Blei-Nickelcyanid u. s. w., siehe die entsprechenden Kaliumsalze.

**Bleimulm**, ist ein zersetzter Bleiglanz, Kohlensäure und Schwefelsäure enthaltend.

**Bleioxyd**.  $Pb\ O$ . Zusammensetzung: Blei 92,83, Sauerstoff 7,17. Atg. = 1394, 438. Chemisch rein erhält man es nach Berzelius, wenn man salpetersaures Bleioxyd in einem Platintiegel glüht, bis alle Salpetersäure entfernt ist, es dann zu Pulver reibt, und einige Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht an neutralem salpetersaurem Bleioxyd und mit Wasser digerirt, und die Flüssigkeit hierauf abgießt. Beim Erkalten fällt halbbasisch salpetersaures Bleioxyd nieder, welches man durch Auflösen in siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle werden ausgepresst und getrocknet. Die bei der Bildung dieses Salzes zu Anfang erhaltene Mutterlauge enthält ein noch basischeres Salz, welches beim Vermischen mit einer Auflösung des neutralen niederfällt. Mit dem pulverförmigen, noch feuchten Niederschlag wird ein Platintiegel eine halbe Linie dick ausgestrichen, und nachdem dieser Beschlag trocken geworden, bringt man das halbbasische Salz hinein, und zwar in Stücken, um es nach Beendigung des Versuchs für sich herausnehmen zu können. Hierauf setzt man den Tiegel in einen bedeckten größeren, welchen man zwischen Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt, bis zu einer Temperatur, bei welcher das Bleioxyd nicht schmilzt. Die vollständige Zersetzung erkennt man leicht, weil es sich zuerst in Mennige verwandelt, welche in der Hitze fastschwarz erscheint. Nachdem diese Farbe verschwunden ist, wird die Hitze noch eine gute halbe Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausgenommen. Alle diese Vorsichtsmaßregeln sind nöthig, um ein vollkommen reines Bleioxyd zu erhalten. Denn das durch bloßes Glühen des salpetersauren Salzes gewonnene Oxyd enthält, wenn die Operation in Metallgefäßen geschah, stets fremde metallische Theile; und wenn sie in Porcellangefäßen erfolgte, mehr oder weniger Kieselsäure. Statt des salpetersauren Salzes kann man sich auch des reinen kohlen-sauren oder oxalsauren Bleioxyds bedienen.

Das im Großen durch direkte Oxydation des Bleis erhaltene Oxyd führt den Namen *Massicot*. Man schmilzt möglichst reines käufliches Blei auf einem Flammenherde mit vertiefter Sohle ein, und calcinirt es unter fortwährendem Umrühren; nach hinlänglicher Oxydation zieht man es heraus, breitet es auf der Hüttensohle aus, besprengt es zur Abkühlung mit Wasser, und trennt es durch Mahlen und Schlämmen von beigemengten metallischen Theilen.

Nach Becquerel erhält man Bleioxyd in Würfeln krystallisirt, wenn man es kurze Zeit mit Kalihydrat schmilzt; bei längerer Einwirkung der Hitze bildet sich braunes Superoxyd. Marx hat die Beobachtung gemacht, dass man durch Erhitzen von kohlen-saurem Bleioxyd mittelst des Löthrohrs Krystalle von Bleioxyd erhält. Payen hat gefunden, dass man dies Oxyd im krystallisirten Zustande erhält, wenn man in der Wärme eine Auflösung von neutralem essigsauerm Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt; es fällt dann neben dem Hydrat in Gestalt dünner gelblichweißer glänzender Lamellen nieder, die durch Abschlämmen von jenem getrennt werden können. Wählt man statt des neutralen das dreifach basisch essigsauere Salz, erhitzt 100 Volumina seiner gesättigten Auflösung, mit 50 Volum. Wasser gemischt, zum Kochen, und fügt ein gleichfalls heißes Gemisch von 50 Volum. Wasser und 8 Vol. Ammoniak (von 20°) hinzu, so erhält man das Oxyd frei von Oxydhy-

drat, und bei geringerer Menge des Fällungsmittels erfolgt die Krystallisation so langsam, dass man reguläre Oktaeder erhält. *Brendecke* hat ein ähnliches Resultat bei Anwendung von Kalkwasser statt des Ammoniaks erhalten. Schon *Vogelund Houtou-Labillardière* haben das Bleioxyd krystallisirt erhalten; der Letztere löste es in Kalilauge auf, und ließ diese Auflösung Kohlensäure anziehen, wobei es sich aussonderte. Nach *Mitscherlich* sondert es sich aus einer heißen concentrirten Auflösung in Kalilauge beim Erkalten theils in gelblichen, theils in rothen Blättchen aus, von denen die letzteren, wenn man sie erhitzt, beim Erkalten gleichfalls gelb werden. Man kann dies rothe Bleioxyd in größerer Menge erhalten, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Auflösung eines Bleisalzes hinzusetzt, und das Ganze einige Zeit im Kochen erhält. Durch Schlämmen scheidet man es ab. Da dies gelbe Bleioxyd beim Erhitzen stets roth wird, so muss man daraus schliessen, dass dieser Unterschied, gleichwie beim gelben und rothen Quecksilberjodid, auf einer verschiedenen Lage der kleinsten Theilchen beruht, und dass diejenige, welche die rothe Farbe hervorbringt, auch bei niederer Temperatur erzeugt werden kann, und bei derselben sich erhält. *Mitscherlich* leitet hiervon die rothe Farbe mancher von Mennige und Kupferoxydulfreien Glätte ab.

Bleiglätte ist das beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gewonnene geschmolzene Bleioxyd. (S. die Artikel *Abtreiben* und *Bleiarbeit*.) Dieses Product (auch Gold- oder Silberglätte nach der verschiedenen Farbe genannt) ist stets mit fremdartigen Theilen verunreinigt. Sie enthält Kupferoxyd oder Oxydul, gewöhnlich Spuren von Silber, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäure, zuweilen auch Antimon. *Bischof* hat gezeigt, dass eine kupferhaltige Glätte sich durch Digestion mit einer Auflösung von kohlenurem Ammoniak reinigen lässt, ein Process, der auch im Großen ausführbar ist, da dies Salz sich durch Destillation immer wieder gewinnen lässt.

Dass aber auch noch andere Bestandtheile in der Glätte enthalten seyn können, zeigt eine Analyse der gelben Glätte von Freiberg, welche *Kersten* ausgeführt hat (*J. f. pr. Chem.* XVI. 201.). *Ledoyen's* Unterscheidung käuflicher Bleiglätte-Sorten s. im *J. de Pharm.* 1834. pag. 11.

Die Krystallform des Bleioxyds ist nach *Mitscherlich's* Beobachtung ein Rhombenoktaeder; deutliche Krystalle bilden sich zuweilen beim langsamen Erkalten größerer Massen geschmolzener Glätte. Die Farbe des Bleioxyds ist, wie schon angeführt wurde, verschieden; wurde es aus Bleisalzen dargestellt, welche bei der Operation nicht schmelzen, so ist es schwefelgelb, wird aber beim Reiben roth. In der Rothglühhitze schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, welche zu einer krystallinischen durchscheinenden gelblich rothen Masse erstarrt. Beim Schmelzen wird es leicht reducirt, und besonders geschieht dies in Silber- oder Platintiegeln, wegen der Verwandtschaft des Bleis zu diesen Metallen. Kieselsäurehaltige Schmelzgefäße greifen es gleichfalls an, indem sich ein leichtflüssiges Bleioxydsilikat bildet. Im geschmolzenen Zustande ist es nach *Faraday* ein Elektrolyt.

Schon *Scheele* machte die Beobachtung, dass sich Bleioxyd in Wasser auflöse, so dass letzteres durch Kohlensäure oder Schwefelsäure getrübt werde. Nach neueren Versuchen von *Bonsdorff* erfordert 1 Thl. Bleioxyd etwa 7000 Thle Wasser, und bildet eine alkalisch rea-

girende Flüssigkeit, welche durch Anziehen von Kohlensäure leicht ihren Bleigehalt verliert.

Nach Siebold und Brendecke hingegen ist das Bleioxyd, es mag bereitet seyn wie es wolle, ganz unauflöslich, sowohl in reinem als in salzbaltigem Wasser, bei Ausschluss wie bei Gegenwart von Luft, nur bildet sich im letztern Fall ein Carbonat, welches, wenn es nicht sorgfältig durch Filtration abgeschieden wird, leicht eine Täuschung bewirken kann. Auch Herberger hat dasselbe Resultat erhalten. (Buchn. Repert. III. 155. V. 55. v. Bonsdorff im Pharm. Centr. 1836. S. 520.)

Ueber das Verhalten des Bleioxyds zu den Säuren und Basen siehe die besonderen Artikel.

Die Wirkung der Bleiglätte auf Schwefelmetalle, insbesondere für metallurgische Zwecke, untersuchte Berthier. Ann. Chim. Phys. XXXIX. 244. Poggend. Ann. XV. 278.

In seinen früheren Versuchen fand Berzelius, dass 100 Theile Blei sich mit 7,722 Theilen Sauerstoff verbinden, ein Resultat, welches er bei der Reduktion von Bleioxyd in Wasserstoffgas erhielt. Andere Versuche geben die letztere Zahl = 7,744, 7,731 und 7,721. Als Mittel aller Versuche wurden 7,725 Theile angenommen, wonach die procentische Zusammensetzung = 92,829 Blei und 7,171 Sauerstoff wird. Die Mittelzahl von 6 späteren Versuchen, deren schon bei der allgemeinen Bestimmung des Atomgewichts des Bleis Erwähnung geschah, fiel wiederum zu 92,8277 Blei und 7,1723 Sauerstoff aus. R.

Bleioxyd, Verhalten zu starken Basen. Das Bleioxyd tritt gegen starke Basen entschieden electro-negativ auf. So verbindet es sich mit dem Kali zu einem Bleioxyd-Kali, welches man durch Auflösen von 1 Th. Bleioxyd in concentrirter Lauge von 11 Th. Kali erhält. Ob aber das, was man als krystallisirtes Bleioxydkali beschrieben hat, wirklich diese Verbindung war, ist sehr zu bezweifeln; wahrscheinlich war es nichts als Bleioxyd. 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Auch Baryt- und Kalkwasser besitzen diese Eigenschaft, und es soll der Bleioxydkalk in schwer löslichen Nadeln krystallisiren. Kocht man Kalkmilch mit Bleioxyd, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Haare, Nägel, Horn und Wolle schwärzt. Ueberhaupt schmilzt das Bleioxyd mit Erden oder Metalloxyden leicht zusammen. Ein Bleioxyd-Silberoxyd hat Wöhler entdeckt. Wenn die Auflösung eines Bleisalzes ein Silbersalz beigemischt enthält, so bewirkt kaustisches Kali einen gelben Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist, weshalb er dadurch leicht von beigemengtem Bleioxyd zu trennen ist. Diese Verbindung ist in Salpetersäure leicht löslich; am Lichte wird sie schwarz; beim Glühen hinterlässt sie ein Gemenge von metallischem Silber- und Bleioxyd; in Wasserstoffgas reducirt sie sich in gelinder Hitze zu einer leicht schmelzbaren Legirung beider Metalle. Sie besteht aus  $\text{AgO} + 2\text{PbO}$ , oder aus 34,23 Procent Silberoxyd und 65,77 Procent Bleioxyd. R.

Bleioxydhydrat. Das Hydrat des Bleioxyds erhält man, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu überschüssigem Ammoniak hinzusetzt, wobei es sich als ein weißer pulveriger Niederschlag absondert. Bei Anwendung von Wärme erhält man gleichzeitig wasserfreies Oxyd (Payen). Wenn man Blei in reines Wasser bringt, so bildet sich Bleioxydhydrat, von dem sich ein Theil auflöst. (v. Bonsdorff.)

Nach Winkelblech erhält man bei der Fällung von salpetersaurem oder essigsauerm Bleioxyd durch kaustisches Kali einen Niederschlag, welcher stets eine gewisse Menge basisches Salz enthält. Nach anderen Angaben lässt sich diesen Niederschlägen durch Digestion mit einem kleinen Ueberschuss des Alkalis alle Säure entziehen.

Das nach Payen dargestellte Bleioxydhydrat erscheint unter dem Mikroskope als prismatische Krystalle; beim Erhitzen verliert es leicht sein Wasser. Es besteht nach Payen aus 3 At. Bleioxyd und 2 At. Wasser, welche Verbindung 94,9 Proc. des erstern und 5,1 Proc. des letztern enthalten muss. Nach älteren Angaben soll 1 At. Bleioxyd mit 1 oder 2 At. Wasser verbunden seyn.

Bleioxyd-Sesquioxyd (Roths Bleisuperoxyd. Mennige).  $PbO + Pb_2O_3$ . Zusammensetzung: Blei 90,66, Sauerstoff 9,34. Atg. = 4283,50. Diese Oxydationsstufe des Bleis bildet sich, wenn das Oxyd in höherer Temperatur Gelegenheit findet, Sauerstoff anzuziehen. Es wird wegen seiner Anwendung als Farbematerial im Großen in den sogenannten Mennigbrennereien dargestellt. In England, insbesondere in Derbyshire, bedient man sich zur Oxydation des Bleis eines Reverberirofens mit zwei Feuerherden, welche sich unter einem gemeinsamen elliptisch gewölbten Dache befinden. Beide Herde sind an den äußersten Enden des Ofens angebracht, und von dem mittlern Theile, dem Bleiherde, nur durch eine kleine Mauer getrennt. Zur Feuerung bedient man sich der Koaks. Auf den Bleiherd legt man etwa 1500 Pfund Blei, wovon  $\frac{1}{10}$  in unreinem (Hartblei) besteht, und sobald es geschmolzen ist, wird es mit einer eisernen Krücke hin und her gezogen, das entstandene Oxyd aber zur Seite geschafft. Hierbei ist die Temperatur dunkle Rothglühhitze. Nach 24 Stunden nimmt man das auf diese Art erzeugte Massicot heraus, mahlt und schlämmt es sehr fein, und bringt es von neuem auf den Bleiherd, während eine gleiche Temperatur 48 Stunden lang unterhalten wird, womit man so lange fortfährt, bis eine herausgenommene Probe in der Hitze dunkelroth, beim Erkalten lebhaft hellroth erscheint. Der Ofen muss verschlossen langsam erkalten, weil davon großentheils der Erfolg der Operation abhängt. In der Construction der Oefen und in der Art der Massicotbereitung weicht die Fabrication der Mennige an anderen Orten ab, wiewohl das Wesentliche des Processes sich gleichbleibt. So bedient man sich in deutschen Fabriken zur Umwandlung des Massicots in Mennige eines besondern Ofens (Mennig- oder Farbeofen), in welchem das Oxyd nicht auf einem Herde, sondern in tonnenförmigen, an beiden Enden offenen Töpfen liegt. Auch wird die Operation des Brennens zuweilen wiederholt, um die Farbe des Products zu erhöhen. Statt des Bleioxyds kann man auch mit gleichem Erfolge kohlen-saures Bleioxyd anwenden; eine daraus dargestellte Mennige, welche indess noch etwas Kohlensäure enthält, führt als Malerfarbe den Namen Pariserroth. Eine Mennige von vorzüglicher Farbenschönheit findet man, jedoch selten, (z. B. zu Kall in der Eifel) als sekundäres Erzeugniss aus anderen Bleierzen, z. B. Weisbleierz.

Die Mennige erscheint als ein lebhaft rothes Pulver von 8,94 spec. Gewicht nach Muschenbroek, 9,19 nach Boullay, 8,62 nach Karsten. Sie leitet die Electricität fast gar nicht. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkler, fast violett, und zerfällt in Bleioxyd und Sauerstoffgas. Schweflige und salpetrige Säure entziehen ihr Sauerstoff, unter Bildung

von schwefelsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd. Mit Schwefelsäure erhitzt, bildet sie schwefelsaures Bleioxyd unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Mit wenig Chlorwasserstoffsäure liefert sie Chlorblei und Bleisuperoxyd, und dieselben Producte entstehen bei Anwendung von Chlorwasser. Bei einer gröfsern Menge jener Säure bilden sich Chlorblei und Chlorgas.

Mit Salpetersäure übergossen, verwandelt sie sich in Superoxyd und Oxyd, von denen das letztere sich in der Säure auflöst. Von concentrirter Essigsäure wird sie in ein farbloses Salz verwandelt, von einer gröfsern Menge klar aufgelöst, aus welcher Auflösung durch Erwärmen, so wie durch Verdünnung mit Wasser, Superoxyd ausgeschieden wird.

Durch ihren Sauerstoffgehalt ist sie fähig, nicht allein unorganische, sondern auch organische Säuren zu oxydiren. Mengt man 2 Th. Mennige und 1 Th. krystallisirte Weinsteinsäure, reibt beides zu einem feinen Pulver, und benetzt das Gemisch dann mit so wenig Wasser, dass eine Masse von kaum breiartiger Consistenz entsteht, so erhitzt sich beim Reiben das Ganze, die Farbe wird weißlich, und der Geruch der Ameisensäure lässt sich wahrnehmen. (Böttger.)

Die Zusammensetzung der Mennige ist lange Zeit nicht richtig bekannt gewesen. Man hielt sie allgemein für eine Verbindung von 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff, und die älteren Untersuchungen von Richter, Wiegleb, Vauquelin, Thomson und Berzelius schienen dies zu beweisen. Longchamp suchte zu zeigen, dass sie keine besondere Oxydationsstufe des Bleis, sondern eine Verbindung von 5 Atomen Oxyd und 1 Atom Superoxyd sey, weil er durch Behandlung mit Salpetersäure nur 16,2 bis 16,6 Procent an Superoxyd erhielt. Allein die Beimengungen von reinem, von kohlen-saurem und kieselsaurem Bleioxyd, so wie ein Gehalt der Salpetersäure an salpetriger Säure, mussten ein unrichtiges Resultat herbeiführen. Houtou-Labillardière untersuchte eine Mennige, welche sich in krystallisirter Form in einem Mennigofen gebildet hatte, und die, mit Salpetersäure zersetzt,  $\frac{1}{4}$  als Superoxyd zurückliefs. Daraus schloss er, dass die gewöhnliche Mennige 1 At. Oxyd gegen 1 At. Superoxyd, die krystallisirte aber 3 At. Oxyd und 1 At. Superoxyd enthalte.

Die wahre Zusammensetzung der Mennige ist von Dumas entdeckt worden, welcher das reine Präparat theils selbst bereitete, theils käufliches, welches durch Digestion mit Bleizuckerauflösung oder mit Kalilauge von beigemengtem Oxyde befreit worden, durch Glühen in Oxyd verwandelte. Dabei erhielt er nie über 2,4 Procent Sauerstoffgas, und schloss daraus, die Mennige sey eine Verbindung von 3 At. Blei und 4 At. Sauerstoff, wonach sie bei der Verwandlung in Oxyd 2,34 Proc. abgeben muss. Dumas nimmt an, sie sey eine Verbindung von 2 At. Oxyd und 1 At. Superoxyd,  $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ , während die von Houtou-Labillardière untersuchten Krystalle  $3\text{PbO} + \text{PbO}_2$  seyen. Berzelius hat indessen darauf aufmerksam gemacht, dass man sie mit gröfserm Rechte den gleichfalls aus 3 At. Metall und 4 At. Sauerstoff bestehenden Oxyd-Oxydulen von Eisen und Mangan analog betrachten könne, nämlich als  $\text{PbO} + \text{Pb}_2\text{O}_3$ , und die krystallisirte demgemäfs als  $2\text{PbO} + \text{Pb}_2\text{O}_3$ . Ein solches Sesquioxyd, wie es in diesen Formeln supponirt wird, hat in der That Winkelblech beschrieben (s. Bleis-esquioxyd).

Die Mennige dient als Farbe und zur Darstellung von Flintglas; zu

diesem Zwecke, welcher mit auf ihrer oxydirenden Kraft beruht, muss sie frei von Eisen-, Kupfer- und Zinnoxid seyn. Einen Zusatz von Ziegelmehl, Röthel u. s. w. erkennt man leicht, wenn man die Mennige durch Erhitzen in Oxyd verwandelt, und dies in verdünnter Salpetersäure auflöst. R.

**Bleisaccharat, s. Zucker.**

**Bleisalze.** Das Blei bildet nur eine Reihe von Salzen. Die Bleioxydsalze sind zum Theil in Wasser unlöslich. Dahin gehören: Chlorblei, Jod- und Bromblei, basisches Fluorblei, Bor-, Kiesel- und Titanfluorblei, Ferridcyanblei, basisches Schwefelcyanblei, und die Verbindungen des Bleioxyds mit Salpetersäure, salpetriger Säure, Unterschwefelsäure, unterphosphoriger Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Bromsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Aepfelsäure, und mit den Verbindungen der Schwefelsäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w. Fast alle übrigen Bleisalze sind im Wasser unauflöslich. Einige lösen sich auch in Säuren wenig oder gar nicht auf, wie das schwefelsaure und chromsaure Bleioxyd. Die wässrigen Auflösungen besitzen einen süßen und zusammenziehenden Geschmack. Sie werden vom Zink, Zinn und Kadmium metallisch gefällt. Vor den übrigen Metallsalzen charakterisiren sie sich ganz besonders durch ihr Verhalten zu folgenden Reagentien:

Schwefelsäure bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher in Kali auflöslich ist; chromsaures Kali einen gelben, welcher dieselbe Eigenschaft besitzt; Chlorwasserstoffsäure fällt die nicht zu verdünnten Auflösungen, aber der Niederschlag löst sich in einer größeren Menge Wassers auf. Schwefelwasserstoffgas fällt die (nicht zu stark sauren) Auflösungen der Bleisalze mit schwarzer Farbe, nur bei vorwaltender Chlorwasserstoffsäure im Anfange zinnberroth.

Persoz hat gefunden, dass das Bleioxyd die kochenden Auflösungen des salpetersauren Kupferoxyds und Manganoxyduls vollständig, die des salpetersauren Kadmiumoxyds unvollständig niederschlägt, die übrigen salpetersauren Metallsalze hingegen nicht zerlegt. R.

**Bleischimmer,** ein zu Nertschinsk vorgekommenes arsenikhaltiges Schwefelantimonblei, welches Pfaff untersucht hat. R.

**Bleischweif,** ein unreiner Bleiglanz, in der Regel mit Graupiefiglanz innig gemengt, von dichtem Gefüge. R.

**Bleisesquioxyd (Bleisuperoxydul).** Nach Winkelblech existirt diejenige Oxydationsstufe des Bleies, welche Berzelius in der Mennige supponirt hat, wirklich für sich, und kann rein erhalten werden, wenn man Bleioxyd, aus dem essigsauren Salze durch Kali gefällt, in Kalilauge auflöst, und diese Auflösung in der Kälte mit unterchlorigsaurem Kali oder Natron vermischt. Den dadurch entstandenen gelben Niederschlag wäscht man aus und trocknet ihn. Bei dem unmittelbaren Zusatz jener Salze zur Auflösung eines Bleisalzes erhält man die Verbindung nicht so leicht rein; durch längere Einwirkung der ersteren, so wie durch eine erhöhte Temperatur bildet sich braunes Superoxyd.

Das Bleisesquioxyd ist ein röthlich gelbes Pulver, welches die Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält. Mit den Säuren verbindet es sich nicht. Oxal- und Ameisensäure verwandeln es unter Entwicklung von Kohlensäure in Oxyd; von den stärkeren Mineralsäuren, der Salpeter-, Schwefel-, Kieselfluorwasserstoffsäure, so wie von der Essigsäure wird



es in Oxyd und Superoxyd zerlegt, und nur Chlorwasserstoffsäure löst es in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher es von Alkalien niedergeschlagen wird. Allein diese Auflösung ist wenig beständig, schon nach wenig Minuten zerfällt sie in Chlorblei und Chlor. In Kali ist es unlöslich. Beim Erhitzen lieferte es in zwei Versuchen 3,416 und 3,521 Procent Sauerstoffgas, während 96,584 und 96,479 Procent Oxyd zurückblieben, woraus hervorgeht, dass es 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff, oder 89,619 Procent von jenem, und 10,381 Procent von letzterm enthält, und in 96,5396 Oxyd und 3,4604 Sauerstoff sich zerlegen muss.

R.

Bleispath s. Weifsbleierz.

Bleistein s. Bleiarbeit.

Bleisuboxyd. Das metallische Blei verliert an der Luft seinen Glanz, und nimmt eine dunklere, graue Farbe an, und dies geschieht in dem Maasse schneller, als die Temperatur zunimmt; beim Schmelzen insbesondere überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche das Suboxyd des Bleis ist, sich aber leicht in Oxyd verwandelt. Schüttelt man ein Bleiamalgam anhaltend mit Luft, so verwandelt sich ein kleiner Theil des Bleis gleichfalls in Suboxyd, welches sich jedoch von dem Amalgam nicht gut trennen lässt (Berzelius). Dulong machte die Beobachtung, dass sich diese Substanz beim Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd bildet, und Boussingault sowohl als Winkelblech haben den Vorgang dabei näher untersucht. Boussingault erhitzte das Salz nur bis zum anfangenden Rothglühen, und liefs den Rückstand langsam bei Luftabschluss erkalten. Er erhielt auf diese Weise das Suboxyd als ein dunkelgraues, fast schwarzes Pulver, welches sich noch unter dem Schmelzpunkte des Bleies in Oxyd verwandelt. Schwefel-, Essig- und Chlorwasserstoffsäure zerlegen es in Bleioxyd und Blei. Bei Luftzutritt verwandelt es sich unter Wasser in kohlensaures Bleioxyd. Quecksilber zieht kein Blei aus. Boussingault fand durch seine Verwandlung in Oxyd beim Glühen, dass es aus 100 Th. Blei und 3,86 Th. Sauerstoff, oder aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff besteht. Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung würde demnach 96,28 Procent Blei und 3,72 Procent Sauerstoff seyn.

Winkelblech hingegen fand bei einer Wiederholung dieser Versuche, dass diese Substanz bei der Reduction in Wasserstoffgas 98,48 bis 98,62 Procent Blei und so viel Wasser gab, als 0,97 Procent Sauerstoff entsprechen. Der Verlust zeigte sich aus Kohlensäure bestehend. Deswegen hält sie Winkelblech für ein Gemenge von Blei mit etwas kohlensaurem Bleioxyd. Durch Quecksilber beobachtete er eine langsam erfolgende Amalgamation. (Boussingault in d. Ann. Chim. Phys. LII, 264. — Poggend. Ann. XXXI, 622. — Winkelblech in den Ann. der Pharm. XXI, 21).

R.

Bleisulfocyanür. a) Neutrales.  $PbCy_2S_2$ . Zusammensetzung: Blei 63,87, Schwefelcyan 36,13. Vermischt man die Auflösungen von neutralem essigsauerm Bleioxyd und von Schwefelcyanalkalium, so bilden sich nach einiger Zeit gelbe glänzende Krystalle, welche sich in kaltem Wasser fast nicht auflösen, durch kochendes aber unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt werden. Beim Erhitzen blähen sie sich stark auf, entwickeln Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und hinterlassen ein poröses glänzendes Schwefelblei. Von Salpetersäure werden sie bei gelin-

dem Erwärmen plötzlich mit großer Heftigkeit zersetzt, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd abscheidet.

b) Basisches fällt nieder, wenn Schwefelcyankalium mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, oder wenn man nach Zusatz von neutralem noch Ammoniak hinzufügt. Ein weißes, nach dem Trocknen gelbliches Pulver, welches beim Erhitzen kein Sublimat von Schwefel, wohl aber Kohlensäure liefert. Von Salpetersäure wird es gleich dem vorigen zersetzt, aber die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine freie Schwefelsäure, wie es bei jenem der Fall ist. Der Versuch gab 74,958 Procent Blei, während die Verbindung  $Pb\ C\gamma_2\ S_2 + PbO$  erfordert: Blei 75,67, Schwefelcyan 21,40, Sauerstoff 2,93. Beide Verbindungen wurden von Liebig untersucht. Porret beschreibt das Schwefelcyanblei als ein krystallisirendes zerfließliches Salz; vielleicht war dies ein saures. R.

**Bleisuperoxyd.**  $PbO_2$ . Zusammensetzung: Blei 86,62, Sauerstoff 13,38. Atg. = 1494,50. Es wird durch Behandlung der Mennige mit Salpetersäure erhalten. Man digerirt das Gemenge mit einem hinreichenden Säureüberschusse, gießt die Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd ab, und wäscht das Superoxyd vollkommen aus. Auch kann man die Mennige mit Chlorwasser übergießen, oder sie, mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlorgas aussetzen, das Superoxyd aber, zur Entfernung des Chlorbleies, sorgfältig mit heißem Wasser auswaschen. Nach Becquerel erhält man es in sechsseitigen Tafeln von schwarzer Farbe krystallisirt, wenn man Bleioxyd oder Mennige eine Zeitlang mit Kalihydrat schmilzt, und die Masse nach langsamem Erkalten in Wasser auflöst. Auch bildet es sich bei der Zersetzung einer Bleiauflösung mittelst einer elektrischen Säule, wobei es sich auf dem positiven Poldraht in schwarzbraunen glänzenden Warzen absetzt. Ferner bildet es sich beim Erhitzen von bromsaurem Bleioxyd. Chevreul beobachtete seine Bildung beim Erhitzen von Bleiglätte in einem Platintiegel, während sich Platinblei erzeugte. Nach Liebig und Wöhler bereitet man es leicht durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und chloresaurem Kali. Winkelblech kocht die Auflösung eines Bleisalzes mit einer concentrirten Auflösung von unterchlorigsaurem Natron und wäscht den Niederschlag mit Salpetersäure und heißem Wasser aus.

Das Bleisuperoxyd stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches durch Erhitzen in Mennige oder Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Mit feuchten Händen berührt, verbreitet es einen Geruch nach Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es Chlorblei und Chlor; mit salpetriger Säure entsteht salpetersaures Bleioxyd. In reinem schwefeligsauerm Gase wird es, nach Vogel, glühend und verwandelt sich in schwefelsaures Bleioxyd, es dient daher zur Trennung der schwefeligen Säure von anderen Gasarten. Mit Ammoniak übergossen, bildet es Wasser und salpetersaures Bleioxyd, und mit  $\frac{1}{6}$  Schwefel zusammengerieben, entzündet es sich, nach Vauquelin, mit glänzender Flamme, unter Bildung von Schwefelblei; Zusatz von Phosphor oder concentrirter Schwefelsäure bewirkt, nach Grindel, eine heftige Detonation. Auf organische Substanzen wirkt es lebhaft oxydirend; mit krystallisirter Weinsteinsäure zusammengerieben, geräth es, nach Walker ins Glühen, und entwickelt Kohlensäure und Ameisensäure; mit  $\frac{1}{6}$  Traubenzucker erfolgt gleichfalls ein lebhaftes Erglühen,

eben so bei Anwendung von Mannit oder  $\frac{1}{8}$  Rohrzucker. Auch Traubensäure, besonders aber Gallussäure, erzeugen das Verbrennungsphe-  
nomen; minder heftig wirkt das Superoxyd auf Schleimsäure und Oxalsäure,  
mit welcher letzteren es Kohlensäure bildet. (Böttger.)

Auch bei Gegenwart von Wasser vermag es organische Verbindungen zu oxydiren. So verwandelt es die Harnsäure in Allantoin und Harnstoff, während sich oxalsaures Bleioxyd und Kohlensäure bilden (Liebig und Wöhler). Mit Traubenzucker und Wasser gekocht, oxydirt es denselben, indem sich Ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd bilden (Stürenburg).

Nach Suckow wird es durch intensives Sonnenlicht in Mennige verwandelt. Nach den Versuchen von Munck af Rosenschöld ist es der stärkste aller negativen Electromotoren. R.

**Bleivitriol** (Vitriol-Bleierz. — *Plomb sulfaté*. — *Sulphate of Lead*). Es ist neutrales schwefelsaures Bleioxyd. Es kommt in Krystallen des ein- und einaxigen Systems vor, und namentlich in Formen, die sich auf ein Rectangulär-Octaëder zurückführen lassen, dessen Randkanten  $101^{\circ} 15'$  und  $76^{\circ} 11'$  messen; massig ist es von derbem Gefüge und kleinschelligem Bruche. Es hat Diamantglanz; ist farblos oder nur zufällig gelb, blau, grün etc. gefärbt; härter als Gyps und hat ein specif. Gewicht = 6,3. Vor dem Löthrohr ist es leicht schmelzbar und liefert, auf der Kohle, ein Bleikorn. Es findet sich im Ganggebirge, begleitet von anderen Bleierzten: auf dem Harz, in Baden, Schottland, Ungarn, Sibirien etc., und wird auf Blei benutzt. R.

**Bleiweiß** (*Céruse*; *Blanc de plomb*; *White lead*), eine Tüncher- und Malerfarbe des Handels. Nach seiner Gewinnung im Großen unterscheidet man davon vorzüglich zwei Sorten, nämlich das holländische und das französische (Thénard'sche). Beide sind, ihrem Hauptbestandtheile nach, neutrales kohlensaures Bleioxyd; doch ist in neuester Zeit bewiesen\*), dass ersteres eine ziemlich constante Menge eines eigenen Bleioxydhydrats ( $PbO, H_2O$ ) enthält. Aufser diesem chemischen Unterschiede zeigen beide, für die Anwendung sehr beachtenswerthe, in der Aggregation ihrer Theilchen liegende Abweichungen; das holländische ist nämlich dichter und deckt, mit trockenen Oelen angerieben, den Grund beim Tünchen und Malen besser, als das französische, welches, dem natürlichen und dem durch doppelte Wahlverwandtschaft gewonnenen (gefällten) kohlensauren Bleioxyd ähnlich, eine mehr krystallinische Beschaffenheit\*\*) hat, daher, mit Oel abgerieben, immer mehr durchscheinenden und dünnern (minder weissen und minder deckenden) Anstrich liefert. Dieses letztern Unterschiedes wegen ist ersteres amorphes und letzteres krystallinisches Bleiweiß genannt worden.

Wir wollen hier erst die verschiedenen, im Großen zur Ausführung gebrachten Fabrikationsmethoden beider Bleiweißsorten anführen, und dann ihre Qualität näher bezeichnen.

\*) Mulder in Erdmann's u. Marchand's J. f. p. Ch. Bd. 19. p. 70.

\*\*) Payen im Echo du monde savant Nr. 44.

### I. Fabrikations - Arten des holländischen (amorphen) Bleiweißes.

Sie stützen sich sämmtlich auf die Thatsache, dass metallisches Blei in Temperaturen von 30° bis 40° R., bei Gegenwart von Sauerstoffgas, Kohlensäuregas und Essigdämpfen, allmählig in kohlen-saures Bleioxyd und einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge Bleioxydhydrats und essig-sauren Bleioxyds umgewandelt wird, und sind, der Hauptsache nach, nur in den Mitteln und Wegen, diesen Bedingungen der Bleiweißbildung zu entsprechen, von einander abweichend. Man unterscheidet vorzüglich die ältere, eigentlich holländische, und die neuere, vorzüglich in Süddeutschland in Anwendung gebrachte Fabrikationsmethode. Bei der älteren bedient man sich nämlich der bei der Gährung von Pferdemist freiwerdenden Kohlensäure und Wärme, und bei der neuern geheizter Räume, in die man auf die eine oder die andere Art gewonnene Kohlensäure treten lässt, oder sie auch in den Räumen selbst, namentlich durch geistige und faule Gährung erzeugt.

Bereitung des amorphen Bleiweißes bei Anwendung von Pferdemist. Diese Fabricationsmethode (s. vorzüglich *J. G. Genetele in D. p. J. Bd. 63. S. 196*) besteht in der Beschiekung von gut glasirten irdenen Töpfen (Calcinirtöpfen) mit mehr oder weniger reinem Essig und zusammengerollten Bleiplatten, die dann in einem Verschlag (Looge) mit frischem Pferdemist umgeben werden.

Die Calcinirtöpfe werden aus gutem Töpferthon auf der Töpferscheibe angefertigt. Man giebt ihnen eine gleichmäßige Größe von ohngefähr 9 Zoll Höhe, 6—7 Zoll obere und 4—5 Zoll untere Weite. In einer Entfernung von 5 Zoll vom Boden werden  $\frac{1}{2}$  Zoll lange Hervorragungen (Zapfen) angebracht, auf welche die aufgerollten Bleiplatten gelegt werden können. Diese Töpfe müssen sorgfältig glasirt werden, so dass sie von der sauren Flüssigkeit, die sie aufnehmen sollen, nicht leicht angegriffen werden.

Die Bleiplatten werden auf folgende Weise angefertigt. Gutes unlegirtes Blei wird in einem eisernen Kessel bis zum Schmelzen erhitzt, und mittelst eines eisernen Löffels in blechernen oder gusseisernen Rinnen von 4 Zoll Breite, 4 Fufs Länge, zu  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  Linie Dicke ausgegossen (so dass eine Platte ohngefähr 4 bis 5 Pfund Gewicht erhält) und nach dem Erstarren sofort herausgenommen, damit mehre Güsse in einer Rinne kurz nach einander ausgeführt werden können. Bei diesem Giefsen der Bleiplatten muss ein Ueberhitzen des Bleis vermieden werden, indem sich sonst zu viel Bleisuboxyd (Bleiasche, Bleikrätze), das stets sorgfältig entfernt werden muss, bilden würde. Auch würde sonst das Erstarren zu langsam vor sich gehen und die Formen bald zu heifs werden, so dass sie öfter durch kalte ersetzt werden müssten, was unnützen Zeitaufwand veranlassen würde. Diese Platten werden locker zusammengerollt, so dass sich die Flächen nicht berühren.

Die Calcinirtöpfe werden nun bis unter die hervorstehenden Zapfen oder Träger, jedoch mit gährungsfähigen Zusätzen vermischem, genügend starkem Essig (in einem Topfe ohngefähr 2 Pfund) dergestalt angefüllt, dass die auf die Zapfen zu legende Bleirolle nicht hineinrage. Jeder Topf erhält nur eine Bleirolle. Die so beschiekten Töpfe werden nun in die Looge mit Pferdemist wie folgt eingesetzt.

Die Looge ist eine Art von Verschlag, der 12 Fufs lang, 8 Fufs

breit und 10 Fufs hoch ist. Die vordere Seite desselben (der Eingang) besteht aus in Falzen laufenden, genügend starken Brettern, die sich nach und nach einschieben und wegnehmen lassen. Die übrigen Seitenwände sind von starken Dielen gebildet, die zwischen Balken geschoben oder an dieselben angenagelt sind. Auf den Boden einer solchen Looge wird eine  $\frac{1}{2}$  Fufs dicke Lage von frischem, möglichst eben und fest eingestampftem Pferdemist gebracht, darauf eine Art von Kasten aus 4 Brettern, die 1 Fufs hoch sind, so zusammengestellt, dass die Seiten desselben überall  $1\frac{1}{2}$  Fufs von den Wänden der Looge entfernt sind, welcher Zwischenraum dann ebenfalls mit Pferdemist ausgestampft wird. Der so aufgestellte Kasten wird dicht mit beschickten Töpfen besetzt, darauf mit 2 Brettern bedeckt und auf die Fugen derselben ein drittes Brett gelegt, damit die Töpfe gehörig vor dem Einfallen von Mist und Einfließen von Feuchtigkeit geschützt sind. Auf diesen Kasten kommt jetzt eine fest aufgestampfte, gleichfalls  $\frac{1}{2}$  Fufs dicke neue Lage Pferdemist, auf der dann wieder ein mit Töpfen zu besetzender Kasten aufgestellt wird u. s. f., bis der Raum der Looge auf solche Weise ausgefüllt und zu oberst noch eine Lage Mist als Decke vorhanden ist. Dieses Ausfüllen (Einsetzen) einer Looge wird von 2 Arbeitern besorgt, die damit höchstens nur 1 Woche zubringen dürfen, damit kein zu großer Unterschied für die Zeit des Aufenthaltes der Calcinirtöpfe in dem Mistbette entsteht. Es fasst ein Kasten ohngefähr 8 bis 10 Ctr., und eine Looge somit 40 bis 50 Ctr. Blei. Dass die Looge an einem, gegen Witterungswechsel angebrachtem Platze aufgerichtet werden muss, versteht sich von selbst.

Der zu verwendende Pferdemist muss zwar frisch seyn, doch darf er nicht zu wenig Stroh enthalten und nicht zu trocken seyn, so dass er die Bedingungen enthält, bald in Gährung zu kommen und sich dadurch allmählig zu erwärmen. Bei gut gewähltem oder besonders gemischtem und genügend angefeuchtetem Mist tritt diese Gährung schon nach 3 bis 4 Tagen, jedoch so langsam ein, dass die dadurch erzeugte Wärme 30 bis 40° R. nicht überschreitet. Enthält der Mist zu wenig Stroh (ist er zu hitzig), so steigt die Temperatur schon nach wenigen Tagen auf 60° R., was zu warm ist. Auch bei gut getroffener Mischung kann im Anfange die Temperatur bis zu 50° und 55° steigen, was ebenfalls noch zu hoch ist und durch Begießen mit Wasser gemindert werden muss, so, dass die Temperatur überhaupt zwischen 30° und 40° R. sich erhält. Von Zeit zu Zeit muss daher die Temperatur der Looge mittelst eines Thermometers untersucht werden.

Bei gehörig geregelter Temperatur kann nach der fünften oder sechsten Woche zur Entleerung der Looge geschritten werden, was mit der Vorsicht geschehen muss, dass in die Töpfe kein Mist einfallen oder einstäuben kann. Man findet dann, beim guten Verlauf der Calcination, die Rollen mit einer gewöhnlich messerrückendicken Schicht von rohem Bleiweiß (Bleikalk) bekleidet, das locker an dem noch vorhandenen metallischen Blei anhängt, und nur selten kommen, von Essigdämpfen und aus dem gährenden Mist eingedrungener, mit Luft vermischter Kohlensäure, ganz durchfressene Rollen vor. Das rohe Bleiweiß ist meist schön weiß und nur hie und da gelblich oder ganz schwarz von eingedrungene Schwefelwasserstoff. Die Töpfe selbst enthalten gewöhnlich keine Flüssigkeit mehr, was von dem Fabrikanten gern gesehen wird, indem dann die Rollen sich ohne Verlust von Bleiweiß aus den Töpfen nehmen

lassen. Enthalten die Töpfe nämlich noch Flüssigkeit, so kann das Bleiweiß, welches beim Herausnehmen der Rollen, zumal bei nicht eingehaltener Vorsicht, abfällt, nicht als solches zurückgebracht werden.

Sämmtliche Rollen werden auf einem Marmortische oder einer andern, zum Abklopfen bestimmten steinernen Platte, einzeln aufgerollt, wobei die Bleiweißschicht zum Theil von selbst abfällt, zum Theil vermittelst eines hölzernen Hammers von noch vorhandenem metallischem Blei abgeschlagen werden muss. Die Arbeit muss mit der größten Reinlichkeit und Vorsicht ausgeführt werden, damit die Arbeiter keinen der Gesundheit so nachtheiligen Bleiweißstaub einathmen, und damit zugleich eine Sonderung des reinen Weißes von den hie und da von Schwefelwasserstoff und eingedrungener Feuchtigkeit schwarz gewordenen Bleiweißparthien statthaben kann. Die Reste von metallischem Blei werden gewogen und zum Umschmelzen beseitigt; ebenso die ausgehaltenen Sorten des rohen Bleiweißes. Der in Bleiweiß verwandelte Antheil Blei zeigt eine Gewichtszunahme von 25 bis 27 Proc., je nach seiner grössern oder geringern Trockenheit.

Gentele theilt über den Gang und die Erfolge einer solchen Loogen-Bewirthschaftung folgende Uebersicht mit:

Uebersicht einer Loogen-Operation.

Arbeiten	Zum Ein- satz nöthige Töpfe	Einge- setztes Blei		Flüssigkeit	Ausbeute				Tempera- tur	
		Ctr.	Pf.		Bleiweiß		Blei		Tag	R.
					Ctr.	Pf.	Ctr.	Pf.		
a) Schmelzen des Blei's 3 Tage, 2 M.	1664	65	84	10 Eimer Es- sig von der Stärke, dass 2 Loth davon	39	34	34	34	1.	8°
b) Zum Auf- rollen 3 Ta- ge, 2 Mann.				32 Gran koh- lensaures Ka- li sättigen.					8.	36°
c) Zum Einse- tzen 7 Tage, 2 Mann.				1 ½ Eimer Bierhefe, 2 Eimer Essig- hefe, 10 Mafs (baierisch)					14.	42°
d) Zum Aus- leeren, Ab- klopfen und Wiegen 8 Tage, 2 M.				Branntwein von 11° Beck und 40 Pfund Kartoffel- stärke.					25.	44°
									30.	40°
									40.	36°

Beim Schmelzen des Bleies erhält man gewöhnlich 5 Proc. Abgang von Bleiasche, welche entweder reducirt oder zur Bleizucker-Fabrikation verwendet wird. Sollte Bleiweiß beim Ausnehmen der Rollen aus den Töpfen in noch vorhandene Flüssigkeit gefallen seyn, so lässt sich davon höchstens nur bei der Bleizucker-Fabrikation Gebrauch machen.

Die Fabrikanten, die Blei im Pferdemit verkalken, wissen, dass neue Töpfe, wahrscheinlich weil sie den Essig nicht hindurchlassen, das Blei vollständiger verkalken, als schon gebrauchte, von denen sich die Glasur abgelöst hat, daher Essig durchlassen und zu früh trocken werden. Alte Töpfe müssen deshalb hierauf untersucht und entweder verworfen oder aufs Neue glasirt oder verpicht werden. Für den letzten Fall tritt dann aber gern der Umstand ein, dass selbst in trockene Töpfe herabgefallenes Bleiweifs an dem Peche hängen bleibt, namentlich, wenn die Töpfe nicht, vor dem Herausnehmen der Rollen, ganz kalt geworden waren. Aus diesem Grunde bringt Gentele grössere Töpfe, die mehr Flüssigkeit und so auch mehr Blei aufnehmen können, z. B. von 1 Fufs Höhe, 10 Zoll obere und 8 Zoll untere Weite, in Vorschlag, die dann auch 18 bis 20 Pfund Blei und 9 bis 12 Pfund Essig (Verkalkungsmittel) fassen können. Die Besetzung der Loogen damit muss dann aber in 3 voneinander liegenden, durch Bretter gebildete und durch senkrechte Wände von Mist gebildete Abtheilungen, welche, ohne Querlagen von Mist, die ganze Höhe der Loogen haben, vorgenommen werden.

**Bereitung des amorphen Bleiweifses durch geheizte Kammern.** Bei diesem Verfahren werden, statt der Calcinirtöpfe, gut verpichte Kasten von Holz angewendet, die in einem heizbaren, gegen Witterungswechsel geschützten Locale, aufgestellt werden. Da die Essigdämpfe für sich allein das metallische Blei nicht in kohlen-saures Bleioxyd umwandeln können, wie dieses (s. vorzüglich *Richards in Franklin Journal. Juli 1839. p. 8.*) unbestreitbar bewiesen ist, so müssen solche Räume neben Luft auch Kohlensäure oder Kohlensäure liefernde Körper enthalten. Zu dem Ende muss mindestens der zu verwendende Essig mit Beimischungen versehen seyn, die theils durch geistige, theils durch faule Gährung zur Entstehung von Kohlensäure Anlass geben, wiewohl nicht zu läugnen ist, dass auch die durch Risse und Spalten des Locals sich erneuernde Luft Kohlensäure mit sich führt.

Zu dieser, in Süddeutschland vorzüglich üblichen Methode, wird meist Kärnthner Blei von Bleiberg und Villach verwendet, welches ohne alle Legirung ist und in dem Maafse auch ein vorzügliches Product liefert. Man giefst aus demselben Platten von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  Linie Dicke, 1 Fufs Länge und 8 Zoll Breite. Diese Platten werden in der Mitte zusammengebogen und auf Latten in die mit geeigneten Gerüsten versehenen Calcinir- oder Sauerkasten, 3 Zoll weit von einander abgehend, aufgehängt. Diese letzteren fertigt man aus gutem Holze an, giebt ihnen eine Höhe von ohngefähr  $1\frac{1}{2}$  Fufs und richtet die Breite und Länge derselben nach dem heizbaren Locale ein, in welchem sie aufgestellt werden sollen. Sie werden mit Leinöl getränkt und die Fugen gut verpicht. Zum Ablassen der Flüssigkeit und zum Reinigen ist an einer Seite eine Oeffnung angebracht.

Auf den Boden dieser Kasten giefst man so viel guten Essig, der mit den in der Tabelle angeführten Beimischungen versetzt ist (gewöhnlich  $\frac{1}{2}$  Fufs hoch), dass die Enden der Bleiplatten 3 bis 4 Zoll davon abstehen. So beschickte Kasten werden mit Holzdeckeln versehen, die aus mehreren Stücken bestehen und durch Verspriessung zusammengehalten werden. Ein Kasten von 20 Fufs Länge und 14 Fufs Breite fasst 1150 bis 1400 Platten, die zusammen ein Gewicht von 33 bis 40 Ctr. haben. In einem Locale lassen sich wohl 8 solcher Kasten übereinander aufstellen, so dass 250 bis 300 Ctr. Blei einer gleichzeitigen Verkalkung

unterworfen werden können. Um die Kasten herum muss ein für die Arbeiter ausreichender Raum bleiben. Die Erwärmung des Locals geschieht am zweckdienlichsten durch von Aussen heizbare und um die Kasten herumgeführte Kanäle, die sich in blechernen Röhren endigen.

Nach der Beschickung des Locals müssen Eingangs- und Lüftungs-Oeffnungen vollständig geschlossen werden. An einem geeigneten Orte im Innern des Locals muss jedoch ein Thermometer angebracht seyn, das man von Aussen durch ein verdeckbares Fenster beobachten kann. Mit der Heizung wird erst nach dem 2ten Tage und so allmählig begonnen, dass erst am 7ten Tage das Thermometer 20° R. zeigt. In der zweiten Woche erhebt man die Temperatur auf 30°, in der dritten auf 35° und in den drei letzten Wochen auf 40° R. Nach der sechsten Woche wird die Heizung eingestellt und einige Tage darauf zur Lüftung des Locals, die wohl 2 Tage lang andauern muss, geschritten, worauf die Kasten geöffnet und geleert werden können. Die Bleiplatten sind gewöhnlich gut verkalkt; die in dem Kasten befindliche Flüssigkeit aber mit einem grauen Schimmel bedeckt. Die Platten werden an ihrem Aufhängehölzchen in Wannen herausgenommen, das Bleiweifs abgeklopft und sonst wie bei der ältern Methode verfahren. In einigen Fabriken bedient man sich kleiner, 3 Fufs langer, 18 Zoll breiter und 15 Zoll hoher Kasten, die mit eisernen Nägeln zusammengefügt, inwendig mit Leisten zum Anhängen der Platten versehen und gut ausgepicht sind. Beschickung und übrige Behandlung ist wie bei den grossen Kasten; auch fällt das Bleiweifs davon gleich gut aus, nur sind Anlage- und Unterhaltungskosten etc. gröfser.

Bevor wir nun zur weitem Behandlung des rohen Bleiweifses, um es zu Kaufmannsgut umzuwandeln, übergehen, wird es schicklich seyn, den chemischen Hergang dieser Darstellungsweise zu beleuchten. Verständige Fabrikanten haben wohl immer eingesehen, dass die Essigdämpfe allein das metallische Blei nicht in kohlen-saures Bleioxyd umändern können; doch scheint erst vorzüglich durch Richards (a. a. O.) dies zur Genüge dargelegt worden zu seyn. Welche Menge Essig würde aber auch nöthig seyn müssen, wenn die Essigsäure desselben Sauerstoff und Kohlensäure, selbst abgesehen von dem sich gleichzeitig mit bildenden essigsaurem Bleioxyd, zur Entstehung von kohlen-saurem Bleioxyd liefern sollte? Angenommen, die Essigsäure zerlege sich bei ihrer Einwirkung auf metallisches Blei, ähnlich wie bei der trocknen Destillation der essig-sauren Salze, in Kohlensäure und Essiggeist ( $C_4H_6O_3 = CO_2 + C_3H_6O$ ), wie dies in den meisten chemischen Lehr- und Handbüchern (s. *Berzelius Lehrbuch Bd. IV. S. 509*) angeführt wird, so würde zu 1 Ctr. Bleiweifs 39 Pfund wasserfreie Essigsäure oder nahe 10 Ctr. Essigs, von der Stärke, dass 2 Loth 32 Gran kohlen-saures Kali sättigten, nöthig seyn, während nach der angeführten Methode schon 30 Pfund davon ausreichend sind, und dabei immer noch der Sauerstoff zur Oxydation des Blei's der Luft entnommen werden muss. Es muss somit wohl seine Richtigkeit haben, dass die Essigsäure des Essigs weder Kohlensäure noch Sauerstoff zur Bildung von Bleiweifs aus metallischem Blei liefert, und dass dazu der Sauerstoff aus der Luft und die Kohlensäure, bei den angeführten Verfahrensarten, aus den gährenden und faulenden Stoffen abstammt. Die Essigdämpfe scheinen bei dem Bleiweifs-Bildungsprocesse, wie dies Thénard schon so lange angeführt hat, nur eine vermittelnde und deshalb beschleunigende Rolle zu spielen, indem sich anfangs basisch-essigsaures



Bleioxyd bildet, was sich von dem metallischen Blei abhebt, und dadurch die Berührungspunkte des Blei's mit der Luft erneuert. Das basisch-essigsäure Bleioxyd wird dann von der Kohlensäure in kohlensaures und essigsäures Bleioxyd zerlegt, welches letztere die neugebildete Oxydschicht aufnimmt und sich dadurch wieder in basisch-essigsäures Bleioxyd umändert u. s. w. Die Hydrat-Bildung hat dann wohl ihren Grund in dem Mangel an Kohlensäure. Wasser, Luft und Kohlensäure sind ja schon für sich allein ausreichend, metallisches Blei in kohlensaures Bleioxyd umzuwandeln, wenn zugleich Bewegung statt findet, wodurch die gebildete Bleioxydschicht abgerieben und die metallische Oberfläche erneuert wird (s. *Prechtel's Encyclopädie*, Bd. 2. S. 464); und bedeckt sich nicht eine Bleiplatte, die zum Bedecken einer, der geistigen Gährung unterliegenden Flüssigkeit gebraucht wird, in ganz kurzer Zeit mit einer schön weißen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd (s. *Runge's technische Chemie*, 2te Abth. S. 521)? Ob bei diesen Entstehungsarten von kohlensaurem Bleioxyd stets eine Mitbildung von Bleioxydhydrat statt hat, ist nicht bewiesen. Wie oben dargelegt, kann die Kohlensäure bei der holländischen Methode nur aus den Zusätzen des Essigs und aus dem gährenden Miste abstammen, so dass ihre Entstehung stets durch Luftzutritt (Luftabsorption) bedingt ist, warum sollte dabei nicht auch Luft an das Blei kommen, um dieses in Oxyd umzuwandeln? Dass Zutritt von Luft in die Loogen, ein zu wenig geschlossenes Aufbauen der Kasten in denselben, der Bleiweißbildung nachtheilig sey (s. *Berzelius a. a. O.*), hat wohl nur darin seinen Grund, dass die Wärme des Mistes dadurch zu sehr gemindert, oder dem Schwefelwasserstoff ein zu freier Zugang gewährt wird, der dann eine Schwärzung des Bleies und Oxyds und dadurch eine wahre Hemmung der Bleiweißbildung, wie Zerstörung der bereits gebildeten bedingt. Interessant ist es überhaupt, wie das, bei der Mistgährung so häufig auftretende Schwefelwasserstoffgas minder nachtheilig auf die Bleiweißbildung wirkt, als man vermuthen sollte, und scheint daran bloß der Luft- und Feuchtigkeitsgehalt des Mistes die Ursache zu seyn, wodurch der Schwefelwasserstoff, wie allgemein bekannt, zersetzt wird. Ist den Luftarten, welche aus dem gährenden Miste den beschickten Kästen zuströmen, somit kein so unmittelbarer Zugang zu den Bleiplatten gewährt, so wird damit die Zeit gewonnen, die zur Reinigung derselben von Schwefelwasserstoff nöthig ist etc. Bei der Methode, das Bleiweiß in geheizten Räumen zu erzeugen, ist man durchaus genöthigt, einen mit gährenden und zuletzt faulenden Stoffen versetzten Essig anzuwenden, so dass aus den Beimischungen auf gedoppelte Weise Kohlensäure entstehen könne; auch dürfte, wie schon oben angeführt, von Außen durch die für die Länge der Zeit sich gewiss öfter erneuernde Luft des Locals, Kohlensäure zugeführt werden u. s. w.

Nach dem richtigen Erkennen des Hergangs bei der Fabrikation des amorphen Bleiweißes, wird man bald einsehen, dass noch manches darin zu verbessern ist. Unstreitig verdient die Verkalkung des Bleies in geheizten Räumen den Vorzug, nur wäre einfacher Essig dabei anzuwenden, und müsste den Räumen die Kohlensäure von Außen durchs Verbrennen von Koaks, ausgeglühten Holzkohlen, oder durch der Weingährung unterliegende Flüssigkeiten zugeführt werden. Auf die angeführte Theorie stützt sich auch die von *Richards* (a. a. O.) in Philadelphia angegebene Methode der Bleiweißfabrikation, indem derselbe in einem erwärmten Locale, in dessen Mitte sich ein Trog mit gutem Essig befin-

det, Bleiplatten aufstellt und Luft- und Kohlensäure nach und nach zuleitet etc., und gesteht Richards geradezu, dass sein Verfahren ohne Mitwirkung der Luft nicht gelingt. Ob nun der von Richards eingeschlagene Weg in allen seinen Eigenthümlichkeiten practisch ist und ein Product liefert, welches dem holländischen Bleiweiß völlig gleich ist, müssen weitere Erfahrungen und Untersuchungen lehren (s. *D. p. J. Bd. 67. S. 288*). Hier und da haben sich auch schon früher im Badischen und Württembergischen Fabriken aufgethan, die das amorphe Bleiweiß nach einem neuen Principe, welches der wahren Theorie der Bleiweißbildung zu entsprechen scheint (geheizte Räume, die Bleiplatten und Essig enthalten, und denen Kohlensäure und Luft zugeführt wird), darstellen, nur halten die Fabrikhaber ihre Verbesserungen und die damit verbundenen Erfolge geheim.

Wir kommen jetzt zur weitem Behandlung des rohen Bleiweißes. Dasselbe besteht stets aus bleioxydhydrathaltigem kohlen saurem und essigsaurem Bleioxyd, welches letztere zuweilen 10 Proc. davon beträgt. Stellenweise ist es mit metallischem Blei und, namentlich das der Pferdemist-Loogen, mit Schwefelblei verunreinigt. Jede Sorte wird für sich unter Rollsteinen in einem Kasten zerdrückt und durchgeseiht, um das metallische Blei möglichst davon zu sondern. Das durchgeseigte Pulver wird nun, um es von essigsaurem Bleioxyd zu befreien, in reines Wasser eingerührt und einer Art Schlammoperation, unter öfter erneuertem Wasser, unterworfen. Die ersten Waschwasser werden gewöhnlich auf Bleizucker oder zur Darstellung von chromsaurem Bleioxyd benutzt; immer sollte man sie durch schwefelsaure Salze oder durch Kalkmilch zersetzen, um den größern Theil des Bleioxyds als schwefelsaures Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zu fällen, die theils zum Versetzen des reinen kohlen sauren Bleioxyds, oder zu anderen Zwecken leicht eine Benutzung finden dürften. Nicht zu benutzende Waschwasser müssen, als stets bleihaltig, und für Menschen und Thiere deshalb nachtheilig, in Senkgruben abgelassen werden. Das so ausgewaschene Bleioxyd wird jetzt, auf sogenannten nassen Mühlen, so lange unter einem fest aufliegenden Läufer durchgemahlen, bis es einen dicklichen, zarten Brei darstellt, der aufs Neue mit vielem reinen Wasser dergestalt ausgesüßt wird, dass zuletzt ein von Luftblasen durchaus freier, dichter Bodensatz gewonnen wird. Dieser erhält dann in manchen Fabriken einen geringen Zusatz eines Bindemittels, in einer Lösung von arabischem oder, durchs Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnenem, Stärkergummi bestehend, jedoch mit der Vorsicht, dass die Masse dadurch nicht blasig wird, wodurch das Bleiweiß beim Austrocknen sonst nicht gehörig dicht erscheinen würde, worauf es in übliche, unglasirte irdene Formen gefüllt wird, in welchen es, an einem, gegen Staub, schwärzende Luftarten und Frost geschützten Orte, und unter öfterm Rütteln so weit lufttrocken gemacht wird, dass es sich aus den Formen leicht herausnehmen, und darnach weiter, bei einer Temperatur von 20° R., vollständig austrocknen lässt. Gut gemahlene und scharf ausgetrocknete Bleiweiß hat dann eine ziemliche Härte, ist fast derb im Gefüge und hat einen fast muschlichen Bruch.

In manchen Fabriken gebraucht man einen Zusatz von 8 bis 10 Proc. in Wasser gelösten Bleizuckers (neutrales essigsaures Bleioxyd) als Verhärtungs- oder Bindemittel. Das Auswaschen kann jedoch, trotz dieses erneuerten Zusatzes von essigsaurem Bleioxyd, nicht erspart werden,

denn es hat vorzüglich zum Zweck, das feingemahlene Bleiweiß als einen von Luftblasen freien und dichten Bodensatz zu erhalten.

Gewöhnlich werden nur die besten Sorten des rohen Bleiweißes auf die angeführte Weise in erhärtetes Bleiweiß verwandelt und dann unter dem Namen Kremser-Weiß in den Handel gebracht. In manchen Fabriken wird auch dasjenige Bleiweiß, welches von Bleirollen oder Bleiplatten abstammt, die durch und durch verkalkt wurden und dabei schön weiß sind, als eine besonders vorzügliche Sorte ausgehalten und, gewöhnlich unausgewaschen, unter dem Namen Schieferweiß oder Silberweiß in den Handel gebracht. Die anderen, minder schönen Sorten werden, nach dem Auswaschen, mit ganz weißem (Eisenoxyd-freiem) feingemahlenem Schwerspath versetzt und hiernach, zuweilen mit Bindemittel versehen, zu Broden geformt. Hierher gehört das Venetianische Bleiweiß, welches oft gleiche Gewichttheile, und das gewöhnliche (ordinaire) Holländische, welches die zwei- bis dreifache Gewichtsmenge Schwerspath enthält. Da in vielen Fabriken das schwefelsaure Bleioxyd als wenig geschätztes Nebenproduct abfällt, so ließe sich dasselbe, statt des Schwerspaths, sehr gut als Versatzmittel für die ordinären Sorten Bleiweiß verwenden. Das schwefelsaure Bleioxyd zu diesem Zwecke besonders aus feingemahlener Bleiglätte, etwas Essig und der entsprechenden Menge englischer Schwefelsäure in einem Bleikasten darzustellen, wie vorgeschlagen worden ist, möchte wohl nicht ökonomisch seyn, da das schwefelsaure Bleioxyd nur das geringere Volumen vor dem Schwerspath voraus hat, an und für sich aber eben so wenig wie der Schwerspath zum Anstrich tauglich ist. Andere Versatzmittel, als Kreide, Kalkspath, Gyps u. s. w., werden von verständigen Fabrikanten nie verwendet.

## II. Fabrikation des französischen (krystallinischen) Bleiweißes.

Die zur Gewinnung dieses kohlensauren Bleioxyds im Großen zur Ausführung gebrachten Verfahrungsweisen stützen sich auf die Thatsache, dass eine Auflösung oder selbst nur feuchtes basisch-essigsäures Bleioxyd durch zuströmendes Kohlensäure-Gas in neutrales kohlensaures Bleioxyd, und neutrales essigsäures Bleioxyd und freie Essigsäure zerlegt wird\*). Die hierbei vorkommenden Operationen bestehen: 1) in der Darstellung des Bleioxyds, 2) in der Umwandlung desselben in basisch-essigsäures Bleioxyd, 3) in der Gewinnung und Zuführung der Kohlensäure und endlich 4) in der Behandlung des gewonnenen kohlensauren Bleioxyds, um es dem Handel überliefern zu können.

Gewinnung des Bleioxyds. Jede im Handel vorkommende Bleiglätte (Bleioxyd) lässt sich zur Darstellung dieser Sorte Bleiweiß verwenden, nur muss sie zuvor schwach geglüht werden, um das kohlensaure Bleioxyd, welches sie zu mehreren Proc. stets enthält, zu zersetzen, indem dasselbe von schwacher Essigsäure, namentlich bei Gegenwart von Bleioxyd, nicht angegriffen wird. Da, wo metallisches Blei billiger ist als käufliche Glätte, ist das der letzteren vorzuziehen und kann nach

\*) Diese Thatsache wurde zuerst von Thénard (s. dessen *Traité de Chimie*, 6me édition. T. 3me, p. 158.) zur Fabrikation von Bleiweiß berücksichtigt, worauf Roard in Frankreich die erste Fabrik darnach ausführte.

folgendem Verfahren leicht in Oxyd umgewandelt werden (*s. Gentile in D. p. J. Bd. 63. S. 214*). In einem gewöhnlichen Reverberir- oder Flammofen, dessen Heerd aus einer eisernen Platte oder festgemauerten eisernen Schale besteht, und mit niedrigem Gewölbe, starken Seitenwänden, die auf einem Gewölbe ruhen, und gut zu regulirendem Rauchfange versehen ist, bringt man, nachdem er die Rothglühhitze erreicht hat, einen Block metallischen Bleies von einigen Centnern. Dasselbe kömmt bald in Fluss, wornach sofort Oxydation eintritt, die man durch vorsichtiges, Verstäubung vermeidendes Umrühren befördern muss. Zunächst verwandelt sich hierdurch das Blei in Bleiasche, die man durch fortgesetztes Erhitzen, bei stetem Luftzutritt, vollständig in Bleiglätte zu verwandeln sucht. Ist dies geschehen, so trägt man durch eine Seitenöffnung (durch die Eintraghür) einen zweiten Bleiblock ein, den man gleich mit Glätte bedeckt und, bei fortgesetztem Erhitzen, bald wieder aufrührt, bis auch diese Portion Blei in Glätte verwandelt ist. (Die Hitze darf also nicht bis zum Schmelzen des Bleioxyds steigen.) Hiernach zieht man ohngefähr die Hälfte Glätte aus, erhitzt weiter, trägt einen dritten Block ein, mit dem man wie beim zweiten verfährt u. s. w. Auf diese Weise lassen sich in 12 Stunden 8 — 10 Centner Blei in Oxyd verwandeln.

Die gewonnene Glätte wird nass gemahlen, getrocknet und zu feinem Staub gesiebt. 100 Pfund Blei geben ohngefähr 102 Pfund Bleioxyd.

**Bereitung des basisch-essigsauren Bleioxyds.** Dieses geschieht am zweckmäßigsten in kupfernen Kesseln mit flachem und aufsitzendem Boden, so, dass nur die Seitenwände beim Erwärmen vom Feuer bestrichen werden. In so eingemauerten Kesseln wird destillirter Essig oder eine, seinem Gehalte an Essigsäure entsprechende Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker), mit einem Ueberschusse von Glätte und unter beständigem Rühren,  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden lang erwärmt (auf 100 Pfd. 3procentigen destillirten Essigs nimmt man wenigstens 20 Pfd. Glätte; einem gleichen Essig entspricht dann eine Auflösung von 12 Pfd. Bleizucker in 100 Pfd. Wasser, welche mit  $14\frac{1}{2}$  Pfund Glätte digerirt wird). Nach einiger Ruhe zieht man die helle Flüssigkeit ab, bringt neue Portionen Essigs und Glätte etc. in den Kessel, rührt, unter Erwärmen, um, u. s. w. Die käufliche Glätte enthält oft Kupferoxyd, das man entfernen kann, wenn man bei der Digestion mit Essig oder Bleizuckerauflösung ein Stück metallischen Bleies zusetzt, welches das Kupfer niederschlägt.

**Gewinnung der Kohlensäure.** Die Kohlensäure lässt sich am reinsten und auch wohl am wohlfeilsten aus gährender Branntweirmaische gewinnen. Bei der Bereitung von einer Ohm Branntwein (= 300 Pfd. oder 160 Liter) fallen ohngefähr 150 Pfd. Kohlensäure ab, womit sich nahe 9 Centner Bleiweiß darstellen lassen. Mit einer Fabrik, die jährlich 3000 Ctr. Bleiweiß zu produciren hat, ist also eine Branntweimbrennerei, die jährlich 350 Ohm Branntwein darstellt, in Verbindung zu setzen, d. h. eine Brennerei, die täglich 1 Ohm Branntwein liefert, wie man deren in fast jeder Oekonomie findet. Die Gährung muss natürlich in verschlossenen Bottichen ausgeführt und die Kohlensäure an den Ort ihrer Bestimmung, anfangs durch kupferne, dann aber auch durch Bleiröhren fortgeleitet werden. Zu diesem Ende kittet man einen kupfernen Ring auf die Gärbottiche auf, die eine 4 Zoll hohe und 1 Zoll weite Rinne von Kupfer trägt. In diese Rinne gießt

man Wasser, und setzt einen flachen oder gewölbten kupfernen, in die Rinne gut einpassenden Deckel auf. In dem letztern ist dann ein 5 Zoll langes, genügend weites Ausgangsrohr angebracht, welches ebenfalls zum Verschluss mit Wasser, mit einer Hülse oder Rinne, die etwa 1 Zoll weit ist, versehen ist. Auf diese Weise lässt sich dann leicht ein Rohr über das Ausgangsrohr des Deckels aufchieben, was durch Wasser geschlossen (lutirt) und auf ganz gleiche Weise mit einem Hauptrohre, welches die Kohlensäure aus mehren so vorgerichteten Gährbottichen aufnehmen soll, verbunden werden kann. Ein solches luftdichtes Verbinden der Deckel mit den Röhren der Gährbottiche durch Wasser, hat das Bequeme, dass man Deckel und Röhre leicht wegnehmen und zu jeder Zeit nachsehen kann, ob auch die Gährung gut im Gange ist, so wie sich dadurch dann auch leicht ein Anfrühren der Maische wiederholen lässt u. s. w. Dieses letztere scheint deshalb nöthig zu seyn, weil die Erfahrung lehrte, dass die Gährung bei mangelndem Luftzutritt leicht umschlägt und dem gährenden Materiale von Zeit zu Zeit wiederholte Beimischung von atmosphärischer Luft, wahrscheinlich zur Kräftigung der Hefe, nöthig zu seyn scheint.

Ein anderer Weg, Kohlensäure zu gewinnen, ist der, Koaks oder ausgeglühete Holzkohlen so in einem kleinen eisernen Ofen zu verbrennen, dass die davon aufsteigenden Gasarten, die höchstens nur zu  $\frac{1}{5}$  in Kohlensäuregas bestehen, durch ein mit dem Rauchfange oder dem Ausgangsrohre des Ofens luftdicht verbundenes Pumpwerk aufgesogen und durch Wasser getrieben werden, wobei sie die mit aufsteigenden Aschen- und Kohlen-Theilchen an das Wasser absetzen. Aus dem Wasser treten dann diese Gasarten (Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Kohlensäure) in ein mit dem Apparat in Verbindung stehendes Rohr, in welchem die Lösung des basisch-essigsäuren Bleies sich befindet. Im glücklichsten Falle liefern 7 Pfd. Kohle auf diese Weise erst so viel Kohlensäure, wie zu  $1\frac{1}{5}$  Ctr. Bleiweiß nöthig; berechnet man hierzu die zur Treibung der Pumpwerke von ohngefähr 50,000 Liter erwärmter Luft nöthige Kraft, so ist einzusehen, dass auf diesem Wege gewonnene Kohlensäure höher zu stehen kömmt, als die aus gährender Maische, selbst wenn der Braantwein nur zur Hälfte seines Werthes angeschlagen wird. Aehnliches gilt von der Benutzung der Kohlensäure, die in manchen Gegenden (wie z. B. in der Eifel) aus der Erde dringt oder bei Mineralwasserquellen frei wird. Wohl noch theurer kömmt ferner die Kohlensäure zu stehen, die aus Kalkstein durch Salz- und Schwefelsäure frei gemacht werden kann u. s. w.

Die auf die eine oder die andere Art gewonnene Kohlensäure wird nun in einen Kasten geleitet, in welchem sich der Bleiessig (die Lösung des basisch-essigsäuren Bleioxyds) befindet, und der etwa zur Hälfte damit angefüllt ist. Hier muss die Säure in so vielfache Berührung mit der Flüssigkeit, wie nur möglich, kommen, was am besten durch eine hydraulische (Archimed'sche) Schnecke von Holz geschieht, welche langsam um ihre Axe bewegt wird. Die sich drehende Schnecke fasst die überstehende Kohlensäure oder kohlensäurehaltige Luft, kurz darauf Flüssigkeit und beim zweiten Umgange wieder Kohlensäure u. s. w., so, dass beim Hinaufsteigen der Flüssigkeit in der Schnecke vielfache Berührung mit dem Bleiessig statt haben muss, welche dadurch noch vermehrt wird, dass letztere am andern Ende der Schnecke ausfließt und so durch die kohlensäurehaltige Luft stürzt, wobei auf gedoppelte Weise Ab-

sorption der Säure statt finden muss. Die Flüssigkeit wird bald durch sich fallendes kohlen-saures Bleioxyd trübe und weiß; man setzt die Bewegung so lange fort, bis sie Lackmuspapier stark röthet, worauf man den Kasten ausleert, mit neuem Bleiessig füllt etc. Das Bewegen der Schnecke muss natürlich durch eine Kurbel außerhalb des Kastens vor sich gehen, und muss daher das eine Axenende der Schnecke in einer Art Stopfbüchse laufen. Ist die Kohlensäure mit anderen Luftarten gemischt, was stets der Fall ist, wenn sie nicht bloß von gährenden Flüssigkeiten abstammt, so muss der sonst luftdicht verschlossene Kasten mit einem durch etwas Wasser gesperrten, ins Freie tretenden Ausgangsrohre versehen seyn, damit den nicht absorbirten Luftarten ein Ausweg bleibt.

Aus der abgelassenen, durch das erzeugte oder gefällte kohlen-saure Bleioxyd stark getrüben Flüssigkeit lässt man den Niederschlag durch Ruhe sich absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab, die jetzt als saure Bleizuckerlösung anzusehen ist, und verwandelt sie aufs Neue durch Digestion mit Glätte in Bleiessig u. s. w. Das abgelagerte Bleiweiß muss mit reinem Wasser wiederholt ausgewaschen werden. Die ersten Waschwasser benutzt man als Zusatz zu der Bleizuckerlösung, um sowohl das bei der Digestion verdunstende Wasser zu ersetzen, wie auch Verlust an Bleisalzlösung zu vermeiden, so dass nur ein geringer Ersatz von Bleizucker oder destillirtem Essig bei jeder neuen Operation nöthig wird.

Das ausgewaschene, gut gelagerte (von Luftblasen freie) Bleiweiß wird wie das gemahlene Bleiweiß der holländischen Methode behandelt und benutzt und ebenso mit Schwerspath zu den geringen Sorten des Handels versetzt. Es ist sehr schön weiß und zart, erhärtet aber nie so fest, wie das amorphe. Ist hieran die krystallinische Beschaffenheit seiner Theilchen allein Schuld, oder vielleicht nur der Umstand, dass es sich viel langsamer ablagert als das holländische, deshalb mit mehr Feuchtigkeit beladen in die Formen kömmt und so voluminöser austrocknet? Wie dem auch sey, so steht das fest: dass ein Anstrich mit diesem gefällten Bleiweiß durchscheinender und dünner ist, als ein solcher mit holländischem Bleiweiß, so dass ein, auch zwei Anstriche mehr mit erstem gemacht werden müssen, um einen Grund so vollständig zu decken, wie dies, bei gleichen Umständen, mit dem letztern der Fall ist. Vielleicht ist dieser Uebelstand sowohl in der krystallinischen Beschaffenheit der Theilchen, wie auch in der voluminösen Ablagerung des gefällten Bleiweißes begründet. Ersteres wird nämlich veranlassen, dass der Anstrich durchscheinend und graulich ist, und das gröfsere Volumen, dass mehr Oel als bei geringerm Volumen absorbirt wird, wodurch der Anstrich nothwendig dünner oder weniger deckend werden muss. Da nun der Schwerspath gleichfalls krystallinisch ist und auch ein geringeres specifisches Gewicht, als das kohlen-saure Bleioxyd hat, so müssen die mit Schwerspath versetzten Sorten in dem Verhältniss weniger deckend werden, je mehr Schwerspath sie enthalten.

Bei dem Malen und Tünchen ist nun gewöhnlich die Arbeit die Hauptsache, so dass ein oder zwei Anstriche mehr den Consumenten mehr geniren, als ein etwas höherer Preis, und ist darin der Grund zu suchen, weshalb das gefällte Bleiweiß bei uns keinen Eingang finden will, obgleich dessen Fabrikation weit bequemer, wohlfeiler, der Gesundheit der Arbeiter nicht so nachtheilig und auch mit minder großen

Capital-Anlagen verbunden ist. Denn 2 Ohm Essig (640 Pfd.) nehmen nahe an  $1\frac{1}{2}$  Ctr. Bleioxyd auf, wovon nahe 1 Ctr. Bleiweiß durch Kohlensäure ausgefällt wird. Die davon abgelassene Flüssigkeit lässt sich aufs Neue mit ungefähr 90 Pfund Glätte beladen, wovon ebenfalls ungefähr 100 Pfd. Bleiweiß abfallen u. s. w., so dass bei einem nur geringen Verluste an Essig oder Bleizuckerlösung, und also bei einer nur geringen Ergänzung dieses Verlustes, die Glätte unausgesetzt mit einer Vermehrung von 18 Proc. in Bleiweiß umgewandelt werden kann.

Diese großen Vortheile machen es wünschenswerth, dass sich das Thénard'sche Princip weiter bewähren und dass man durch dasselbe ein Bleiweiß erzielen möchte, welches dem der ältern Methode für die Anwendung nichts nachgiebt. Wir lassen deshalb hier noch einige Abänderungen in dem Verfahren folgen, die wenigstens dazu dienen können, den verständigen Fabrikanten den Weg zu zeigen, auf dem es ihnen gelingen dürfte, das dem aus verdünnten Lösungen gefällten Bleiweiße zustehende geringe Deckvermögen zu verbessern.

Es ist nämlich nicht unumgänglich nöthig, einen wirklichen klaren Bleiessig (die Auflösung des basisch-essigsäuren Bleioxyds) besonders darzustellen, um denselben mittelst Kohlensäure auszufällen, sondern es genügt vollkommen, eine feingemahlene Glätte, sobald diese nur rein genug ist — was jedoch bei der käuflichen Glätte nie der Fall ist, und muss daher hierzu das Bleioxyd, nach der oben angeführten Methode, aus unlegirtem Blei besonders dargestellt werden — mit so viel destillirtem Essig oder Bleizuckerlösung, damit das Ganze einen dickflüssigen Brei abgebe, in ein Fass zu bringen, und diesen Brei, unter Zuleitung von Kohlensäure, durch ein Schaufelwerk langsam aufzurühren. Die Absorption der Kohlensäure geht ziemlich rasch von Statuten und wird nach kurzer Zeit sämmtliches Bleioxyd in kohlen-saures und eine dem Essigsäuregehalte des Essigs entsprechende Menge neutralen essigsäuren Bleioxyds verwandelt. Die Operation ist vollendet, so wie der Brei die gehörige Weiße hat und Lackmuspapier stark röthet. Das gewonnene Bleiweiß wird wiederholt und mit vielem Wasser ausgewaschen, die ersten Waschwasser mit etwas Bleizuckerzusatz aufs Neue mit der entsprechenden Menge Glätte in das Fass gebracht, Kohlensäure, unter Drehung des Schaufelwerks, zugeleitet u. s. w.

Noch vortheilhafter scheint ein von Benson (*D. p. J. Bd. 74. p. 223*) angegebenes Verfahren zu seyn, nach welchem der höchst feingemahlene Glätte nur  $\frac{1}{5000}$  Essigsäure zugemischt wird, so, dass sie dadurch nur oben feucht wird, worauf sie in ein Fass gebracht wird, welches, unter steter Zuleitung von Kohlensäure, sich langsam um seine hohle Axe bewegt. Die Kohlensäure wird ziemlich rasch absorbiert, indem sich eine, dem Essigsäure-Quantum entsprechende Menge basisch-essigsäures Bleioxyd bildet, welches von der Kohlensäure sofort in kohlen-saures Bleioxyd und neutrales essigsäures Bleioxyd zerlegt wird, welches letztere wieder Bleioxyd aufnimmt u. s. w., bis endlich alles Bleioxyd in Bleiweiß umgewandelt ist. Dieses Verfahren entspricht der oben gegebenen Theorie über die Bildung des amorphen Bleiweißes (nach der holländischen Methode) durchaus, und soll, nach der Versicherung des Verfassers, das dabei nach gehörigem Auswaschen erhaltene Bleiweiß dem holländischen in nichts nachstehen. Ist es begründet, dass das holländische Bleiweiß, indem es sich gleichsam auf trockenem Wege bildet, nur in der ihm mangelndem Krystallinität von dem gefällten Blei-

weifs verschieden ist, dass nämlich der Gehalt des ersten an Bleioxydhydrat mehr zufällig (von mangelnder Kohlensäure herrührend) und deshalb ohne Einfluss bei der Anwendung ist, so möchte allerdings durch das Benson'sche Verfahren ein ihm sehr ähnliches Produkt auf directerem und zuverlässigerem Wege erzielt werden können.

Auf ein ähnliches Verfahren liess sich auch Mangham (s. *Reperatory of Patent-Invention*. März 1838, p. 166) ein Patent ertheilen. Statt der Essigsäure als Zusatz zur Vermittlung der Absorption der Kohlensäure wendet derselbe eine Kochsalzlösung an und erzeugt die Kohlensäure aus brennenden Kohlen, durch die er Luft pumpt. Die von den Kohlen aufsteigenden Gasarten treten, ehe sie zu dem langsam bewegten Gemenge aus Bleioxyd und Kochsalzlösung gelangen, durch eine Art von Woulfischen Apparat, um an das Wasser desselben die mit fortgerissenen Staub- und Aschentheilchen abzusetzen u. s. w. Die Bleiweifsbildung findet hierbei dadurch statt, dass sich Chlorblei und Aetznatron erzeugen, welches letztere die Kohlensäure aufnimmt, so dass kohlen-saures Natron entsteht, welches jetzt das Chlorblei zerlegt, indem kohlen-saures Bleioxyd und aufs Neue Chlornatrium gebildet werden u. s. w., bis auf diese Weise sämmtliches Bleioxyd in kohlen-saures Bleioxyd umgewandelt ist.

Bleiweifs aus granulirtem Blei darzustellen, das, mit Potaschenlösung oder auch blofs mit reinem Wasser (Regenwasser) angefeuchtet, unter Zuleitung von Luft in einem um seine Axe beweglichen Fasse in Bewegung gehalten wird, wobei sich das Blei auf Kosten des Sauerstoffs und des Kohlensäuregehalts der Luft in kohlen-saures Bleioxyd nach und nach umwandeln würde, möchte, der bewegenden Kraft, die dazu nöthig, wie wegen des zu langsam vorschreitenden Processes, sich nicht praktisch machen. (S. *Precht's Encyclopädie*, Bd. II, S. 464.)

Auf ähnliche Weise würde auch nach dem Benson'schen Principe Bleiweifs entstehen, wenn granulirtes Blei, welches durch stärkere Essigsäure feucht gehalten und unter Bewegung und bei angemessenen Temperaturen, dem Zutritte von Luft und Kohlensäure ausgesetzt würde. Auf diesem Wege gewonnenes Bleiweifs müsste dem holländischen wohl in keiner Hinsicht nachstehen.

Das Bleiweifs wird hauptsächlich zum Malen und Tünchen, mit trocknenden Oelen, vorzüglich Leinölfirniss, angerieben, in grossen Quantitäten verbraucht. Es ist leicht einzusehen, dass eine solche Oelfarbe um so leichter trocknet und einen um so dichtern (deckendern) Anstrich, wie schon oben bemerkt, liefert, je weniger Oel eine gegebene Menge Bleiweifs beim Anreiben absorbirt. Bleiweifs ist also um so besser zu diesem Zwecke, je dichter es ist, worin wohl hauptsächlich der Unterschied zwischen dem holländischen und dem französischen (gefällten) Bleiweifs liegen mag. Da indessen eine Bleiweifsölfarbe besser trocknet als z. B. Schwerspath- oder Kreide-Oelfarbe, so geht wohl daraus hervor, dass das Bleiweifs das Trocknen sehr befördert, sey es nun, indem es die im Oele noch vorhandenen Schleimtheile besser bindet, oder, indem es einen Theil des Oels unter Mitwirkung noch vorhandener Feuchtigkeit, in Fettsäure und Oelsüfs zerlegt. Dieser chemische Einfluss des Bleiweifs beim Trocknen der Oelfarben dürfte nun leicht nach dem chemischen Unterschiede des Bleiweifs selbst verschieden seyn, indessen scheint hierin kein Unterschied in den 2 Hauptsorten desselben zu bestehen, und klagen die Techniker stets nur über ge-



ringeres Deckvermögen (Graubleiben der ersten Anstriche) beim französischen Bleiweiß und nie über langsames Trocknen.

Der 3 bis 4 mal wiederholte Anstrich mit Bleiweißölfarbe ist anfänglich völlig weiß (Schwerspath, Kreide, Gyps u. s. w. geben, ihrer Krystallinität wegen, einen grauen Anstrich, welche Eigenschaft das französische Bleiweiß wenigstens für die ersten Anstriche theilt), wenn das Austrocknen bei Licht- und Luftzutritt stattfand; im Dunkeln ändert sich derselbe jedoch zu einem mehr oder weniger auffallenden Rauchgelb um, welche Farbe, wenn der Anstrich aufs Neue dem Lichte ausgesetzt wird, allmählig wieder schwindet u. s. w. Diese Veränderlichkeit der Farbe der Bleiweißölfarbe ist beim holländischen Bleiweiß viel auffallender, als beim französischen. Der Grund hiervon scheint der zu seyn, dass immer etwas Oel des Anstrichs beim Austrocknen auf die Oberfläche tritt, und davon um so mehr, je dicker oder deckender der Anstrich ist. Wirkt nun Licht auf den Anstrich ein, so bleicht sich diese Oelschicht; im andern Falle aber tritt die gelbe Farbe desselben hervor. Das französische Bleiweiß liefert nun einen dünneren Anstrich; es wird daher bei diesem das Hervortreten des Oels wieder bemerkbar seyn und derselbe also weniger veränderlich sich verhalten. Mulder (*s. Erdm. u. March. J. f. p. Chemie, Bd. 19, S. 77*) behauptet sogar, dass Bleiweißanstrich um so unveränderlicher sey, je mehr Kohlensäure das Bleiweiß desselben enthalte, dass also erwähnte Veränderlichkeit auf Rechnung des Bleioxydhydrat-Gehalts des holländischen Bleiweißes zu folgern sey, was jedoch unwahrscheinlich ist, da der Anstrich bei erneuertem Zutritt von Licht meist seine frühere Weise wieder erhält.

Nach den Analysen von Mulder (a. a. O.) sind die im Handel vorkommenden reinen Sorten des holländischen Bleiweißes, wozu auch das Kremser und Englische gehört, Gemische von neutralem kohlensauren Bleioxyd mit einem noch nicht isolirt dargestellten Bleioxydhydrat, die mit den Formeln  $PbO, H_2O + 2 PbO, 2 CO_2$ ;  $PbO, H_2O + 2 \frac{1}{2} PbO, 2 \frac{1}{2} CO_2$  und  $PbO, H_2O + 3 PbO, 3 CO_2$  nahe übereinstimmen. Der Gehalt an Bleioxydhydrat in allen käuflichen Bleiweißsorten ist sehr problematisch. Wenn irgend eine Sorte Bleiweiß mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die saure von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Baryt übersättigt wird, so erhält man stets eine geringe aber wohl bestimmbare Menge essigsäuren Baryt. Dieses Salz rührt von sechsfach basisch essigsäurem Bleioxyd her, was in sehr vielen Fällen, und namentlich von Payen, als Bleioxydhydrat beschrieben worden ist. Alle Bleiweißsorten müssen ihrer Darstellung nach dieses basische Salz enthalten, und da sich darum auf 6 At. Bleioxyd nur 4 At. Kohlenstoff, oder wenn man will, Kohlensäure befinden, die man bei der Calcination daraus erhält, so erklärt dies die, der Rechnung nach, fehlende Kohlensäure, welche erforderlich seyn würde, um alles Bleioxyd in kohlensaures Salz zu verwandeln. Alle harten Bleiweißsorten, namentlich das Kremser- und Schieferweiß, erlangen ihre Härte und ihren Glanz durch Benetzung mit essigsäurem Bleioxyd; die weichen Sorten enthalten weit weniger basisch essigsäures Salz. Außerdem enthält das holländische Bleiweiß stets etwas metallisches Blei, Schwefel- und Chlorblei. Reines Bleiweiß der einen oder der andern Sorte muss daher sich in verdünnter Salpetersäure vollständig auflösen lassen. Zusätze von Schwerspath und schwefelsäurem Bleioxyd bleiben dabei als ungelöst zurück. Kreide-, Knochenasche-Zusätze kommen wohl nur sehr selten vor (des grö-

fseren Volumens wegen würde ein solches Bleiweiß keinen Käufer finden). Auf Kreidgehalt prüft man das Bleiweiß leicht, indem man es mit Essigsäure in der Wärme behandelt, durch die filtrirte Lösung so lange Schwefelwasserstoff leitet, als noch ein Niederschlag von Schwefelblei erzeugt wird, und zu der vom letztern abfiltrirten Flüssigkeit Kleesäure fügt; erfolgt durch letztere ein Niederschlag, so ist von der Kreide abstammender Kalk vorhanden, deren Menge man erfährt, wenn man die Flüssigkeit durch kohlen-saures Kali zersetzt, den in kohlen-saurem Kalk bestehenden Niederschlag gut auswäscht, trocknet und wägt. — Gegenwart von phosphorsaurem Kalk (Knochenasche) erfährt man, wenn man das Bleiweiß mit Salpetersäure behandelt, die Lösung zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Weingeist digerirt; nimmt derselbe ein an der Luft zerfließliches Salz auf, so stammt dasselbe von der Knochenasche ab. Ferner darf der durch Aetzkali in der Salpetersäure-Lösung des Bleiweißes anfänglich erhaltene Niederschlag sich gegen einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht unauflöslich verhalten.

Da das Bleiweiß, dem Bleioxyd und den löslichen Bleisalzen gleich, innerlich wie, mit der Zeit, auch äußerlich ein Gift ist, so muss bei der Fabrikation desselben die größte Reinlichkeit und Vorsicht beobachtet werden. Vor dem Bleiweiß-Staub schützen sich die Arbeiter durchs Verbinden von Mund und Nase mit einem etwas feuchten Tuche. Auch wird ihnen öfteres Wechseln und Reinigen der Kleider, öfteres Baden und Genuss von fetten Speisen anempfohlen. Bei aller Vorsicht sind sie dennoch zuweilen den Folgen einer Vergiftung, nämlich der Bleikolik, ausgesetzt. Als Gegengift dienen Limonaden von sehr verdünnter Schwefelsäure, besser aber noch verdünnte Auflösungen von schwefelsaurem Natron, Magnesia u. s. w. J. L.

**Bleizucker** (Neutrales essigsäures Bleioxyd; *Saccharum Saturni*; *Acetas plumbiens*; *sucré de Saturne*; *sel de Saturne*; *Acétate de plomb*). Formel:  $PbO, \bar{A}$ .

Zusammensetzung.

Wasserfrei.

1 At. Essigsäure. . . . .	643,2	—	31,48
1 » Bleioxyd . . . . .	1394,5	—	68,52
<hr/>			
1 At. trocknes essigsäures Bleioxyd . . . . .	2037,7	—	100,00

Krystallisirt.

1 At. essigsäures Bleioxyd . . . . .	2037,7	—	85,68
3 » Wasser . . . . .	337,4	—	14,32
<hr/>			
1 At. krystallisirtes Salz . . . . .	2375,1	—	100,00

**Eigenschaften.** Das neutrale essigsäure Bleioxyd krystallisirt in farblosen Nadeln und vierseitigen Prismen von anfangs zuckersüßem, später zusammenziehendem widrig metallischem Geschmack. Die Krystalle enthalten  $14\frac{1}{2}$  Proc. Krystallwasser, welche sie im luftleeren Raum in Gegenwart von Schwefelsäure vollständig verlieren, indem sie dabei zu Pulver zerfallen. An der Luft verwittert das krystallisirte Salz langsam und unvollständig und erfährt durch den Kohlensäure-Gehalt derselben theilweise eine Zersetzung, wobei Essigdämpfe weggehen. Allmählig erwärmt fängt es bei  $+ 57,5^\circ$  an, in seinem Krystallwasser zu schwellen und giebt dasselbe bei vorsichtigem Erwärmen vollständig un-

ser Hinterlassung von wasserleerem Salze ab. Bei höheren Temperaturen wird es zersetzt; bei der trocknen Destillation bleibt pyrophorisches Kohlenblei zurück, indem sich flüchtige Producte, vorzüglich Aceton (vergl. d. Art.) bilden. — Der Bleizucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in  $1\frac{1}{2}$  Theilen Wasser und in 8 Theilen Alkohol. Die wässrige Auflösung giebt bei zu raschem Verdampfen Essigsäure ab; es wird dieselbe von Ammoniak in basisches Salz ( $3\text{PbO}$ ,  $\bar{\text{A}}$ ) verwandelt; bei Ueberschuss dieser Base schlägt sich dagegen Bleioxyd nieder. Erhitzt man wasserfreien Bleizucker vorsichtig auf  $280^\circ$ , so schmilzt er, geräth ins Sieden und zersetzt sich in entweichende Kohlensäure und Aceton, während die zurückbleibende Masse erstarrt; diese ist andert-halb-basisches essigsäures Bleioxyd,  $3\text{PbO} + 2\bar{\text{A}}$ . — Der Bleizucker verliert also bei  $280^\circ \frac{1}{2}$  seiner Essigsäure, die in obige Producte zerfällt. (Wöhler, Matteucci.)

Darstellung. Die Fähigkeit des Bleizuckers, den Alaun unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd in ein Gemenge von essigsäurem Kali und essigsaurer Thonerde (mit etwas unzersetztem Alaun) zu verwandeln, oder, technisch zu reden, damit Alaunbeize zu bilden (vergleiche d. Art.), ist es vorzugsweise, welche seine ausgedehnte Anwendung in der Färberei und dem Kattundruck bedingt und zur fabrikmässigen Darstellung desselben Veranlassung gegeben hat. Man gewinnt den Bleizucker auf zwei verschiedenen Wegen.

1) Nach dem älteren Verfahren verwandelt man das Blei durch Gießen, nicht durch Walzen, in dünne Bleiplatten, welche man zerschneidet und in thönerne (steingutene) Töpfe bringt. In letzteren befindet sich etwas Essig, und zwar so viel, dass die eingesetzten Bleiplatten gerade zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchen. Dadurch, dass man die so disponirten Gefäße einer Temperatur von 15 bis  $18^\circ$  R. aussetzt, findet eine Corrosion der Bleiplatten statt, welche mit derjenigen vollkommen übereinkommt, welche bei der Gewinnung des Bleiweisses (s. d. Art.) nach der holländischen Methode auf dieselbe Art eingeleitet wird. In Folge der gleichzeitigen Einwirkung des feuchten Essigsäuredampfs und der atmosphärischen Luft überzieht sich der aus der Flüssigkeit hervorragende Theil der Platte mit Bleiweiss oder Bleioxyd in Gestalt einer Rinde. Sobald diese sich in einem gewissen Grade gebildet hat, wendet man die Platten in den Töpfen um, so dass, was vorher eingetaucht war, nunmehr hervorragt, und umgekehrt; dadurch löst sich das Oxyd des ersten in dem Essig auf, während das letztere sich mit solchem überzieht. Mit dieser Operation, welche man täglich mehrmals wiederholt, wird so lange fortgefahren, bis sich der Essig, als mit Bleioxyd gesättigt, erweist, oder wenigstens nur noch sehr wenig darauf einwirkt. Der flüssige Inhalt der Thongefäße wird nun in Abdampfpfannen zusammengegossen. Es besteht derselbe aus einer Auflösung von neutralem essigsäurem Bleioxyd, welche durch suspendirte Theilchen metallischen Bleies und ungelösten Bleioxyds ein milchiges, ins Grauliche ziehendes Ansehen hat. Das Abdampfen geschieht anfangs ohne weitere Klärung der Flüssigkeit in Blei, verzinnem Kupfer oder auch geradezu in Kupfer (wobei man Stücke metallischen Bleies in die Flüssigkeit legen muss, um die Aufnahme von Kupfer zu verhüten) bis auf  $\frac{2}{5}$  des anfänglichen Volums, wobei noch ein großer Theil des suspendirten Oxyds aufgenommen wird und die Sättigung der Säure vervollständigt. Was sich von der Trübung bis dahin nicht gelöst hat, wird durch Absetzenlassen ent-

fernt und die klare Flüssigkeit alsdann weiter abgedampft bis zu dem Punkte, wo ein Tropfen, zur Probe auf einen kalten Körper gebracht, rasch krystallisirt. Nunmehr, nachdem man der Auflösung einige Ruhe zur vollständigen Klärung gegönnt hat, zapft man sie entweder in glisirte thönerne Kasten oder Holzgefäße und lässt das Salz anschießen. Es gesteht in der Regel zu einer aus ineinander verwobenen Nadeln bestehenden Salzmasse, von welcher man die Mutterlauge sorgfältig abtropfen lässt. Man kann diesen Rückstand, der unreinen, gelb anschießenden Bleizucker enthält, mehrmals einer neuen Quantität Auflösung zusetzen, worauf man sie mit kohlen-sauren Alkalien fällt und das erhaltene kohlen-saure Blei, wie in der folgenden Methode, in Bleizucker verwandelt. — Das beschriebene Verfahren gewährt zwar auf der einen Seite den Vortheil der größern Reinheit des Salzes und des Umstandes, dass man nur neutrales Salz erhält, sie ist indessen wegen der damit verknüpften Umständlichkeit und des großen Zeitaufwandes andertheils ziemlich kostspielig. Viel expeditiver und wohlfeiler ist

2) das neuere Verfahren, nach welchem man geradezu Bleioxyd, nämlich Bleiglätte, in Essig auflöst. Die Anwendung des käuflichen Essigs bringt nun den doppelten Missstand mit sich, dass in Folge der, von extractiven Bestandtheilen herrührenden, gelben Farbe des Essigs das gebildete Salz unrein ausfällt (es entstehen dann gelbliche, nicht leicht zu reinigende Krystalle), und endlich wegen der großen Verdünnung, in welcher sich die Säure im Essig befindet, langsamere Auflösung erfolgt und ein langwieriges und kostbares Abdampfen nöthig wird. Zudem gewinnt durch ersteren Umstand der bereits fertig gebildete Theil Bleizucker Zeit, seiner Eigenschaft gemäß, von dem noch vorhandenen Bleioxyd noch 2 Atome aufzunehmen und damit basisch-essigsäures Bleioxyd,  $3 \text{PbO}, \bar{\text{A}}$ , zu bilden. In der That hat man nach beendigter Auflösung nichts anders als dies basische Salz und bei sehr schwachem Essig auch sechstel-essigsäures Blei,  $6 \text{PbO}, \bar{\text{A}}$ , welche man noch mit so viel Essig versetzt, bis die Lösung Lackmus röthet, d. h. sich in Bleizucker umgewandelt hat, dann abdampft und krystallisirt. Diese Uebelstände werden nicht allein umgangen, sondern auch außerdem wesentliche Vortheile erreicht, wenn man anstatt Essig eine durch Reinigung und Concentration des Holzeßigs dargestellte Säure wählt, welche natürlich von empyreumatischen Stoffen und schweflicher Säure rein seyn muss. Es ist klar, dass eine starke Säure sogleich, wegen der raschen Einwirkung, neutrales Salz bilden und dass es ferner einen gewissen Concentrationsgrad der Säure geben muss, bei dem der Wassergehalt der Säure eben hinreicht, um den gebildeten Bleizucker in der Wärme noch aufgelöst zu erhalten. In diesem Falle hat man nicht nöthig, abzudampfen, die Krystallisation erfolgt durch bloßes Abkühlen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Säure von 8° B. beiden Bedingungen Genüge leistet. Eine solche Säure enthält 38,5 Proc. trockne Säure, es erfordern mithin 100 Theile derselben 83,7 Theile Bleioxyd, um Bleizucker zu bilden. Zu dem Ende übergießt man die feingemahlene Glätte in dem angeführten Verhältniss mit Essigsäure in einem passenden Kessel; die Auflösung geht unverzüglich und so rasch vor sich, dass hinreichende Wärme frei wird, um allen gebildeten Bleizucker in Auflösung zu erhalten. Um indessen Zeit zum Decanthiren zu gewinnen, unterstützt man die Operation durch etwas weniges Feuer unter dem Kessel. Sollte die zu klärende Auflösung zu concentrirt ausfallen und eine zu compacte Krystal-

lisation zu fürchten seyn, so wendet man das zur Reinigung der Gefäße angewendete Waschwasser zur Verdünnung an, bis das Aräometer etwa  $50^{\circ}$  zeigt. Sobald sich das Unaufgelöste abgesetzt hat, bringt man die Flüssigkeit in den irdenen Kasten zur Krystallisation. Nach Verlauf von  $1\frac{1}{2}$  Tagen ist der Anschuss vollendet, man lässt die Mutterlauge rein abtropfen und trocknet die Krystalle. Aus obigen 183,7 Theilen Mischung erhält man 142 Th. Bleizucker (kryst.) und zwar  $\frac{3}{4}$  in Krystallen und  $\frac{1}{4}$  als Mutterlauge. Letztere, welche basisches Salz enthält, wird so oft bei neuen Operationen hinzugesetzt, bis dieses sich so weit angehäuft hat, dass es die Krystallisation hindert, worauf man mit kohlen-sauren Alkalien fällt. Es entsteht kohlen-saures Bleioxyd, welches man mit der Glätte auflöst, und essigsäures Natron, woraus man die Essigsäure mittelst Schwefelsäure wieder gewinnt. Zuweilen wird auch die Mutterlauge für sich eingedampft, das Product durch Umkrystallisiren gereinigt und der Rest endlich gefällt. Die käufliche Glätte, wie sie jederzeit zur Auflösung angewendet wird, ist unrein; hieraus erklärt sich der geringe Rückstand, der jedesmal bleibt und sorgfältig gesammelt wird. Es besteht nämlich aus Bleioxyd (Ueberoxyd?), Kupferoxyd und zum großen Theile aus Silber (aus dem Werkblei stammend), worauf er ausgebeutet wird. Das Kupfer, welches sich zum Theil auflöst, ertheilt dem Bleizucker einen Stich ins Azurblaue, welcher von vielen Käufern gesucht wird; sollte das Gegentheil statt finden, so reicht es hin, in die Säure einzelne Bleiplatten zu legen.

Außer der oben berührten Anwendung zu Alaunbeitze dient der Bleizucker in der Medicin gegen Phthisis etc. und zur Darstellung mehrerer Verbindungen der Essigsäure. Bleioxyd wird von der wässrigen Auflösung schon in der Kälte aufgelöst, indem Bleiessig (s. d. Art.) und sechstel-essigsäures Bleioxyd gebildet wird. J. L.

Bleichen (*blanchiment, bleaching*) bezeichnet die verschiedenen Verrichtungen, durch welche man Stoffen ihre natürliche oder zufällige Farben in Folge chemischer Veränderung oder Zerstörung derselben entzieht, um jene im weissen, farblosen Zustande zu erhalten.

Die Farbestoffe nicht mineralischer Abstammung, insofern sie sehr zusammengesetzte und mithin sehr lockere Verbindungen sind, weichen in der Regel einem durch eine chemische Action auf sie ausgeübten Impulse der Zerstörung leicht, und zwar leichter als die unter gleichen Umständen sich befindenden festeren Verbindungen. Es kann aus diesem Grunde ein Farbestoff früher zerstört werden als der Körper, welchem er anhängt, ohne dass der letztere im Mindesten angegriffen werde. Alles Bleichen ist einzig auf diese Möglichkeit, d. h. auf die im Vergleich zum Farbestoff viel grössere Beständigkeit des zu bleichenden Körpers gegründet, und das Wesen der Kunst besteht in dem Hervorrufen solcher Bedingungen, unter welchen, ohne den zu Grunde liegenden Stoff zu gefährden, die anhängenden Pigmente zerstört und in einen Zustand gebracht werden, in welchem sie löslich, also leicht entfernbar sind. Seiner hohen Wichtigkeit im practischen Leben und des bedeutenden Umfanges wegen, in welchem es betrieben wird, nimmt das Bleichen der verschiedenen Faserstoffe und der aus ihnen erzeugten Garne und Gewebe unter allen hier einschlagenden Fällen bei weitem den ersten Rang ein und verdient vorzugsweise hier berücksichtigt zu werden. Die dafür im Großen allein anwendbaren chemischen

Bleichmittel sind Licht, Luft und Feuchtigkeit zusammenwirkend in der Rasenbleiche, die kohlen-sauren und ätzenden Alkalien, das Chlor als Gas, als Chlorwasser und in den chlorichtsauren Alkalien, und die schweflichte Säure.

Um die Theorie der einschlagenden chemischen Prozesse ins Klare zu setzen und den Leser zu einer richtigen Beurtheilung der verschiedenen practischen Verfahrungsweisen zu führen, besprechen wir bei einer kurzen Darlegung dieser letzteren zugleich die chemische Wirkungsweise der genannten Bleichmittel.

Wir betrachten

### I. Die Rasenbleiche, auch natürliche Bleiche genannt.

Sie wird nur für baumwollene und leinene Garne und Gewebe angewandt. Wir reden, weil sie die einfachere ist,

#### A) zuerst von der Rasenbleiche der Baumwollzeuge.

Die rohe Baumwolle ist von Natur mit einem Firniss überzogen, welcher, mit Ausnahme der sogenannten Nankingwolle, nur schwach gefärbt ist und den Bleichmitteln leicht weicht. Durch das Bleichen soll aufser diesen natürlichen Pigmente der Baumwolle auch die Schlichte und andere zufällige Unreinigkeiten vom Spinnen und Weben her entfernt werden. Das Bleichverfahren besteht deshalb

1) in einer vorbereitenden Operation. Durch Einweichen der Gewebe in kaltem, im Winter etwas angewärmtem Flusswasser wird in der, Kleber und Stärkemehl haltenden, Weberschlichte eine Gährung hervorgerufen, die aus der zuckerigen und geistigen bald in die saure übergeht. In der gebildeten Essigsäure wird der Kleber und anderer anhängender Schmutz löslich; auch wird zugleich der Faden des Gewebes aufgeschwellt. Ehe noch die Gährung in die Fäulniss übertritt, welches je nach Art der Gewebe und der Witterung in 1 bis 6 Tagen geschehen kann, muss die Operation unterbrochen werden. Die Zeuge werden durch Waschen im Fluss und durch mechanische Behandlung in der Walke, der Pretschmaschine oder dem Waschrade (*dashaheel*) gereinigt und alles durch die Gährung löslich gewordene weggeschafft.

2) Hierauf folgt die Hauptoperation, das eigentliche Bleichen. Die Zeuge werden auf der Wiese, dem Bleichplatze, der Einwirkung der Luft, des Sonnenlichts und der Feuchtigkeit ausgesetzt, je nach der Witterung 2 bis 6 Tage, dann mit heifser alkalischer Lauge behandelt, gebeucht. Dieses wird wechselnd wiederholt, in den Sommermonaten 2 bis 3mal, im Winter 3 bis 4mal bis zur Darlegung der völligen Weifse.

3) Die letzte Reinigung geschieht in einem kalten oder lauwarmen Sauerwasser, aus sehr verdünnter Schwefelsäure; darin werden die Zeuge 24 Stunden eingelegt, darauf durch Waschen und Walken wohl gereinigt und getrocknet und können jetzt als fertig gebleicht in den Handel gebracht werden.

Höchst wahrscheinlich wirkt bei diesem Prozesse die atmosphärische Luft bei anwesender Feuchtigkeit (Thau, Regen, absichtlichem Begießsen) und unter wesentlich förderndem Einfluss des Sonnenlichtes oxydirend auf das der rohen Baumwollfaser anhaftende falbe Pigment. Ob Kohlen-säure ausgeschieden werde, ist durch directe Versuche nicht entschieden. Eben so wenig die in neueren Zeiten geltend gemachte Ansicht, als wirke die Rasenbleiche dem Pigment Wasserstoff entziehend. Jedenfalls

vermag Luft, Licht und Wasser, selbst ohne Mithülfe von Alkalien, die Faser gänzlich zu entfärben. Zugleich wird durch die Einwirkung der Atmosphärlinien das Pigment weit löslicher in den Alkalien und kann somit durch das folgende Beuchen weggeschafft werden.

Das zuletzt folgende Sauerbad entfernt alle aus dem Wasser und aus der Lauge auf das Zeug übertragenen Erdtheile und nimmt zugleich den letzten Antheil des Alkalis weg, welcher durch bloßes Auswaschen im Wasser nicht von der Faser getrennt wird. Da diese Salze meist Kalksalze sind, wäre Salzsäure der Schwefelsäure vorzuziehen.

Der angegebene Gang des Bleichverfahrens wird im Allgemeinen allerwärts eingehalten; im Einzelnen aber finden viele Abweichungen Statt, von denen wir nur die wichtigsten betrachten.

Dem Einweichbad wird zuweilen Roggenmehl oder Kleie zugesetzt als ein die Gährung förderndes Mittel; dieses, so wie Erhöhung der Temperatur kann nach Jahreszeit, Qualität der Zeuge und der angewendeten Schlichte nöthig werden. Zusätze aber von Kalkmilch, von Asche oder Potasche, die hier und da üblich sind, erschweren die Gährung, wirken also nur hindernd.

Wenn die Schlichte mit Oelen oder Fetten versetzt ist, so setzen sich die während der Gährung erzeugten Fettsäuren unlöslich auf den Faden und hindern, wenn die Zeuge zum Druck bestimmt sind, den guten Erfolg des Färbens und der Buntbleiche. Solche Gewebe werden nicht fermentirt, sondern mehrere Stunden in Wasser gekocht und dann gewaschen und gewalkt. Zum Beuchen, welches in kleinen Etablissements gewöhnlich noch durch Aufschütten der in einem Kessel erwärmten Lauge, in größern mittelst des Decroizilleschen oder des Englischen selbst aufschüttenden Beuchapparats geschieht, können kohlen-saure oder ätzende Alkalien gebraucht werden. Die letzteren beschleunigen die Arbeit und bringen bei Baumwolle keinen Nachtheil. Sehr wirksam ist auch eine mit Seife versetzte Aetzlauge. ( $\frac{1}{6}$  Seife vom Gewicht der angewandten Potasche, jedoch nur in der ersten Beuche.) Auf 10 Centner Baumwolle werden ohngefähr 60 Pfund guter Potasche auf die erste, 50 Pfd auf die zweite, 40 Pfd auf die dritte und 30 Pfd auf die vierte Lauge verwendet; durch Anwendung von Aetzlauge wird diese Menge um  $\frac{1}{4}$  vermindert; sie läßt sich bei dampfdicht verschlossenen Beuchapparaten abermals um  $\frac{1}{4}$  vermindern. Die Dauer des Kochens richtet sich auch nach den Einrichtungen und der Qualität des Stoffes von 3 bis 10 Stunden.

In Englischen und Französischen Bleichereien ist es üblich, unmittelbar auf das Fermentiren und vor dem Beuchen ein Kalkmilchbad zu geben, von 1 Pfd Kalk auf 10 Stück, 50° warm,  $\frac{1}{4}$  Stunde lang; worauf die Waare durch Waschen im Fluss, durch das Waschrad und die Ausdruckmaschine zum Beuchen vorbereitet wird. Der Kalk wirkt beträchtlich aufs Weißwerden, wird aber schädlich durch seine Einwirkung auf den Kleber der Mehlschlichte, wenn diese nicht vollkommen durch die Fermentation und darauf folgende mechanische Reinigung beseitigt ist.

#### B) Rasenbleiche der Leinwand.

Der Hanf- und Flachsstengel besteht

- 1) aus der spröden Pflanzenfaser, welche als holzige Röhre das Innere des Stengels bildet, die Agen oder Schaben,
- 2) aus der fadigen Faser, welche als eine bastartige Hülse die innere Röhre umkleidet, und
- 3) aus der äußeren Rinde.

Durch einen aus Pflanzenleim, Harz und Gummi gebildeten Firniß sind diese Theile fest mit einander verbunden, gleichsam zusammengeleimt. Wird die fadige Faser von der Rinde und dem holzigen Theile auf die Weise getrennt, dass die reife Pflanze scharf ausgetrocknet wird, so dass alle weichen Theile erhärten und sich zerreiben lassen, was zwischen gefurchten Walzen und durch Schlagen geschieht, wobei die Agen von der fadigen Faser abfallen; so hat die bloßgelegte Faser eine hellfalbe Farbe, welche durch heißes Seifenwasser und ein einmaliges Auslegen an die Luft vollkommen ausgebleicht werden kann. Wird aber der Zusammenhang der Theile des Flachs- und Hanfstengels auf dem gewöhnlichen Wege des Röstens auf feuchtem Rasen oder unter Wasser gelöst, so wird hierbei die Pflanze einer Gährung unterworfen, welche bis zur anfangenden fauligen Gährung fortgesetzt werden muss, und durch welche das Gummi, der Pflanzenleim u. s. w. zerstört wird. Wird die Operation im rechten Zeitpunkte unterbrochen, so löst sich die Hülse leicht, die Fasern trennen sich gern, haben ihre Sprödigkeit verloren, ihre Zähigkeit behalten, aber eine mehr oder weniger dunkle Farbe erhalten. Eine aus der Gährung hervorgegangene moderartige Substanz hat sich nämlich fest an die ursprünglich farblose Faser angesetzt und ihr diese dunklere Farbe gegeben; welche, wenn die Pflanze der fauligen Gährung etwas über den rechten Augenblick hinaus überlassen geblieben war, bis zum dunkelfalbbraunen steigt. Diese färbende Substanz ist weder in kochendem Wasser, noch in Säuren, noch in Alkalien löslich; sie erhält jedoch die Fähigkeit, sich in reinen und kohlen-sauren Alkalien aufzulösen, wenn sie der Einwirkung der Luft, des Lichts und der Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen. Diese Einwirkung wird gewöhnlich als eine höhere Oxydation des färbenden Stoffes angesehen; sie kann auch als eine Entkohlenstoffung, durch Bildung von Kohlensäure, angesehen werden; es ist wenigstens gewiss, dass diese Einwirkung schneller und kräftiger erfolgt, wenn der Faden mit Alkalien getränkt der Luft ausgesetzt wird. Nennen wir diese Einwirkung, wie üblich, eine Oxydation, so zerfällt also auch hier das Bleichen in die zwei Hauptoperationen, der Oxydation des Pigments und der Wegschaffung des oxydirten, löslich gewordenen Pigments mittelst Alkalien. Da aber diese färbende Substanz den Faden nicht nur oberflächlich überzieht, sondern auch jede Faser damit bedeckt ist, da ferner diese Substanz einen ziemlichen Theil der Leinwand selbst ausmacht (denn während Baumwolle in der Bleiche nur 4 bis 5% vom Gewichte verliert, beträgt der Abgang beim Bleichen der Leinwand an 20% und mehr), da endlich diese Substanz den für ihre Auflösung angewandten chemischen Agentien, wenn sie in verdünntem Zustande einwirken, hartnäckigen Widerstand leistet und eine Anwendung dieser Agentien in stärkerem Maasse nicht gestattet werden kann, weil sie zu gleicher Zeit mit der färbenden Materie ihre Grundlage selbst angreifen und zerstören könnten; so ist zur Erreichung dieses Zwecks oftmalige Wiederholung der Operationen nöthig.

Die Kunst des Leinwandbleichens besteht dann darin, je nach der Art des Gewebes und je nach Jahreszeit und Witterung ein solches Maass in der Zahl seiner Operationen und in den angewandten Stoffmengen zu treffen, dass ohne Gefährdung der Faser das Pigment in der möglichst geringen Zeit weggeschafft werde. Welcher Weg aber hierzu am sichersten führe, darüber herrscht unter den Praktikern noch jetzt große Verschiedenheit der Ansichten. Nach der älteren Weise glaubte man nur durch



die Anwendung schwacher und kohlenaurer Laugen und längeres oft wiederholtes Auslegen auf die Wiese den Faden ungefährdet zu erhalten. Oft erforderte hiernach das Ausbleichen der Leinwand mehr als ein halbes Jahr. Dieses lange Liegen unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit, die vielen Manipulationen und oft wiederholten Operationen müssen den Faden schwächen. Ein Beweis hierfür ist der große Gewichtsverlust der gebleichten gegen die rohe Leinwand, der beim älteren Verfahren oft bis 30% steigt. Durch die allgemeine Aufnahme des Gährenlassens und die Anwendung der sauren Bäder mit verdünnter Schwefelsäure ist zwar dieses Verfahren verbessert und abgekürzt worden; doch scheut man noch in den meisten Deutschen Bleichereien die Anwendung starker und ätzender Laugen und zieht vor, was man bei schwächeren Laugen an Wirksamkeit einbüßt, durch längere Dauer und öftere Wiederholung des Bleichens zu ersetzen. Als Beispiel geben wir eine gedrängte Darlegung des in den besseren Bleichen von Böhmen und Schlesien üblichen Verfahrens.

Die Leinwand wird zuerst in lauem Wasser, dann zum zweiten Male mit Kleienwasser der sauren Gährung überlassen. Auf das Waschen und Trocknen folgt dann nicht unmittelbar das Beuchen, sondern zuerst ein Einlegen in eine nur 20 bis 30° warme und auf 1000 Pfd Wasser nur 1 bis höchstens  $1\frac{1}{2}$  Pfd. kohlen-saures Kali enthaltenden Lauge, das sogenannte Einlaugen oder Vorbeuchen. War die Leinwand hierin 12 Stunden eingeweicht, so wird sie unausgewaschen auf die Bleichwiese gebracht, wo sie bis zum Trocknen und noch einige Stunden länger der Luft und Sonne ausgesetzt wird. Dieser Wechsel wird unter jedesmaliger Erhöhung der Temperatur beim Einlaugen, doch so, dass sie beim letzten Male nicht über 75° C. steige, zwei bis fünfmal, d. h. so oft wiederholt, bis diese Lauge bei dieser Stärke und Temperatur nichts mehr auszieht. Nachdem nun durch mechanische Behandlung in der Walke der durchs Einlaugen von der Faser gelösete Schmutz entfernt, die Leinwand getrocknet und dann wieder durch abermaliges, oft 2 bis 3 maliges Einlaugen die gewalkte Leinwand wieder mit Alkali durchtränkt ist, beginnt man erst das eigentliche Beuchen. Man nimmt aber auch hier nur eine Lauge, die auf 1000 Pfd Wasser nur 3 Pfd kohlen-saures Kali enthält und steigert die Hitze von 35° beginnend in 18 Stunden allmählig bis zur Siedhitze. Von der Lauge durchnässt und warm, wie sie ist, wird die Leinwand ohne Verzug auf die Wiese gebracht, wo sie bleibt, bis sie völlig trocken ist. Solches Beuchen und Trocknen auf der Wiese wird 8 bis 10mal wiederholt und dabei die Laugen noch etwas verstärkt, jedoch nicht über den Punkt, dass sie 4 kohlen-saures Kali auf 1000 Wasser enthalten, worauf die Leinwand zum zweiten Male gewalkt wird. Sie heißt jetzt halbweiß. Folgt abermaliges Einlaugen, darauf 2 bis 3mal Beuchen und Auslegen auf die Wiese. Die Laugen werden, je mehr man der Weisse sich nähert, wieder schwächer gemacht, auch nimmt man jetzt nicht mehr Aschenlauge, sondern Potasche oder Soda. Zugleich wird jetzt das Ausliegen auf der Wiese verlängert und die Leinwand durch Begießen feucht erhalten. Nach 8 bis 10maligem Einlaugen, 12 bis 15maligem Beuchen und eben so oftmaligem Auslegen auf der Wiese, 2maligem Begießen daselbst und 2maligem Walken, welches alles einen Zeitraum von 60 bis 70 Tagen fordert, ist die Leinwand auf den Grad der Weisse gelangt, wie man sie für den Hausgebrauch verlangt. Nur die feineren Sorten, welche als Ganzweiß

in den Handel gebracht werden, erhalten jetzt noch ein Bad aus verdünnter Schwefelsäure, werden darauf wieder eingelaugt, noch 2 bis 3mal gebeucht, ausgelegt, begossen, passiren nochmals ein Sauerbad und werden endlich in der Walke zum letzten Male ausgewaschen. Die ganze Operation dauert 80 bis 90 Tage und die völlig ausgebleichte Leinwand wiegt, feine Sorten 12 bis 15, grobe 20 selbst bis 25% weniger als im rohen Zustande.

In neueren Zeiten jedoch hat man sich auch in den Deutschen Bleichereien überzeugt, dass eine schnelle Bleiche, wenn sie nur sonst mit Vorsicht geleitet werde, dem Stoff keineswegs schade, dass vermittelst kaustischer Alkalien, Unterstützung mit Chlor und schwefelsauren Bädern bei sachgemäßer Anwendung die Leinwand in weit geringerer Zeit gebleicht werden könne ohne allen Nachtheil, so dass der Gewichtsverlust im Bleichen noch etwas weniger als beim ältern Bleichverfahren beträgt.

Wird ohne Anwendung von Chlor mittelst Aetzlaugen gebleicht, so bedarf es bis zur völligen Weise doch immer aufser dem Fermentiren ein 7 bis 8maliges Auslegen auf die Wiese, jedesmal von 4 bis 5 Tagen, und ein eben so oftmaliges Beuchen; nach dem 4ten, dem 6ten und dem 7ten Beuchen jedesmal ein Sauerbad von Schwefelsäure, besser Salzsäure, und ein dreimaliges Walken, welches alles, je nach der Jahreszeit, Witterung und Qualität des Zeugs, ohngefähr 2 Monate erheischt. Man wendet hierbei zu dem 5ten und 6ten, als den stärksten, Beuchen eine Aetzlauge an, die auf 1000 Pfd. Wasser 15 Pfd. Potasche enthält. Die vorausgehenden und die folgenden Beuchen werden schwächer gegeben, so dass man mit 5 Pfd. Potasche auf 1000 Pfd. Wasser beginnt und endet, da die Erfahrung gelehrt hat, dass bei den ersten Beuchen schwache Laugen genügend auf den Farbestoff wirken, dass aber, wenn dieser an der Oberfläche des Fadens entfernt ist, das Alkali verstärkt werden muss, um ins Innere zu wirken, und dass es wieder um so schwächer angewendet werden muss, je weniger des Farbestoffs noch zu entfernen übrig ist. Eine weitere Vorsicht ist, das Laugen bei ziemlich niedriger Temperatur zu beginnen und nur stufenweise zu heißeren Laugen vorwärts zu schreiten, da auch die Erfahrung gezeigt hat, dass bei plötzlicher Einwirkung siedender Lauge auf die Leinwand diese einen fast nicht mehr zu entfernenden blaugrauen Stich annahme. Aus gleichem Grunde dürfen auch die bei der Baumwollbleicherei üblichen selbstaufschüttenden Laugenapparate für Leinwand nicht bei dem 1sten, sondern erst bei dem 5ten und folgenden Beuchen in Anwendung gesetzt werden.

## II. Das Bleichen vermittelst Chlor.

Die Theorie der bleichenden Einwirkung des Chlors auf Farbestoffe ist noch keineswegs sicher gestellt. Die bisher allgemein angenommene Ansicht von Berzelius ist: Das Chlor als Chlorgas und Chlorwasser zerlegt unter Einwirkung des Sonnenlichts oder bei Anwesenheit oxydirbarer Stoffe, zu welchen auch die Pigmente gezählt werden, das Wasser, indem Salzsäure gebildet wird, während der frei werdende Sauerstoff sich mit einem Theile des Chlors zu chlorichter Säure oder vielleicht mit Wasser zu oxydirtem Wasser verbinde. Die eine oder andere dieser neuen Verbindungen giebt nun an das Pigment Sauerstoff ab, was so

lange geschieht, bis alles Chlor in Salzsäure verwandelt ist, da für jeden Antheil der chlorichten Säure, welche durch das Pigment zersetzt wird, ein neuer durch Einwirkung des noch übrigen Chlors und auf Kosten des Wassers gebildet wird. Neuere Untersuchungen leiten aber eher auf eine Wasserstoffabscheidung aus dem Pigmente. Diese kann auf doppelte Weise stattfinden, einmal zur Bildung von Salzsäure und zweitens, indem das Chlor sich dem Wasserstoff des Pigments substituirt. Es ist durch Kane und durch Dumas nachgewiesen, dass durch die Einwirkung des Chlors auf Pigmente sich neue chlorhaltige Verbindungen bilden, in welchen das Chlor ausgetauscht ist mit dem ausgeschiedenen Wasserstoff, welches jedoch nur bei längerer Einwirkung stattfindet (*cf. Annalen der Chemie und Pharmacie XXXVI. 3. und XXXVIII. 1.*)

Luft, Licht und Feuchtigkeit wirken in der Rasenbleiche auch zerstörend auf die Farbestoffe, aber langsam, und wenn sie Sauerstoff an das Pigment abgegeben, lassen sie keinen auf das Zeug nachtheilig einwirkenden Stoff zurück. Das Chlor wirkt schnell, aber selbst bei großer Verdünnung vehement, und ergreift eben so rasch, wie das Pigment, auch die zu bleichende Faser selbst; dabei hinterlässt es als Product der gegenseitigen Einwirkung die Salzsäure, welche selbst nicht bleichend, wohl aber auf die Zerstörung der Faser hinwirkt. Chlor ist mithin ein vortreffliches Bleichmittel überall, wo nicht eine starke und anhaltende Einwirkung desselben gefordert wird; es eignet sich deshalb vorzüglich für Baumwolle, deren natürlicher Farbestoff unbedeutend ist und den Bleichmitteln leicht weicht; sie kann ohne Nachtheil nur mit Chlor ausgebleicht werden. Zur Zerstörung des hartnäckigen Farbestoffes des gerösteten Hanfs und Flachses aber kann nicht einzig Chlor angewendet werden; jedoch kann zur Beschleunigung der Rasenbleiche auch eine beschränkte Anwendung des Chlors stattfinden.

Das Chlor als Gas wirkt zu heftig und zu ungleichförmig; auch ist es wegen der Schwierigkeit der Apparate und der Schädlichkeit für die Einathmenden ganz unpractisch. Chlorwasser wirkt schnell und lässt sich leicht in seiner Stärke reguliren, so dass der Beschädigung der Stoffe trotz der frei darin enthaltenen Salzsäure vorgebeugt werden kann. Die chlorichtsauren Alkalien, welche durch Zersetzung der chlorichten Säure, durch das Pigment und stets erneuerte Bildung derselben, durch Einfluss des frei werdenden Chlors auf das Wasser, die gleiche bleichende Wirkung wie das Chlor selbst ausüben, belästigen nicht die Arbeiter und binden durch das Alkali die freiwerdende Salzsäure. Aus diesen Gründen wird für die Bleicherei im Großen nur noch selten reines Chlorwasser, meist ein Gemenge von Chlorwasser und Chlorkali (indem man das Chlor in ein schwach alkalisches Wasser, welches auf 500 Wasser etwa 1 Potasche enthält, streichen lässt) oder Chlorkalk angewandt und zwar, wo man das Chlor an Ort und Stelle selbst erzeugt, als flüssiger Chlorkalk, wo man es von aussen bezieht, eine Auflösung des trocknen Chlorkalks. Ueber den Unterschied zwischen beiden, die Apparate zu ihrer Bereitung im Großen und ihre Prüfung, siehe den Artikel: Chlorkalk.

A) Die Chlorbleiche für Baumwollzeuge hat folgenden Verlauf: Auf Einweichen, Gähren, Waschen, Reinigen im Waschrade und ein erstes schwächeres und ein zweites stärkeres Beuchen mit Aetzlauge folgt das Chlorbad. Die Stärke ist verschieden in den verschiedenen Bleichereien. Auf 1000 Pfd. Baumwollzeug wird gewöhnlich ein Bleichwasser angewendet, welches das aus 20 Pfd. Kochsalz entwickelte Chlor

oder die entsprechende Menge Chlorkalk enthält. Die Zeuge verbleiben locker geschichtet 20 bis 24 Stunden darin. Erhöhung der Temperatur bis zu 25 bis 30° vermehrt die bleichende Wirkung des Chlorkalks, wird aber leicht dem Zeug gefährlich. Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Chlorkalk, nicht hinreichend alles Chlor zu entbinden, beschleunigt gleichfalls die Wirkung, ein Gemenge von chlorichtsaurer Kalk und Chlorwasser erzeugend. Aus dem Chlorbade werden die Zeuge unmittelbar in das Sauerbad gebracht. Zweckmäßige Apparate verhindern hierbei, dass das chlordurchtränkte Zeug nicht lange der Einwirkung des Lichts ausgesetzt bleibe. Durch dieses Sauerbad, worin das Zeug 12 Stunden bleibt, wird die Wirkung des Chlors außerordentlich verstärkt und zugleich alle Kalktheile von dem Chlorkalke entfernt. Bei Anwendung von Chlorkalk sollte im Sauerbade immer Salzsäure genommen werden, zumal bei Zeugen, die zum Druck bestimmt sind, da der in den Poren sich festhängende Gips auf die Farben wirkt und die Buntbleiche erschwert. Auf das Sauerbad folgt dann ein letztes schwaches Beuchen in Potaschenlauge, nur während  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde, wodurch der Chlorgeuch aus dem Zeuge entfernt werden soll. Ein zweites Sauerbad und gehöriges Auswaschen beschließt den Bleichgang wie bei der Rasenbleiche. Ist es nöthig, so wiederholt man einmal, auch zweimal das Chlorbad, Sauerbad und schwaches Beuchen; dies geschieht besonders bei Anwendung schwächerer Chlorbäder, und wenn man nur kürzere Zeit, 2 Stunden, in dieselben einlegt. Will man, um Wiederholung der Chlorbäder zu vermeiden, die Rasenbleiche mit verbinden, so breitet man nach dem Chlor- und Sauerbade und vor dem letzten Beuchen auf die Wiese aus.

Seifenzusatz zu der Aetzlauge der ersten Beuchen ist fördernd; soll aber nicht stattfinden bei dem letzten Beuchen; denn die Seife wäscht sich hernach nicht mehr vollkommen aus; sie giebt dann dem Zeuge zwar ein mildes weiches Anfühlen, macht es aber gelb auf dem Lager; es ist immer besser mit einem Sauerbade zu endigen.

B) Soll Chlor zur Beschleunigung des Bleichprocesses auch für Leinwand angewendet werden, wie es in Großbritannien schon lange allgemein, bei uns theilweise geschieht, so darf das Chlor erst angewandt werden, wenn durch die vorausgegangenen Operationen der gewöhnlichen Rasenbleiche der größte Theil des färbenden Stoffs theils wirklich aufgelöst und weggeschafft, theils in lösliche Disposition versetzt ist; da sonst zu viele Chlorbäder doch nicht ohne Nachtheil angewendet werden würden. Man führt deshalb die Leinwand zuerst auf dem Wege der Rasenbleiche zu dem oben als »halbweiß« angegebenen Punkt, worauf man dann die Kehrordnung eines Chlorbades, am besten aus dem oben angegebenen Gemisch von Chlorwasser und Chlorkali oder Chlornatrium bestehend, eines Sauerbades, einer Beuche mit Aetzlauge und des Auslegens auf der Wiese mit Begießen so oft einander folgen lässt, bis das Zeug ganz weiß ist. Jedoch sollten nie mehr als 2 höchstens 3 Chlorbäder gegeben werden. Damit sie recht eindringen, geht man mit der trocknen Leinwand ins Chlorbad, welches aber, ungeachtet der dunkleren Färbung der Leinwand, doch nie stärker angewandt werden darf, als oben für Baumwolle angegeben. Auch ist es hier nicht angemessen, aus dem Chlorbade unmittelbar in das Sauerbad überzugehen, da die Erfahrung gezeigt hat, dass durch die dabei stattfindende plötzliche Chlortbindung die Leinfaser angegriffen werde. Es muss also zwischen beiden Bädern die Leinwand wohl ausgewaschen werden. Auf das letzte Chlor- und Sauerbad

folgt noch ein schwaches alkalisches Bad, um den Chlorgeruch zu entfernen, worauf nach dem letzten Auslegen auf der Wiese ein Sauerbad auch diesen Bleichprocess schließt, der, wenn er mit Vorsicht und Sachkenntniß ausgeführt wird, der Haltbarkeit der Leinwand keineswegs schadet und doch die erforderliche Zeit um 3 bis 4 und für ganz weiße Waare auch um 5 Wochen abkürzt. Die fertig gebleichten Baumwoll- und Leinen-Zeuge werden, um den letzten gelben Stich, welcher ihnen hartnäckig anklebt und auch, wenn er entfernt war, gern auf dem Lager wiederkehrt, zu verdecken durch irgend einen, in Wasser vertheilten, blauen Farbstoff, wozu am besten indigoblauschwefelsaures Kali, sogenannter Indigopräcipitat, gewählt wird, mehr oder weniger gebläuet. Die übrigen Operationen des Apprets gehören nicht hierher. Eben so wenig führen wir die beim Bleichen der baumwollenen und leinenen Garne vorkommenden Abweichungen hier näher aus, da diese nicht aus der chemischen Natur derselben, sondern theils aus der Abwesenheit der Weberschlichte, theils und hauptsächlich nur aus der äußern Form, in welcher der zu bleichende Stoff geboten ist, hervorgehen.

C) Höchst wichtig ist endlich die Anwendung, welche das Chlor in neueren Zeiten als Bleichmittel des Papierzeugs erhalten hat. Während der Papierconsum sich unglaublich vermehrt hat, wird jetzt zugleich ein blendend weißes Papier für vielen Gebrauch verlangt, wo man sich früher mit grauem begnügte. Man könnte die nöthigen Lumpenmassen nicht mehr aufreiben, wollte man zu allem weißen Papier, wie ehemals, nur ausgelesene weiße leinene Lumpen verwenden. Man muss deshalb nicht nur durch vervollkommnete mechanische Behandlung gröbere, sondern auch durch ein eigentliches Bleichverfahren rohe und gefärbte Lumpen zu weißen Papiersorten aufzuarbeiten wissen.

Die chemischen Mittel, welche hierzu in den Papiermühlen in Anwendung gebracht werden, bestehen bloß

- 1) in einer Behandlung mit Kalk oder Aetzlauge,
- 2) in der Fäule der Lumpen und
- 3) in einem Chlorbade.

Gefärbte Lumpen werden zuvörderst zur Zerstörung der Farbe in Kalkmilch oder einer starken Aetzlauge gekocht und dann durch darüber abgelassenes Wasser ausgewaschen. Die faulige Gährung, welcher darauf die Lumpen, in Wasser geweicht, überlassen werden, wird je nach der Jahreszeit und der Qualität der Lumpen drei bis sechs Wochen fortgesetzt. Durch dieses kräftige Mittel werden nicht nur anhängender Schmutz, sondern auch die vorher schon von dem Alkali angegriffenen Farbverbindungen zerstört und theilweise in lösliche Verbindungen übergeführt. Alles in der Fäule löslich gewordene wird bei der mechanischen Behandlung im Holländer weggeschwemmt. Das gewonnene Halbzeug, von den durch die Gährung löslich gewordenen Stoffen gereinigt, kann dann in Massen zusammengeschlagen und in Gefäßen, aus denen das anhängende Wasser abtropft, längere Zeit ohne Schaden aufbehalten werden. Die chemische Einwirkung der Lauge und der Fäule trifft die Lumpen; sind dieselben einmal zum Halbzeug verarbeitet, so bildet dieses einen festen Teig, der sich zusammendrückt und der gleichförmigen Durchdringung durch weitere Bleichmittel Schwierigkeiten entgegengesetzt. Diesen auszuweichen hat man vorgeschlagen, auch den weiteren Bleichprocessen die Lumpen selbst vor der Zermahlung im Holländer zu unterwerfen und dann erst aus den vollkommen ausgebleichten das Papier zu bereiten. Bei diesem Wege

müssen aber alle Nähte und Pauschen aufgetrennt werden, wenn die Bleichmittel gleichmäÙig einwirken sollen und man nicht aus dem Holländer ein Zeug von farbiger Mischung hervorgehen sehen will. Dieses würde aber die Handarbeit und Kosten außerordentlich vermehren, weshalb man jetzt fast durchgehends das Chlor nicht auf die Lumpen, sondern auf das sogenannte Halbzeug einwirken lässt. Man bringt das Papierzeug in einer hölzernen Stände oder steinernen Kufe in eine klare warme Auflösung von Chlorkalk oder Chlornatrum, von einer nach der Farbe und Qualität des Zeugs sich richtenden meist nicht unbeträchtlichen Stärke; gewöhnlich setzt man dem Chlorbade etwas Schwefelsäure zu. Unter stetem Umrühren durch eine gehörige mechanische Vorrichtung wird darin das Zeug 6 bis 10 Stunden tüchtig durchgearbeitet, bis das Chlor alle Theile der Teigmasse durchdrungen hat. Die Masse fließt von da in ein anderes Gefäß, in welchem sie gehörig mit reinem Wasser ausgewaschen und darauf im Holländer zu Ganzzzeug zermahlen wird, worin zugleich der Alaun, welcher jetzt gewöhnlich auch den Druckpapieren gegeben wird, um ihnen Steifigkeit zu geben, und die Farbestoffe, als Indigolösung, Blauholz-, Rothholzabsud etc., mit welchen man den Papieren eine leichte Färbung je nach dem Modegeschmack zu geben und zugleich die Unvollkommenheit der Weise zu verdecken weiß, zugesetzt werden. Das Leimen des Papiers findet dann erst im fertigen Bogen Statt. So bei Handpapier. Bei der Fabrikation des Maschinenpapiers wird Chlorkalk- oder besser noch Chlornatrumlösung dem Halbzeuge im Holländer selbst zugesetzt und hier durch die Vertheilung und fortwährende Bewegung des Stoffs die allseitige Durchdringung befördert. Alaunen, Färben und Leimen geschieht dann am Ganzzzeuge gleichermaßen während der zweiten Bearbeitung im Holländer.

Der chemische Theil dieses Verfahrens, so wie es jetzt in Praxi geübt wird, ist mithin höchst einfach und alle bis jetzt in diesem Geschäftszweige angebrachte Vervollkommnung besteht mehr in den mechanischen Vorrichtungen für gehörige Auflockerung des Papierteigs und seine Durchdringung durch die Bleichmittel. Doch bleibt auch von chemischer Seite hier noch manches zu verbessern, wenn man den doppelten Zweck eines wohlfeilen und eines weissen und dauerhaften Papiers erreichen will. Die Wohlfeilheit erreicht man freilich, wenn man auch dunkelgefärbte Lumpen zu weissem Papier umarbeitet; aber an Festigkeit und Zähigkeit hat in neueren Zeiten das Papier sehr abgenommen, zumal das Maschinenpapier veranlasst gerechte Klagen. Unstreitig trägt hieran die Misshandlung des Stoffs in der Bleiche noch mehr Schuld als die gröÙere Beimengung baumwollener Lumpen. Denn wenn die Faser durch das Ausbleichen allzusehr zermürbt und zerstört ist, so macht das Leimen nicht mehr das Papier zu einem festen und dauerhaften. Wir machen für Vervollkommnung des oben angeführten Bleichverfahrens nur auf einige Punkte aufmerksam.

1) Die Fäulniss ist zwar ein mächtiges und ein wohlfeiles Agens zu Zerstörung des Schmutzes und der Farben; aber man lässt sie zu weit vorschreiten, so dass sie die Faser dermaßen angreift, dass sie kein dauerhaftes Papier mehr erzeugen kann. Zugleich setzt diese Fäule moderartige kohlenstoffreiche Substanzen auf die Faser ab und giebt ihr einen schwer zu entfernenden grauen Teint. Es wäre für die Haltbarkeit der Faser und die Weise des Papiers zuträglicher, die Gährung nur bis zur sauren Gährung zu führen; auch wäre man dann im Stande, das Kochen

in der Lauge erst nach der Gährung vorzunehmen und dadurch auch die im bloßen Wasser unlöslichen Producte der Gährung wegzunehmen.

2) Außerdem muss das Bleichverfahren erweitert und neben den Chlorbädern auch die zur Zerstörung der Pigmente so wirksame Behandlung mit verdünnten Säuren aufgenommen werden, und dasselbe nach der Qualität der Lumpen, je nachdem sie schon mehr oder weniger gebleicht, ganz roh, mit Farben auf Eisenbasis oder auf Alaunbasis, mit Indigo oder Türkischroth gefärbt sind, gehörig modificirt werden, nicht nur in Bezug auf die Stärke der Bleichbäder, sondern auch in Bezug auf die Reihenfolge der anzuwendenden Agentien. Halbrote Lumpen werden ohne Schwächung der Faser doch ein ganz weißes Papier liefern, wenn sie zuerst mit Beihülfe von etwas Kleie in saure Gährung gesetzt, dann mit Aetzlauge oder Kalkmilch im Kessel oder Beuchapparate gekocht, das Halbzeug mit warmem Chlorkalke und dann unausgewaschen mit warmer Salzsäure behandelt worden und endlich zur vollständigen Entfernung alles Chlors und aller Säure dem Ganzzeug im Holländer etwas wenige Aschen- oder Potaschenlange zugesetzt worden ist. Bei auf Eisenbasis gefärbten schwarzen, grauen und braunen Lumpen muss nach der Gährung das falbe Pigment durch Kalk und Chlor zerstört, dann durch Schwefelsäure die Eisenbasis weggenommen werden; bei rothen, gelben, grünen und violetten Farben auf erdige Basis thut man besser, nach der Gährung zuerst durch ein warmes schwefelsaures Wasser das Pigment, dann durch Beuchen mit kochender Aetzlauge die Alaunbasis wegzunehmen, worauf dann das Chlorbad schnell vollkommen ausbleicht. Gegen indigoblaue Lumpen wirkt Aetzlauge und Chlor am kräftigsten.

### III. Das Bleichen mit schweflichter Säure.

Auch über die Wirkungsweise der schweflichten Säure auf die Pigmente ist die Theorie noch nicht festgestellt. Man nimmt gewöhnlich an, die chemische Einwirkung der schweflichten Säure auf die Farbestoffe bestehe nicht in einer Zerstörung der Pigmente, sey es durch Sauerstoffabgabe oder Sauerstoffentziehung, sondern die schweflichte Säure trete unverändert mit den Pigmenten zu einer farblosen oder heller gefärbten Verbindung zusammen, aus welcher, wenn durch eine stärkere Säure oder ein Alkali die schweflichte Säure ausgetrieben worden, das unveränderte Pigment wieder herzustellen sey. Daher erkläre sich auch das allmähliche Wiederhervortreten einer mit schweflichter Säure ausgebleichten Farbe, wenn der Theil der schweflichten Säure, welcher in die neue Verbindung eingetreten war, sich allmählich verflüchtigt (das Gelbwerden der gebleichten Wollenzeuge auf dem Lager). In Analogie mit der Erscheinung, dass Indigolösung, der Wirkung des Wasserstoffs im Augenblick seiner Entbindung ausgesetzt, farblos werde, was man einer Desoxydation des Pigments zuschrieb, erklärte man die Einwirkung der schweflichten Säure auch für eine Desoxydirung des Pigments. Seitdem aber Dumas nachgewiesen, dass der blaue Indigo durch Wasserstoffaufnahme weiß werde, hat man auch diese Analogie auf die schweflichte Säure geltend machen wollen, so dass die Zersetzung des Wassers vermittelt werde durch den vereinten Einfluss der Verwandtschaft der schweflichten Säure zum Sauerstoff und einer präsumirten Verwandtschaft des Farbestoffs zum Wasserstoff (*cf. Annalen der Pharmacie, Bd. IX. S. 275 u. Bd. XXXVIII. S. 60*).

Die Wiederherstellung einer solchen durch Wasserstoffaufnahme gebleichten Farbe mittelst Chlor, welches den Wasserstoff wieder entzieht, erklärt sich dann freilich leicht, nicht aber die Wiederherstellung durch Schwefelsäure. Die schweflichte Säure findet als Bleichmittel ihre Anwendung im Großen:

A) zum Bleichen der Wollen-Garne und Wollen-Zeuge.

Sollen diese weiß dargestellt oder zur Aufnahme heller Farben vorbereitet werden, so kann hierzu weder das Chlor, noch Luft und Licht verwendet werden, denn durch beides wird die Wolle schmutzig gelb gefärbt; sondern die schweflichte Säure. Die rohe Wolle wird zuerst von den anhängenden Unreinigkeiten durch Waschen im Fluss oder in etwas angewärmtem Wasser gereinigt (Pelzwäsche, das spanische Waschen des Fließes), dann der sogenannte Schweiß, d. h. eine fettige von der Ausdünstung des Schafs herrührende Materie durch Waschen mit einem verdünnten Alkali entzogen. Der Schweiß der Schafe ist eine wahre thierische Kaliseife, mit etwas kohlen-saurem, essig-saurem und salz-saurem Kali, einem Kalksalze und einer eigen riechenden thierischen Substanz. Man entschweift die Wolle durch ein schwaches warmes Seifenwasser (auf 100 Wolle 5 Seife mit 1 Potasche). Statt der Seife gebraucht man auch gefaulten Menschenurin, mit 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnt und auf 30 bis 40° erwärmt, welcher durch seinen Gehalt an kohlen-saurem Ammoniak die Wolle entschweift. Wirksamer noch ist eine sehr verdünnte Auflösung eines kohlen-sauren oder ätzenden Alkalis (auf 100 Wolle etwa 2 Potasche); sie wird aber nur bei geringen Sorten angewandt und verlangt Vorsicht, dass sie nicht die Wollfaser selbst angreife. Durch das Entschweifen verliert die Wolle 35 und die feinste 45% ihres Gewichts. Mittelst der gleichen Agentien werden auch gesponnene Wolle und Wollengewebe von dem beim Spinnen hineingebrachten Fett und von dem beim Weben angewandten Leim gereinigt. Bei Geweben geschieht diese Reinigung in der Walke. Die dabei angewandten Walk-seifen, auf sehr verschiedene oft geheimgehaltene Weisen zusammengesetzt, bestehen alle nur aus Talgseifen, mit mehr oder weniger Soda, Kalkhydrat, Salmiak und geschlemmter Walkerde oder einer andern fettigen Thonart versetzt. Die aus diesen alkalischen Vorbereitungs-bädern wohl ausgewaschene Wolle wird dann durch schweflichte Säure gebleicht. Wendet man diese in flüssiger Gestalt an, zu welchem Zweck man sie aus concentrirter Schwefelsäure und Sägespänen, besser gepulverter Holzkohle, bereitet, so werden auf 1 Theil Schwefelsäure gewöhnlich 8 bis 12 Theile Wasser vorgeschlagen, je nach Qualität und Färbung der Wolle. In diesem schweflicht-sauren Wasser wird die Wollenwaare 24 bis 48 Stunden eingeweicht, öfters umgewendet, um gleichförmige Durchdringung zu befördern, und darauf wohl ausgewaschen.

Ueblicher ist die uralte Weise, wo man die gasförmige schweflichte Säure auf die feuchthineingebrachte Wollenwaare 12 bis 24 Stunden einwirken lässt, das sogenannte Schwefeln. Dieses geschieht durch Verbrennen von Schwefel in Schwefelkasten oder Schwefelkammern, welche bei gehöriger Einrichtung mit leicht zu regulirenden Luftzügen versehen sind, um während der Operation das Ausströmen des schweflicht-sauren Gases durch Fugen und Spalten zu verhindern, und nach vollendeter Operation alles Gas wegzuführen, ehe Menschen hineintreten, um das gebleichte Zeug herauszunehmen.

Die Behandlung mit wässriger schweflichter Säure macht die Wolle



gleich weiß, aber weniger rauh und spröde und beeinträchtigt die Faser nicht; das Schwefeln aber kommt wohlfeiler zu stehen.

Diejenigen Wollenwaaren, welche weiß in den Handel kommen, stellt man gewöhnlich dadurch dem Auge noch ansprechender dar, dass man sie durch ein milchichtes Bad aus kaltem Wasser und feingeschlemmter Kreide durchzieht. Auch kohlen-saures Zink und schwefelsaures Blei sind zu diesem Behufe versucht worden. Einen blauen Teint giebt ein Zusatz von Indigoniederschlag, abgeriebenem Berlinerblau u. s. w.

B) Das Bleichen der Seide ist eben so einfach.

Die rohe Seide ist theils weiß, theils gelb; sie ist mit einem Firniss überzogen, welcher dem Faden Elasticität und Steifigkeit giebt; es besteht derselbe außer aus etwas Wachs und flüchtigem Oel, aus einer leimartigen Substanz, welche 23 bis 24% vom Gewicht der Seide ausmacht, im Wasser löslich ist, von Galläpfelaufguss gefällt wird, vom siedenden Weingeist kaum gelöst wird und wie eine thierische Materie fault. Die gelbe Seide enthält neben diesem Firniss noch einen Farbstoff harziger Natur, welcher im Wasser unauflöslich, wenig in kalten, mehr in erhitzten wässrigen Alkalien löslich ist, sich in heißer Seifenlösung reichlicher auflöst als in heißer Kalilösung, in Weingeist leicht löslich ist, durch Chlor, durch schweflichte Säure und in wenigen Tagen auch durch die Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit entfärbt wird. — Aus diesem Verhalten der wegzuschaffenden Stoffe ergiebt sich das Bleichverfahren für Seide von selbst. Wird der den Faden bedeckende Firniss weggenommen (entschälen, *degommer*), so erhält die Seide erst Weichheit, Geschmeidigkeit und ihren eigenthümlichen Glanz. Dieses könnte schon durch Kochen in bloßem Wasser geschehen. Da man aber zu gleicher Zeit das gelbe Pigment der rohen Seide mit zu entfernen hat, muss Seifenlösung angewandt werden. Kali- und Natronlösungen, selbst sehr verdünnte, greifen leicht den Seidenfaden an und wirken doch nicht so reichlich pigmentauflösend wie Seife. Diese bewirkt vollkommene Entfärbung, wenn auf 100 Pfd. Seide 40 Pfd. Seife in 15 Eimern Flusswasser aufgelöst angewandt werden.

Weil der Seidenfaden überhaupt das Kochen nicht verträgt und schon durch Kochen in bloßem Wasser an seiner Oberfläche angegriffen, rauh und glanzlos wird, vermeidet man auch beim Entschälen das Sieden möglichst und bringt die Seide eine halbe Stunde vor beginnendem Sieden schon in das Seifenbad, und lässt sie dann noch eine Stunde kochen. Auch theilt man gewöhnlich dieses Seifenbad in ein ersteres stärkeres und ein zweites schwächeres und bringt nur das letztere zum Kochen. Ist die Seide zu dunklen Farben bestimmt, so genügt ein Entschälen mit 20 bis 25% Seife. Seide aber, welche weiß bleiben soll, wird nach dem Entschälen noch vollkommen gebleicht durch Schwefeln in der Schwefelkammer, in welche die Seide, wohl und gleichförmig mit Seifenwasser genetzt, eingebracht wird; oder durch Einlegen in die flüssige schweflichte Säure, wie bei der Wolle. Nach dem Schwefeln wird sie wohl ausgewaschen und durch ein warmes Seifenwasser gezogen, wo sie den schweflichten Geruch verliert und ihre Geschmeidigkeit wieder erhält. Etwas Orlean oder Indigopräcipitat diesem letzten Bade zugerührt, giebt den leichten rötlichen oder bläulichen Teint, den man für weiße Seide verlangt.

Soll aber gelber Seide der Farbstoff entzogen und der Firniss, also ihre natürliche Steifigkeit bewahrt werden, damit auch sie zu Flor, Blon-

den und andern solchen Geweben benutzt werden könne, wozu man sonst nur die schönste chinesische Seide, die von Natur blendend weiß ist, gebrauchen kann, so kann dieser Zweck durch nichts besser als mittelst Weingeist erreicht werden, welcher, wie oben gesagt, den Farbestoff löst und den thierischen Leim unberührt lässt. Zu diesem Zwecke hat Baumé angegeben, die Seide in einer Mischung von 32 Theilen Weingeist, von 36°, und 1 Theile Salzsäure 48 Stunden einzuweichen. Dieses Verfahren, bis jetzt nur wenig angewandt, ist keineswegs kostspielig, wenn man die mehrmals gebrauchte Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt und durch Destillation einen großen Theil seines Weingeistes wieder gewinnt.

C) Wir erwähnen noch schliesslich des Bleichens des Strohs.

Die fabrikmässige Verarbeitung des Strohs zu Hüten und Geräthen und Putzartikeln hat sich von Italien aus über die Schweiz nach Deutschland u. s. w. verbreitet. Ausser einer richtigen Wahl des rohen Materials, welches durch besondere Cultur den Grad von Feinheit und Festigkeit erhalten muss, um zu feinen werthvollen Gegenständen zu dienen, ist das Bleichen des Strohs einer der Hauptpunkte in dieser, einen an sich geringen Stoff zu höchst werthvollen Handelsartikeln umarbeitenden Fabrikation. Das Stroh verträgt keine stark einwirkenden Bleichmittel. Durch kaustische Alkalien, welche viel färbende Materie ausziehen, wird in der Siedhitze der Bast des Strohs ganz aufgelöst und der Zusammenhang der Fasern zerstört.

Man hat daher die ältere Methode, das Stroh auf Art der Leinfaser der Einwirkung der Laugen, der Luft und des Lichts auszusetzen, verlassen. Die gewöhnliche Weise des Bleichens ist jetzt, dass man das Stroh längere Zeit, gewöhnlich 4 Wochen, in reinem fließenden Wasser liegen lässt oder auch in Gefäßen in Wasser einweicht und dieses recht oft erneuert, auch wiederholt heißes Wasser übergießt, dann einige Zeit der Luft aussetzt und endlich schwefelt. Doch wird auch auf diesem Wege das Stroh nie ganz entfärbt. Man kann es aber vollkommen bleichen, den Farbestoff und den Firnis, der es im natürlichen Zustande spröde und brüchig macht, wegschaffen und die Faser weiß, glänzend und geschmeidig erhalten durch ein von Kurrer in Augsburg angegebene, etwas weitläufige Verfahren, welches darin besteht, dass zuerst durch oft wiederholtes Einweichen in kochendem Wasser und schwachen Laugen alles Lösliche entfernt, dann das Stroh abwechselnd in sehr schwachen Chlorbädern und in schweflichter Säure behandelt, zuletzt ausgewaschen und an der Sonne getrocknet werden soll. Ö—r.

Bleichflüssigkeit, Bleichwasser. — Mit Bleichflüssigkeit bezeichnet man im Allgemeinen eine wässrige Auflösung eines Bleichsalzes, am gewöhnlichsten von Chlorkalk (s. Bleichkalk, flüssiger). Die Javelle'sche (*eau de Javelle*) und Labarraque'sche Bleichflüssigkeit sind Auflösungen von Bleichkali und Bleichnatron, die man erhält durch Sättigen einer sehr verdünnten Auflösung von kohlen-saurem Kali oder kohlen-saurem Natron mit Chlor, oder besser durch Fällung einer kalt bereiteten wässrigen Lösung von Bleichkalk mit kohlen-saurem Kali oder Natron und Abfiltriren des gebildeten Niederschlags. Diese Flüssigkeiten besitzen die Eigenschaften des flüssigen Bleichkalks und dienen zu denselben Zwecken. — Unter Bleichwasser versteht man auch eine wässrige Lösung von Chlorgas. Siehe Chlorwasser.

J. L.

**Bleichkalk**, (Chlorkalk, unterchlorigsaurer Kalk, Bleichpulver, *Chlorure de Chaux*, *Chloride of lime*, *Bleaching powder*) wird das im Handel und den Gewerben wichtige, bleichende Product der Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat genannt. Es gehört seiner Entstehung und Natur nach zu den sogenannten Bleichsalzen und ist denselben in Bezug auf seine Zusammensetzung vollkommen analog. Die verschiedenen über seine Constitution aufgestellten Ansichten findet man in dem Artikel »Bleichsalze« weitläufig entwickelt.

Die Darstellung des Bleichkalks gründet sich auf die Eigenschaft des trocknen Kalkhydrats, langsam zugeleitetes Chlorgas kräftig und in bestimmten Verhältnissen zu absorbiren, und zerfällt demnach in 3 für sich bestehende Operationen, nämlich: 1) Darstellung des Kalkhydrats, 2) Entwicklung des erforderlichen Chlorgases, und 3) Absorption des letzteren durch jenes oder eigentliche Bleichkalkfabrikation im engerm Sinne.

Die Auswahl der Kalksteine ist keineswegs gleichgültig; es müssen, wie schon aus Obigem hervorgeht, alle eisenschüssige, mergelartige d. h. thonhaltige und mit kohlenaurer Bittererde verunreinigte Kalksteine unbedingt verworfen werden. Nur die aus reinem kohlenauren Kalk bestehenden sind anwendbar. Kalkspath, der sich in Ganggebirgen in beträchtlicher Ausdehnung findet, Urkalk, körniger Kalkstein (Marmor) und einige Fluthkalke, wie Kreide u. a. m. sind am vorzüglichsten.

Die Umwandlung der Kalksteine in Kalkhydrat durch Brennen und Löschen der gebrannten Steine wird in den resp. Art. näher gelehrt werden, geschieht aber meistens und am zweckmäßigsten in den Chlorkalkfabriken selbst. Da der gelöschte Kalk sich an der Luft schnell und fortwährend durch Anziehen von Kohlensäure verändert und in demselben Maafse an seiner Fähigkeit Bleichkalk zu bilden verliert, so muss es als eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Operation angesehen werden, dass der Kalk unmittelbar vor seiner Verwendung gelöschet wurde. Die zum Löschen zu verwendende Wassermenge muss grade hinreichen, den Kalk in ein zartes Pulver, nicht aber wie beim Mörtelanmachen in einen Teig, zu verwandeln, weil alles Wasser, was mehr darin vorhanden ist, als Hydratwasser, die Bleichkalkbildung beeinträchtigt. Beim unvollkommenen Löschen bleiben gröfsere oder kleinere Stücke Kalkstein zurück, welche man durch Sieben vom eigentlichen Kalkhydrate trennt, eine Operation, die bei einiger Aufmerksamkeit auf die Leitung des Löschens und den Wasserzusatz unnöthig wird.

**Chlorbereitung.** Die Chlorbereitung geschieht entweder aus einem Gemisch vom besten Braunstein und Kochsalz, das mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, oder nur Salzsäure und Braunstein. Die letzte Methode ist unstreitig die einfachste und sicherste, setzt aber voraus, dass die Salzsäure zu billigen Preisen zu haben ist. In der Wahl des Braunsteins (siehe diesen Artikel) kann man nicht vorsichtig genug seyn, und muss man so viel als möglich auf eigentliches Mangansuperoxyd  $\text{MnO}_2$  (Pyrolusit) bedacht seyn, und Beimischungen von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Manganit der Mineralogen) zu vermeiden suchen. Hat man aber selbst zuverlässiges Mangansuperoxyd, so muss man dennoch untersuchen, wieviel die erdigen Beimischungen desselben betragen, und dann stets auf 44 Gwthl. unvermischten Mangansuperoxyd 58 Gwthl. trockenes Kochsalz nehmen. Der Braunstein wird gröblich pulverisirt (ihn fein zu pulverisiren ist deshalb nachtheilig, weil er sich alsdann leicht zu einer von der Säure un-

durchdringlichen Lage auf dem Boden des Entwicklungsgefäßes absetzt) und mit dem Kochsalz gut gemischt, das Gemisch in einen geeigneten Gasentwicklungsapparat gebracht und hierauf mit der zur Zersetzung nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen. Da die Zersetzung nur mit verdünnter Schwefelsäure ausführbar ist, so ist es zweckmässig, so viel Schwefelsäure anzuwenden, dass sich wenigstens saures schwefelsaures Natron erzeugen kann. Daher auf 58 Gwthl. Kochsalzes 98 Gwthl. und außerdem noch zur Zerlegung der Manganverbindung 49 Gwthl., zusammen also 147 Gwthl. Schwefelsäurehydrat (englisches Vitriolöl), das mit der doppelten Menge Wassers verdünnt wurde, anzuwenden ist.

Chlorhaltige Flüssigkeiten greifen metallisches Blei in dem Maasse an, als das sich bildende Chlorblei aufgelöst werden kann (Chlorblei ist in 30 Theilen reinen Wassers, etwas schwieriger in Salzsäure haltendem Wasser löslich). Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen wirken chlorhaltige Flüssigkeiten fast gar nicht auf Blei ein, indem bald eine unauflösliche Rinde von schwefelsaurem Bleioxyd sich auf das metallische Blei ablagert. Ebenso ist trockenes Chlorgas fast ohne Wirkung auf metallisches Blei; weshalb bleierne Gefäße sich am geeignetsten zur Darstellung des Chlorgases aus obigem Gemische anwenden lassen, nur müssen sie durchaus aus Blei bestehen und nicht mit zinnhaltigem Loth verlöthet seyn. (Wie Blei mit Blei durch eine Wasserstoffgasflamme, deren Intensität durch Zuströmung von Luft gesteigert ist, gelöthet werden kann, ist im Artikel Blei angeführt.) Am geeignetsten ist hierzu ein bleierner zugewölbter Kessel (Taf. VI. Fig. 12), der (nach Graham) bei *b*, eine hinreichend weite Oeffnung hat, um das Gemisch aus Braunstein und Kochsalz bequem eintragen zu können, und welche durch einen bleiernen Deckel, der in eine Rinne einpasst, in die man etwas Schwefelsäure enthaltendes Wasser eingießt, verschlossen werden kann. Durch den umgebogenen Sicherheitstrichter *c* gießt man die verdünnte Schwefelsäure ein; *f* ist ein hölzerner Rührer, mit einem luftdicht anliegenden Deckel *g* versehen, welcher Deckel in einer durch Wasser verschließbaren Rinne locker einpasst; *a* ist das Gasleitungsrohr, das ebenfalls durch Wasserverschluss luftdicht mit dem Apparat, so wie mit dem weiter nöthigen Fortleitungsrohr *h* verbunden ist. Der Kessel ist mit einem eisernen Mantel *m* versehen, in den man durch das Rohr *d* Dampf zum Erwärmen einleiten kann. *e* ist das Abflussrohr zum Entleeren des Kessels. Noch vortheilhafter würde es seyn, die Chlorbereitung in zwei getrennten Apparaten vorzunehmen, nämlich in dem einen erst das Salzsäuregas zu erzeugen und dieses dann in einen bleiernen Apparat zu leiten, in welchem sich der Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure befindet. Dies heißt also, sich zur Darstellung des Chlors der Salzsäure und zwar eines Gemenges derselben mit Schwefelsäure zu bedienen.

Diese gesonderte Behandlung des Braunsteins und des Kochsalzes bietet den sehr beachtenswerthen Vortheil dar, dass das schwefelsaure Natron, welches als Rückstand im eisernen Cylinder bleibt, als neutrales und trocknes Salz in den Handel gebracht werden könnte.

Zur Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz (siehe Soda-Fabrikation) reicht 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Kochsalz vollkommen hin, allein bei der Chlorbereitung, wo verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, muss, wenn alles Chlor gewonnen werden soll, die doppelte Menge Schwefelsäure angewendet werden. Man sieht also, dass 1 Aeq. Schwefelsäure,

bei Anwendung der Salzsäure zur Chlorbereitung erspart wird. Um diese Ersparung zu realisiren, ist es schlechterdings nöthig, dass nicht Salzsäure für sich, sondern ein Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure mit dem Braunstein zusammengebracht wird. Salzsäure zerlegt sich mit dem Braunstein in Wasser und Manganchlorid, das letztere, durch die Formel  $Mn Cl_2 + Cl_2$  ausgedrückt, zerlegt sich bei Erhöhung der Temperatur in freies Chlor  $Cl_2$  und in Manganchlorür  $Mn Cl_2$ , was die Hälfte des Chlors der Salzsäure enthält. Diese Hälfte wird gewonnen, wenn der Salzsäure so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, als zur Zerlegung des Manganchlorürs nöthig ist, also auf 44 Gwthl. Braunstein 49 Thl. Schwefelsäurehydrat und 85 Thl. Salzsäure von 22° B.

Anlagen zur Absorption des Chlors vom Kalkhydrate. Die Absorption des Chlors von Kalkhydrat kann auf zweierlei Art ausgeführt werden, nämlich in Töpfen oder in Kammern. Beim ersten Verfahren wählt man cylindrische Töpfe von Steinzeug, die ungefähr 1 Fuß Durchmesser haben und so hoch sind, dass sie circa 10 Pfd. Kalkhydrat fassen können. In diese Töpfe reicht ein umgekehrter Trichter von Steinzeug hinab, dessen Rand zur Durchlassung des Gases nicht eben, sondern mit kleinen wellen- oder halbkreisförmigen Ein- und Ausbiegungen versehen ist. Um diesen Trichter schüttet man das Kalkhydrat locker ein, so dass der Topf davon beinahe ganz angefüllt wird, bedeckt denselben mit einem etwas überstehenden hölzernen Deckel, in dessen Mitte sich ein Loch zur Durchlassung des Trichterrohres befindet. An das Ende des Trichterrohres ist eine 3 bis 4 Zoll tiefe (s. Fig. 12) Doppelhülse von Blei angekittet, um durch dieselbe ein bleiernes Gaszuleitungsrohr mit dem Trichter verbinden zu können. Solcher Töpfe beschickt man 20 bis 30 mit Kalkhydrat und stellt sie sämmtlich in einen gemauerten Behälter, in welchem sich öfters zu erneuerndes kaltes Wasser, bis zu den Handgriffen der Töpfe reichend, befindet, neben einander auf. Das aus dem Entwicklungsapparat austretende Chlor lässt man in die Mitte eines gehörig unterstützten, längs dieser Töpfe hinlaufenden Rohrs  $h$  (Fig. 12) eintreten, auf dem sich, ähnlich wie beim Verschluss der Oeffnungen im Rohre am Gaserzeuger selbst, Doppelhülsen von Blei befinden, so dass von diesen aus mit dem Trichter eines jeden Topfes ein Zuleitungsrohr ( $h'$  Fig. 12) in Verbindung gebracht werden kann. Die luftdichte Verschlussung der Röhre geschieht hierbei, wie beim Hauptapparate, durch Eingießen von, etwas Schwefelsäure enthaltenden Wasser in die Hülsen. Das Chlorgas vertheilt sich in dem gemeinschaftlichen Rohre, so dass jedem Topf davon zugeführt wird. Es wird von dem Kalkhydrat sofort absorbirt, wobei sich nur wenig Wärme erzeugen kann, die dann stets durch das kalte Wasser des Bassins gemindert wird, so dass die Temperatur im Innern der Töpfe höchstens auf 35° R. steigen kann. So wie das Chlor vom Kalkhydrat absorbirt wird, wird auch Wasser frei, welches von dem erzeugten Chlorcalcium gebunden wird, wodurch der erzeugte Chlorkalk Zusammenhang oder Festigkeit erhält, ohne dass jedoch das weitere Eindringen des Chlors in das Kalkhydrat besonders erschwert würde. Tritt nun aber auch hier und da eine Stockung im weitem Eindringen des Chlors ein, so wird den übrigen Töpfen desto mehr Gas zugeführt u. s. w., so dass nicht leicht zu fürchten ist, dass das Chlor sich durch den Wasserverschluss einen Ausweg bahne. Sollte dies der Fall seyn, so müsten sofort einige Töpfe weggenommen und neue mit frischem Kalkhydrat beschickte Töpfe vorgelegt werden. Bei den übrigen Töpfen

kann man dann durch Einstechen mittelst eines runden hölzernen Stäbchens einige 2 — 3 Linien weite Löcher machen, durch welche das Gas von neuem zu dem noch vorhandenen Kalkhydrate gelangen kann. Es ist hierbei nicht zu fürchten, dass das Chlor bis über das Kalkhydrat hinaus vordringe, indem die Löcher nur da bleiben, wo der Kalk durch ausgeschiedenes Wasser bereits fest geworden ist, oben aber durch das Einfallen des lockern Kalkhydrats sich wieder verstopfen. Ist ein Topf bis oben hin mit festem Chlorkalk versehen, so muss er sofort mit einem neuen, mit lockern Kalkhydrate angefüllten, vertauscht werden. Es ist indess ganz gleichgültig, ob die Bildung von festem Chlorkalk bis zur obersten Lage des Kalkhydrats eines Topfes fortgeschritten ist oder nicht; ja es ist gut, es bei keinem Topfe so weit kommen zu lassen, denn die erzeugte Schicht festen Chlorkalks lässt sich leicht vom lockern Kalkhydrat trennen, und außerdem dient letzteres dem fertigen Produkte zur Bedeckung, so dass ein Verlust an Chlorgas bei dieser Methode nicht zu fürchten ist. Soll daher ein Topf entleert werden, so nimmt man ihn von dem Gasleitungsrohr (*h* und *k* Fig. 12) ab, verschließt die Hülse *i* durch eine bleierne Kapsel, ähnlich wie die Oeffnung *b* am Gaserzeuger, entfernt zuerst die noch vorhandene Lage lockeren Kalkhydrats und stößt hierauf den festen Chlorkalk mit dazu geeigneten hölzernen Geräthschaften mit der Vorsicht los, dass weder Topf noch Trichter Schaden leiden. Zuweilen sitzt der Chlorkalk so fest, dass das Losstoßen besondere Mühe macht und nur durch einen eisernen Meißel ausgeführt werden kann; namentlich ist dies der Fall, wenn das Kalkhydrat mehr als 1 Atom Wasser enthält. Je fester er aber ist, desto besser seine Güte, vorausgesetzt, dass das Kalkhydrat nicht zu wasserhaltig war. Die Lage locker gebliebenen Kalkhydrats ist kaum etwas chlorhaltig und wird mit frischem Kalkhydrat vermischt zur nächsten Beschickung von Töpfen verwendet.

Der erhaltene feste Chlorkalk ist gewöhnlich von der Güte, dass er als das reine Kalkbleichsalz ( $\text{Ca Cl}_2 + \text{Ca O, Cl}_2 \text{ O} + 2\text{H}_2 \text{ O}$  nach Berzelius) angesehen werden kann. Es enthalten daher 144,8 Gramme desselben 70 bis 71 Gramme Chlor, d. h. 1000 Grammen desselben 482 Grammen oder etwas mehr als 152 Liter Chlorgas von 0° R. und 0,76 Metres Barometerstand. Da indessen das Kalkhydrat nicht als chemisch rein anzusehen, ferner es schwierig ist, die ganz feste Schicht des Chlorkalks von der mindereften und von dem fast chlorfreien Kalkhydrat genau zu sondern, so wird der Chlorgehalt des gewonnenen Chlorkalks immer geringhaltiger, als nach dieser Angabe ausfallen. Man sieht aber hieraus, dass es auf diesem Wege möglich ist, stets ein Fabrikat von 100 Litern Chlorgas in 1000 Grammen desselben zu erhalten, indem Chlorkalk von geringerem Gehalt mit stärkerem, und letzterer mit schwächerem etc. leicht so versetzt werden kann, dass stets ein Product von gewissem Gehalte an Chlor sich ergibt, wovon weiter unten das Nähere. Da 74 Grammen Kalkhydrat höchstens 70,8 Grammen (oder 22,3 Liter Chlorgas von 0° R. und 0,76 Meter Druck) absorbiren und davon im glücklichsten Falle 144,8 Grammen des reinen Bleichsalzes abfallen, so ist hieraus zu ersehen, wieviel Töpfe à 10 Pfd. Kalkhydrat zu einem gegebenen Gemische aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure mindestens zu verwenden sind. Man habe z. B. 200 Pfd. Kochsalz und 152 Pfd. Braunstein zur Darstellung von Chlor verwendet, so müssen dazu wenigstens 128 Pfd. Kalkhydrat, also 13 — 14 Töpfe, angewendet werden,

und werden davon 248 Pfd. besten, oder 376 Pfd. Chlorkalk, wovon 1000 Grammen 100 Liter Chlorgas enthalten, abfallen. Man wird aber gut thun, statt der 14 Töpfe, deren 20 anzuwenden oder wenigstens vorzurichten \*).

Eingeführter ist das Verfahren, in Kammern die Absorbition des Chlorgases vom Kalkhydrat auszuführen, nämlich letzteres in gemauerten Behältern (den Kammern) in zollhohe Lagen zu vertheilen und diesen Chlorgas zuzuleiten. Die Kammern werden zu dem Ende von guten Backsteinen, die durch einen Mörtel aus Harz und Theer verbunden sind, luftdicht und mit gewölbter Decke aufgeführt; die inneren Wände werden gut verspeist und wiederholt mit Kalkanstrich versehen, worauf sie unter oft zu erneuerndem Luftzutritt völlig austrocknen müssen, damit das Kalkhydrat der Tünchung Zeit und Gelegenheit hat, sich wenigstens auf der Oberfläche in kohlessauren Kalk umzuwandeln. Eine solche Kammer muss mit Eingang und gegenüberstehenden Lüftungsfenstern versehen seyn, welche luftdicht verschlossen werden können. Auf hölzernen Gerüsten, die so angebracht sind, dass ein Arbeiter sie beschicken kann, stellt man nun, von geschältem Weidenreisig geflochtene, Horden so dicht über einander auf, dass auf jeder Horde eine zollhohe, locker aufgeschüttelte Lage von Kalkhydrat angebracht werden kann. In die so beschickte, luftdicht verschlossene Kammer leitet man dann, von der Decke aus, Chlorgas, an einem oder mehreren Punkten, je nach der Gröfse der Kammer ein. Die Menge desselben richtet sich natürlich nach der Menge des Kalkhydrats, welches sich auf den Horden in der Kammer befindet, und ist dabei das oben angeführte Verhältniss der Materialien festzuhalten. Wie langsam auch das Chlorgas eingeleitet wird, so steigt die Temperatur der Kammer doch leicht über 30° R., weshalb es gut ist, wenn ein von außen zu beobachtendes Thermometer in der Kammer angebracht ist, um die Temperatur derselben beobachten zu können, damit das Zuleiten des Chlorgases nur immer in dem Maasse geschieht, dass die Temperatur im Innern der Kammer nicht viel über 30° R. steigt; hiervon allein hängt das gute Gelingen der Chlorkalkbildung in der Kammer ab.

Nachdem die nöthige Menge Chlor eingeleitet worden und die Temperatur der Kammer auf 14° R. herabgesunken ist, öffnet man dieselbe und lüftet sie so schnell als möglich aus, worauf zur Entleerung der Horden geschritten wird. Der Chlorkalk der Kammern ist selten so fest, als der Topfchlorkalk durch das freigewordene Hydratwasser zusammengesintert, daher auch gewöhnlich weißer von Farbe; hingegen ist er auch nie so mit Chlor gesättigt als letzterer, und überdies von den verschiedenen Horden von verschiedener Beschaffenheit, so dass oft eine Sortirung vorgenommen und der zu schwache Chlorkalk zum zweiten Male in die Kammer gebracht werden muss, und eine Mischung der Sorten hier unerlässlich ist. Das Mischen geschieht am zweckmässigsten in starken Fässern, indem dieselben mit ihrem Inhalte längere Zeit hin und her bewegt werden, wobei es gut ist, wenn sich mehrere gröfsere steinerne Kugeln im Fasse befinden, die eine Zerdrückung des zusammengeballten

\*) Es muss bemerkt werden, dass, was die Ausbeute betrifft, hier das stöchiometrische Maximum gemeint ist. Diese höchste Ausbeute hängt von der Reinheit der Materialien, vorzüglich aber von der Reinheit des Braunsteins ab, auf welchen die Fabrikanten alle mögliche Aufmerksamkeit zu verwenden haben.

Chlorkalkes bewirken. Eine gleiche Mischung muss mit dem Topfchlorkalk vorgenommen werden.

Der so vermischte, geprüfte und nöthigenfalls versetzte und wiederum innig vermischte Chlorkalk wird in guten, mit weißem Papier ausgekleideten Fässern fest eingestampft, die Fässer mit guten Böden verschlossen, letztere mit Gypsbrei ausgegossen und so in den Handel gebracht.

Ein guter trockener Chlorkalk des Handels muss folgende Eigenschaften besitzen: Er muss ein völlig weißes (der Topfchlorkalk so wie der Kammerchlorkalk sind anfangs nicht völlig weiß, werden es aber bald durch's Lagern) gleichförmiges Pulver darstellen, welches einen schwachen Geruch nach Chlor besitzt. An der Luft muss er nur langsam Feuchtigkeit anziehen, mit wenig Wasser sich leicht zu einem zarten Brei anrühren lassen und ohne bedeutenden Rückstand in 20 Theilen löslich seyn. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch und muss sich, entsprechend verdünnt, nach dem oben angeführten Chlorometer als hundertgrädig erweisen. Kostet nun 1 Ctr. 100grädigen Chlorkalks 20 fl., so ist 75grädiger nur 15 fl. werth u. s. w. Es gab Zeiten, wo Chlorkalk im Handel vorkam, der noch nicht 5grädig war und wovon also der Ctr. nicht 1 fl. werth seyn konnte. Freier Kalk ist dem Chlorkalk nöthig, dieser verhindert nämlich die leichtere Zersetzbarkeit durch die Luft. In der Auflösung bleibt derselbe größtentheils als Rückstand. J. L.

**Bleichkalk, flüssiger.** Obleich die Darstellung des trockenen Bleichkalks namentlich in Töpfen mit gar keiner Schwierigkeit verknüpft ist, und aus gutem trockenem Chlorkalk stets leicht flüssiger (Bleichflüssigkeit) dargestellt werden kann, indem man 1 Pfd. des ersten mit 20, 50 bis 100 Pfd. Wasser nach und nach anrührt, so stellen sich manche Consumenten doch noch flüssigen Chlorkalk dadurch dar, dass sie  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Kalkhydrat in wenigstens 40 Pfd. Wasser in einem hölzernen oder gläsernen Gefäße aufrühren und dazu nun 100 Liter Chlorgas (aus 391 Grammen reinstem Braunsalz und der entsprechenden Menge Kochsalz und Schwefelsäure, wie oben angeführt) mittelst einer bis auf 4 Zoll in die Kalkmilch eintauchenden, genügend weiten Glasröhre leiten. So lange das Zuleiten des Chlorgases geschieht, muss die Kalkmilch aufgerührt werden, damit die Absorption des Gases gut von statten geht. Das Glasrohr tiefer in die Kalkmilch einzuleiten ist deshalb nicht gut, weil sonst der Druck zu groß wird und das Absperren mit Wasser wenigstens in den Gasentwicklungs-Apparaten nicht mehr in Anwendung gebracht werden könnte. Ueberhaupt hat die Darstellung des flüssigen Chlorkalks eben des Druckes wegen, dem das Gas bei seinem Einströmen in die Kalkmilch unterliegt, seine Lästigkeiten, und da die Flüssigkeit bald nach ihrer Darstellung verbraucht werden muss, so wäre es wohl viel rathsamer, stets nur trocknen, der Aufbewahrung fähigen Chlorkalk darzustellen u. s. w. Flüssiger Chlorkalk, der auf  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Kalk 100 Liter Chlorgas enthält, ist, wie aus dem Obigen erhellt, 2 Pfunden hundertgrädigem Chlorkalk gleich zu setzen und würde daher die Flüssigkeit, wenn sie durch Zusatz von Wasser bis zu 100 Liter verdünnt wurde, in 1 Volum 10 Volumen chlorometrische Flüssigkeit zu entfärben im Stande seyn (siehe d. Art. Chlorometrie).

Wie bei der fabrikmäßigen Gewinnung verschiedener Produkte überhaupt, so erreicht man auch bei der Fabrikation des Bleichkalks das



vorgesteckte Ziel, nämlich die vollständige Umwandlung des Kalkhydrats in Bleichsalz, niemals ganz. Außerdem wird letzteres durch die atmosphärische Kohlensäure allmähig unter Chlorverlust und Bildung von kohlen-saurem Kalke zersetzt. Vermöge der Concurrenz beider Umstände ist man daher stets über die Bleichkraft eines derartigen Fabrikats, d. h. seinen Gehalt an wahren Bleichsalz, in Ungewissheit, und es liegt gleichmäÙig im Interesse des Fabrikanten und Consumenten, sich schnell und genau davon unterrichten zu können. Die verschiedenen Methoden der Prüfung des Bleichkalks sind in dem Artikel »Chlorometrie« nachzusehen.

Die Anwendung des Chlorkalks beruht auf seiner Eigenschaft durch Säuren und überhaupt bei gewissen Umständen unter Chlorentwicklung, welche ihrerseits eine Oxydation durch Wasserzersetzung bedingt, zerlegt zu werden. Das Entfärben der verschiedenen Gewebe und der Papiermasse, die Zerstörung von Miasmen, üblen Gerüchen etc., als die bedeutendsten Benutzungen des Chlorkalks müssen in den Artikeln »Bleichen« »Desinfection« etc nachgesehen werden. M.

### Bleichpulver s. Bleichkalk.

Bleichsalze werden gewisse Verbindungen genannt, welche durch direkte Einwirkung des Chlors auf starke Basen, vorzugsweise auf Alkalien, Kalk etc. entstehen. Sie theilen sämmtlich die Eigenschaft vegetabilische Farbstoffe zu zerstören, d. h. zu bleichen, und sind aus dem metallischen Radikale, Sauerstoff und Chlor, zusammengesetzt. Ein Ueberschuss von Chlor in Auflösungen von Kali oder Natron gebracht, bewirkt eine Umwandlung der anfänglich gebildeten Bleichsalze in chlor-saure Salze; bei Anwendung von Kalk entsteht unter allen Umständen eine bleichende Verbindung, der sogenannte Bleichkalk.

Ueber die Art der Einwirkung des Chlors bei der Entstehung der Bleichsalze, worunter man im engeren Sinne die gedachten Kali-, Natron- und Kalkverbindungen versteht, so wie über deren Zusammensetzung, hat man nach und nach verschiedene und zwar sehr abweichende Ansichten aufgestellt.

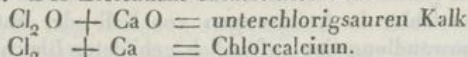
Anfangs glaubte man, beim Chlorkalk z. B. träte Aetzkalk und Chlor bei ihrer Berührung geradezu und ohne Weiteres zusammen. Berzelius zeigte aber bald darauf, auf den positiven Grund der Analogie mit der Einwirkung des Schwefels auf alkalische Laugen gestützt, dass die Bleichsalze wahrscheinlich eine eigenthümliche Säure des Chlors, die chlorige Säure  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , enthielten. Das Chlor würde hiernach den Kalk zerlegen, mit seinem Calcium Chlorcalcium, mit seinem Sauerstoff chlorige Säure bilden, welche letztere mit einem Aeq. Kalk zu chlorigsaurem Kalk zusammentritt, ganz so wie beim Kochen von Schwefel mit Aetz-lauge Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali entsteht. Ob jene beiden Producte, das chlorigsaure Salz und das Chlormetall sich zusammen verbinden oder als mechanisches Gemenge Bleichsalz bilden, blieb vor der Hand unentschieden; nur so viel war gewiss, dass auf 3 At. Chlormetall 1 At. chlorigsaures Salz gebildet werden müsste.

Nach dieser Hypothese erklärte man die bleichende Eigenschaft des Chlorkalks durch Zersetzung des chlorigsauren Kalks in Chlorcalcium und Sauerstoff,  $\text{Cl}_2\text{O}_3, \text{CaO} = \text{Cl}_2\text{Ca} + \text{O}_2$ , so wie die Einwirkung der Säuren (Kohlensäure der Luft, Schwefelsäure u. s. w.) und der sauren Salze (doppelt schwefelsaures Kali), in Folge welcher aus Bleichkalk reines Chlor ausgeschieden wird, ohne dass eine Chlorverbindung im Rück-

stande bleibt, durch die Annahme, dass bei Gegenwart einer fremden Säure Chlorcalcium und chlorigsaurer Kalk zerlegt würden, dass sich das Calcium des Chlorcalciums auf Kosten des Sauerstoffs der chlorigen Säure oxydirt, wodurch das Chlor desselben, so wie das Chlor der chlorigen Säure in Freiheit gesetzt werde. Die Zersetzung des Kalis, des Kalks durch Chlor wurde hiernach als eine unbezweifelbare Thatsache angesehen, nur blieb man über die Zusammensetzung der Oxydationsstufe des Chlors in Ungewissheit; die Annahme der chlorigen Säure,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , war hypothetisch.

Nach Balard's Entdeckung der unterchlorigen Säure,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , änderte sich die herrschende Ansicht über die Constitution der Bleichsalze in Beziehung auf die Zusammensetzung der entstehenden Oxydationsstufe des Chlors. Diese Säure, ebenfalls bleichender Natur, im isolirten Zustande bekannt und bestätigt, wird von Kalkhydrat und ätzenden Alkalien unter Entstehung von bleichenden Verbindungen absorbirt. Man glaubte nach diesem Verhalten die Annahme hinreichend begründet, dass die Bleichsalze nicht die hypothetische chlorige Säure, sondern unterchlorige Säure enthielten.

Die unterchlorige Säure enthält gleiche Aequivalente Chlor und Sauerstoff, in den Bleichsalzen ist sie mit 1 Aeq. Basis vereinigt. Wenn Chlor z. B. mit Kalk zusammentritt, so wird 1 Aeq. Kalk zerlegt in Chlorcalcium und unterchlorige Säure, die mit einem anderen Aeq. Kalk sich verbindet. Der Bleichkalk enthält hiernach:



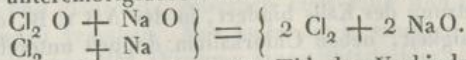
In Summa haben wir in seiner Auflösung eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Chlor, Sauerstoff und Calcium oder von Chlor und Kalk.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Existenz der unterchlorigen Säure in diesen Salzen nicht erwiesen ist und dass Kalk, Natron und Kali fähig sind durch Aufnahme von Sauerstoff in Hyperoxyde überzugehen, stellte in der neueren Zeit Millon die Ansicht auf, dass diese Salze Verbindungen seyen, ähnlich den Hyperoxyden ihrer Basen, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Chlor mit dem sie sich vereinigen, an die Stelle des Sauerstoffs tritt, durch dessen Aufnahme sie zu Hyperoxyden werden, dass mithin der Sauerstoff, der die Oxyde in Hyperoxyde verwandelt, vertreten werde durch ein Aeq. Chlor. — Der Bleichkalk wäre hiernach, nicht wie man bis jetzt annahm, ein Gemenge von Chlorcalcium mit unterchlorigsauerm Kalk, sondern ein eigentlicher Chlorcalcium, entstanden durch directe Verbindung des Kalks mit Chlor.

Schwerlich würde diese Ansicht, nach der wohlbewiesenen Existenz der unterchlorigen Säure und nach ihrem bekannten Verhalten, als etwas mehr als eine neue, nicht sehr wahrscheinliche Vorstellungsweise angesehen worden seyn, wenn Millon zur Stütze derselben nicht folgende Erfahrung als erweisende Thatsache geltend gemacht hätte. Die Hyperoxyde des Kaliums und Natriums haben nämlich eine ungleiche Zusammensetzung; das erstere enthält auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Sauerstoff, das letztere, nach Millon, (und zwar den Versuchen von Thénard und Gay-Lussac entgegen, nach denen das Natriumhyperoxyd auf 2 Natrium 3 At. Sauerstoff enthält [*Recherches physico-chimiq. Tom I. p. 152*]), auf 1 Aeq. Natron nur 1 Aeq. Sauerstoff, das eine ist  $\text{KO} + 2\text{O}$ , das andere  $\text{NaO} + \text{O}$ . Wenn nun bei der Bildung der Bleichsalze Verbindungen entstehen, die ihren Hyperoxyden ent-

sprechen, so müsste das Bleichkali doppelt so viel Chlor binden wie das Bleichnatron, weil es in seinem Hyperoxyde doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt. Millon behauptet in der That, dass dies der Fall sey; seine Angabe ist indessen durch keine Zahlenresultate verbürgt.

Aus genauen analytischen Versuchen von Detmer (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. S. 31*) geht hervor, dass das Natron, wenn es mit Chlor gesättigt wird, ein Aeq. Chlor aufnimmt, in der Art also, dass man das Bleichnatron betrachten kann als einen dem Natriumhyperoxyde ähnlich zusammengesetzten Körper,  $\text{NaO} + \text{Cl}_2$ , oder als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium:



Detmer fand nämlich in 100 Thl. der Verbindung:

	gefunden.				At. berechnet.	
Natron . . .	47,88	45,26	46,81	44,76	1	46,91
Chlor . . . .	52,12	54,74	53,19	55,24	1	53,09
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Bei der Untersuchung des Bleichkalis ergab sich indessen die den Behauptungen von Millon widersprechende Thatsache, dass 1 Aeq. Kali nicht 4 At. Chlor aufnimmt, um eine dem Kaliumhyperoxyde ähnliche Verbindung zu bilden, sondern nur nahe zu 3 At. Chlor. Es ist also das Bleichkali dem Hyperoxyd in seiner Zusammensetzung nicht ähnlich.

Die Thatsache, dass das kohlen saure Kali in seiner wässerigen verdünnten Lösung sich gegen Chlor anders verhält, wie kohlen saures Natron, dass es also mehr Chlor aufnimmt, als dies geschehen sollte, wenn es sich damit in Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali zu gleichen Atomgewichten umsetzen würde, findet ihre Erklärung einfach in der Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali, denn Aetzkali verhält sich gegen Chlor gerade wie kohlen saures Natron, d. h., es nimmt 1 Aeq. Aetzkali, nach den Versuchen von Detmer nicht mehr als 1 Aeq. Chlor auf.

Sättigt man eine Auflösung von kohlen saurem Kali mit Chlorgas, so verwandelt sich ersteres bekanntlich in doppeltkohlen saures Salz und die Flüssigkeit färbt sich von dem Augenblicke an gelb, wo alles Kali in doppelt kohlen saures Salz übergegangen ist.

Es ist klar, dass das Kali des kohlen sauren Kalis zerlegt worden ist; nehmen wir an, in Chlorkalium und freie unterchlorige Säure, so ist gewiss, dass die abgeschiedene Kohlensäure und die unterchlorige Säure sich in das vorhandene kohlen saure Kali theilen werden; es wird sich unterchlorigsaures Kali und doppelt kohlen saures Kali bilden, bei weiterem Einleiten von Chlorgas wird Kohlensäure frei werden, welche durch ihre bloße Gegenwart eine gewisse Quantität unterchlorige Säure hindert, eine Verbindung mit dem Kali einzugehen, d. h. es wird sich in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure befinden und erstere muss sich in diesem Zeitpunkte gelb färben. Diese Zerlegung des doppeltkohlen sauren Kalis in Chlorkalium, unterchlorigsaures Kali und freie unterchlorige Säure geht so fort, bis zuletzt alle Kohlensäure ausgetrieben ist; die Flüssigkeit wird aber stets eine gewisse Menge unterchloriger Säure in freiem Zustande enthalten.

Bei dem kohlen-sauren Natron ist die Verwandtschaft der Kohlen-säure nicht kräftig genug, um die gebildete unterchlorige Säure zu hindern, eine Verbindung mit dem Natron einzugehen, d. h. seine Kohlen-säure vollständig auszutreiben; es wird also keine unterchlorige Säure frei in der Flüssigkeit gelöst bleiben.

Es ist klar, dass wenn das Kali des kohlen-sauren Kalis fähig ist, durch Chlor zersetzt zu werden, dass das Kali des unterchlorigsauren Kalis eine ganz ähnliche Zersetzungsweise erfahren kann, so dass beim Sättigen des letzteren mit Chlorgas eine gewisse Menge unterchlorige Säure wird abgeschieden werden können, bis zuletzt die Masse derselben eine weitere Zersetzung des Kalis hindert, in der Art z. B., dass man in einer solchen Flüssigkeit, neben Chlorkalium doppelt unterchlorigsaures Kali haben könnte.

Bekanntlich lässt sich das Bleichkali auch durch Sättigen einer Auflösung von essigsaurem Kali mit Chlorgas darstellen (*J. L. in Poggend. Ann. Bd. XV. S. 541*). Eine Auflösung von essigsaurem Kali absorbiert eine außerordentlich große Menge Chlor und nimmt den Geruch und alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure an, d. h. sie bleicht, riecht nicht nach Chlor, sondern nach unterchloriger Säure und ist tief gelb gefärbt. Setzt man freie Essigsäure oder eine Mineralsäure zu, so entwickelt sich unter Aufbrausen Chlorgas. Es ist hier offenbar das Kali des essigsauren Kalis von dem Chlor zerlegt worden, unter Bildung von Chlorkalium, unterchloriger Säure und Essigsäure, die sich in das noch übrige Kali theilten, d. h. eine Portion von beiden ist gebunden worden; eine andere Portion ist frei in der Flüssigkeit vorhanden.

Eine Auflösung von ätzendem Kali verhält sich, wie schon oben erwähnt, gegen Chlor gerade wie kohlen-saures Natron, insofern, nach den Versuchen von *Detmer*, beide auf 1 Aeq. des Metalloxyds nur 1 Aeq. Chlor aufnehmen. Die Ansicht von *Millon* ist also hierdurch widerlegt. J. L.

Bleichwasser s. Bleichflüssigkeit.

Blende (*Zinc sulfuré. — Sulphuret of Zinc*). Ein Mineral, dessen Krystalle dem regulären Systeme angehören. Massig ist es meist krystallinisch-blätterig, seltener derb oder strahlig-faserig und mit nierenförmiger Außenfläche. Diamantglänzend; meist schwarzbraun, braun, hyacinthroth bis gelb, seltener spargel- und ölgrün; härter als Kalkspath; specif. Gewicht = 4,071. Strich röthlich-bräunlich bis grünlich-weiß. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, die Kohle mit Zinkoxyd beschlagend. Zusammensetzung = Zn S. Es findet sich auf Lagern und Gängen im älteren und neueren Gebirge, oft von Bleiglanz, Kupfer- und Eisenkies, Kalkspath, Schwerspath, Quarz etc. begleitet: auf dem Harz, in Sachsen, Böhmen, Schlesien, Baden, Nassau, Ungarn, Schweden etc. Die Blende einiger Fundorte enthält Schwefelcadmium, so namentlich die strahlige Blende von Prizibram in Böhmen 3 — 5 pCt. — Die Blende kann auf Zink benutzt werden, erfordert aber ein starkes und anhaltendes Rösten. R.

Blick s. Abtreiben.

Blitz. Der Blitz ist, wie zuerst *Franklin* im Jahre 1752 experimentell nachgewiesen hat, nichts Anderes, als ein sehr starker elektrischer Funke zwischen einer mit Elektrizität beladenen Gewitterwolke und irgend einem benachbarten Leiter, der ein Gegenstand an der Ober-

fläche der Erde, ein Berg oder selbst eine Wolke seyn kann. Er unterscheidet sich vom elektrischen Funken eines geladenen Conductors nur im Grade der Stärke. Ueber die Wirkungen des Blitzes siehe Lufterlektricität.

B.

**Blitzröhren** (Fulgurit; Blitzsinter. — *Tube fulminaire. Vitreous Tubes*) nennt man röhrenförmige, sich oft ästig verzweigende Anfrühtungen von Quarzkörnern, die zuweilen eine Länge von mehren Fussen und einen Durchmesser von 11" haben, meist aber nur einige Fufse lang und von sehr geringem Durchmesser sind. Nach Innen sind sie oft glatt und glänzend, äußerlich stets rauh und meist mit zackigen Hervorragungen versehen. Man findet sie in sandigen Hügeln und leitet ihren Ursprung von der Wirkung eines Blitzstrahles ab, was jedoch nur wenig oder gar nicht historisch begründet ist; vielmehr scheinen sie, anderen röhrenartigen Concretionen in sandigem Terrain analog, d. i. durch an Wurzelwerk etc. herab rinnendes Wasser, nach und nach entstanden zu seyn.

R.

#### Blitzsinter s. Blitzröhren.

**Blödit** ist ein massiges Mineral, das, nach John, aus 36,66 schwefelsaurer Magnesia, 33,34 schwefelsaurem Natron, 22,0 Wasser und Spuren von schwefelsaurem Manganoxydul und Chlornatrium besteht und ein bloßes Salzgemenge zu seyn scheint. Man hat es mit Anhydrit und Polyhalit zu Ischl in Oberösterreich vorgefunden.

R.

**Blumen.** — Farbe derselben. S. Blau der Blätter — Gelb der Blumen — Blattgrün — Blattgelb — Blattroth.

**Blumen — Blüthen** (*Flores*) wurden sonst manche Sublimate genannt, welche man in Gestalt von lockeren, zarten, dendritischen oder blumenkohlähnlichen Anflügen erhielt. Ihrer chemischen Natur nach waren die sogenannten Blumen jedoch äußerst verschieden, wie die Aufzählung derselben zeigt: Antimonblumen (*Flores Antimonii*, Antimonoxyd); Arsenikblumen (arsenige Säure); Benzoëblumen (*Fl. Benzoës*, sublimirte Benzoësäure); Kupferblüthe (*Fl. Cupri*, Kupferoxyd); Kupfersalmiakblumen (*Fl. Salis Ammoniaci Veneris*, sublimirtes salzsaures Kupferoxydammoniak); Grünspanblumen (*Fl. viride Aeris*, destillirter Grünspan, neutrales essigsäures Kupferoxyd); Salmiakblumen (*Fl. Salis Ammoniaci*, sublimirter Salmiak); Eisensalmiakblumen (*Fl. Salis Ammoniaci martiales*, sublimirtes Gemenge von Salmiak und Eisenchlorid); Schwefelblumen (*Fl. Sulphuris*, sublimirter Schwefel); Zinkblumen (*Fl. Zinci*, Zinkoxyd).

J. L.

**Blut der warmblütigen Thiere.** Das Blut des Menschen, der Säugethiere und Vögel stellt eine dickliche, schwach klebrige, rothe, undurchsichtige Flüssigkeit dar, von 1,0527 bis 1,057 spec. Gewicht bei 15°, von salzigem, fadem Geschmacke und schwachem, eigenthümlichem Geruche. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht es aus kleinen, sehr zahlreichen, rundlichen Körperchen (*globuli sanguinis*), die in einer wasserhellen oder schwach gelblichen Flüssigkeit (Blutflüssigkeit, *liquor sanguinis, plasma, serum*) schwimmen. Die Blutkörperchen stellen platte, kleine Scheiben dar, an denen man einen minder durchsichtigen Theil, den Rand, wahrnimmt, unter dem Vergrößerungsglase sind sie blafs durchsichtig, nicht roth, sondern nur etwas dunkler, als das

sie umgebende Medium. Neben diesen Blutkörperchen beobachtet man in der Blutflüssigkeit, wiewohl in geringerer Anzahl, deutlich begrenzte, rüundliche, unregelmäßige, zuweilen längliche Körperchen von körnigem Ansehen, die man als Lymphkörperchen bezeichnet hat.

Aus der Circulation genommen, erleidet das Blut binnen kurzer Zeit eine Veränderung, es gerinnt. Das geronnene Blut stellt anfänglich eine gallertartige Masse dar, die sich nach und nach zusammenzieht, sie trennt sich in eine Flüssigkeit von schwach gelblicher, zuweilen grünlicher Farbe, das Blutwasser, Blutsrum, Serum, meistens klar, oder schwach getrübt, milchig, von alkalischer Reaction und salzigem Geschmacke.

Bei Blut von gesunden Individuen tritt das Gerinnen unter allen Umständen ein, gleichgültig, ob es in der Temperatur, die es im lebenden Körper besafs, bei gewöhnlicher oder in höherer Temperatur, im luftgefüllten oder im luftleeren Raume sich selbst überlassen wird.

Vermischt man ungeronnenes Blut mit reinem Wasser, so ändern die Blutkörperchen schnell ihre Form und lösen sich scheinbar zu einer rothen Flüssigkeit, welche übrigens in Masse niemals klar und durchsichtig ist; im Serum des geronnenen Blutes halten sie sich hingegen unverändert, sie behalten ebenfalls ihre Form, wenn man das Blut mit gewissen Salzaufösungen vermischt. Vermischt man Blut mit dem achtfachen Volum einer gesättigten Auflösung von Glaubersalz, so wird das Gerinnen aufgehoben. Die Flüssigkeit trennt sich in einen Absatz, der die ungeänderten Blutkörperchen enthält, und in eine klare darüberschwimmende Flüssigkeit, die man davon abfiltriren kann.

Die nähere Betrachtung der Hauptbestandtheile des Blutes giebt über dieses Verhalten Aufschluss.

Die Hauptbestandtheile des Blutes sind *Fibrin* und *Albumin*; beide befinden sich im lebenden Körper in Auflösung. In dieser Flüssigkeit schwimmen im aufgeschlämmten Zustande die Blutkörperchen, denen es seine Farbe verdankt.

Das Gerinnen des Blutes beruht auf einer Abscheidung des Fibrins, es trennt sich von der Flüssigkeit in Gestalt einer Gallerte oder eines Netzwerks von unendlich feinen, farblosen, undurchsichtigen Fäden, welche die Blutkörperchen einschließen. Dies ist der Blutkuchen.

Wenn das Blut vor dem Gerinnen gepeitscht und geschlagen wird, so bildet sich kein Blutkuchen, obwohl die Abscheidung des Fibrins in keiner Weise hierdurch aufgehoben wird, allein die feinen Fäden derselben werden zerrissen und zertheilt, sie werden gehindert, sich zu einem Netzwerke zu vereinigen, sie kleben zu gröberem, elastischen, weichen Massen zusammen, während die Blutkörperchen in dem Serum schwimmend bleiben.

Die Ursache des Gerinnens kann demnach auf diesem mechanischen Wege hinweggenommen und das Fibrin dargestellt werden.

Nähere Betrachtung der Hauptbestandtheile des Blutes.

Mit *Albumin* bezeichnet man den Hauptbestandtheil des Serums; aufer im Blute, findet sich Albumin in vielen thierischen Flüssigkeiten, es macht den Hauptbestandtheil des Eiweißes und Eigelbes aus, das letztere verdankt seine Farbe einem beigemischtem fettem, gelben Oel (Eieröl).

Allen Flüssigkeiten, welche Albumin in einer gewissen Menge gelöst enthalten, ertheilt diese Materie die Eigenschaft, wenn sie über 60°C.

erhitzt werden, zu einer festen, elastischen Masse zu gerinnen, wobei man keine Art von Gasentwicklung bemerkt. Die Flüssigkeiten, denen diese Eigenschaft zukommt, besitzen eine alkalische Reaction und enthalten stets mehr oder weniger neutrale Salze, Kochsalz, kohlen-saures Natron n. s. w., von denen sich das Albumin nicht trennen lässt, ohne seine Eigenschaften einzubüßen. Die Eigenschaften des reinen Albumins sind so gut wie unbekannt; Alles, was man darüber weiß, bezieht sich auf das Verhalten des Bluteserums und des Eiweißes.

**Eigenschaften des Bluteserums.** Das Bluteserum lässt sich mit allen Salzen mit alkalischer Basis ohne Veränderung vermischen; durch Sublimatauflösung oder Zusatz von Alkohol wird es in dicken Massen gefällt; wird es mit einer Mineralsäure versetzt bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction, so bleibt es klar, bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Pyro- und Metaphosphorsäure, entstehen aber dicke, weiße, zusammenhängende Niederschläge, welche Verbindungen sind von Albumin mit Säuren; sie sind ausgezeichnet durch ihre Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit, lösen sie sich leicht in reinem Wasser.

Essigsäure und Phosphorsäure machen von diesem Verhalten eine bemerkenswerthe Ausnahme, es entsteht entweder in verdünnten Auflösungen kein Niederschlag, oder es bildet sich bei concentrirten Säuren eine durchsichtige Gallerte, die sich bei Zusatz von Wasser leicht löst.

Reines Albumin ist an und für sich unlöslich im Wasser, in dem Serum und im Eiweiß verdankt es seine Löslichkeit und Mischbarkeit mit Wasser dem Natron, mit dem es vereinigt ist, so wie der Gegenwart von alkalischen Salzen mit alkalischer Basis, von denen es bei einiger Concentration ebenfalls in den löslichen Zustand versetzt wird.

Wird das Bluteserum mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt, so entsteht essigsäures oder schwefelsäures Natron, welche das ausgeschiedene reine Albumin gelöst erhalten; verdünnt man aber diese Flüssigkeit mit 100 — 200 Theilen Wasser, so entsteht ein Niederschlag in weißen, rundlichen Flocken, der sich in der Ruhe vollkommen absetzt. Dieser Niederschlag enthält, ausgewaschen, nichts von der Säure zurück, es ist Albumin in reinem Zustande.

Ganz den nämlichen Körper erhält man, wenn Eiweiß mit 2—300 Thl. Wasser wohl vermischt, filtrirt und alsdann, bis zum Verschwinden der Alkalinität, sehr verdünnte Essigsäure zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit trübe und milchähnlich geworden ist; in der Ruhe setzt sich, wie beim Serum, der Niederschlag ab, durch Abfiltriren und Waschen wird er rein erhalten.

Beide Niederschläge von reinem Albumin aus Bluteserum oder Eiweiß, lassen sich mit großer Leichtigkeit in den löslichen Zustand zurück versetzen durch reines oder kohlen-saures Natron. Wird der Ueberschuss von Alkali mit Essigsäure hinweggenommen, so hat man eine Auflösung, die sich genau so verhält, wie das Serum selbst, welche in der Hitze gerinnt und, mit Alkohol, Quecksilbersublimat, Säuren vermischt, weißer Niederschläge bildet.

Aber nicht bloß die genannten Alkalien, sondern auch völlig neutrale Salze, und namentlich Salpeter, versetzen das reine Albumin in den löslichen Zustand zurück. Wird es feucht in der Form eines dicken Rahms mit etwas Salpeter versetzt, so wird die Mischung in einigen Augenblicken durchscheinend gallertartig, setzt man etwas mehr Salpeter-

lösung zu, so entsteht nach 24 Stunden eine vollkommen flüssige Lösung, die beim Erhitzen zu einer festen Masse gerinnt (P. Denis), mit vielem Wasser verdünnt, schlägt sich das Albumin aus der Salpeterlösung wieder nieder.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die fremden Neutralsalze im Blutserum, mit dem Natron an der Löslichkeit und Mischbarkeit des Albumins einen gewissen Antheil halten; wird das freie Alkali mit Schwefel- oder Essigsäure neutralisirt, so entsteht schwefelsaures oder essigsaures Natron, welche im concentrirteren Zustande das Albumin gelöst behielten, eine Eigenschaft, die sie beim Verdünnen mit Wasser verlieren, in der Art, dass das Albumin sich abscheidet.

Das reine Albumin löst sich leicht in Essigsäure und verdünnter Phosphorsäure (P. Denis). Man kann das reine Albumin in größter Menge aus Blutserum erhalten, was man in flachen Gefäßen in gelinder Wärme zur Trockne gebracht hat. Feingepulvert und mit Wasser übergossen, löst sich dieses Pulver, an einem warmen Orte stehend, völlig wieder auf; wird es aber auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bleibt ein gallertartiger Rückstand, der sich nicht mehr löst; es ist reines Albumin, was beim Einäschern keine alkalisch reagirende Asche, überhaupt kein lösliches Salz, sondern nur eine kleine Menge phosphorsauren Kalk hinterlässt.

Das Wasser nahm bei diesem Auswaschen offenbar die löslichen Salze zuerst hinweg, mit deren Hülfe sich das Albumin in Auflösung erhielt. Wird das Washwasser in der That mit dem Rückstande auf dem Filter wieder zusammengebracht, so löst er sich völlig wieder auf zu einer in der Wärme coagulirenden Flüssigkeit. Das Washwasser selbst coagulirt beim Kochen nicht, beim Verdampfen bildet sich auf seiner Oberfläche eine durchsichtige Haut, wie beim Verdampfen von aufgelöstem Casein; eingetrocknet und geglüht giebt es eine stark alkalische Asche, welche schwefelsaure Salze und Chlormetalle enthält (Scherer).

Verdampft man Serum oder Eiweiß in einem blanken Silbergefäße, so schwärzen sich die Wände durch einen Ueberzug von Schwefelsilber. Schwefel in nicht oxydirtem Zustande ist einer der Bestandtheile des reinen Albumin. Beim Erhitzen und Gerinnen des Blutserums oder Eiweißes bemerkt man einen schwachen, wiewohl deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, was von Schwefelnatrium herrührt, welches in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Blutserum zu kaustischen Alkalien. Wird es mit etwas Aetzkali oder Natron versetzt, so kann die Mischung zum Sieden erhitzt werden ohne Gerinnung, sie verhält sich ganz wie der in kaltem Wasser lösliche Theil des eingetrockneten Serums; an der Luft abgedampft, bildet sich nämlich auf der Oberfläche eine Haut, ähnlich wie bei der Milch, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie durchsichtig oder durchscheinend, farblos oder schwach gelblich ist. Wird diese Haut hinweggenommen, so entsteht bei weiterem Abdampfen eine neue.

Die eben erwähnte Veränderung des Albumins, in dem mit kaustischen Alkalien versetzten Serum, findet beim Abdampfen nur an der Oberfläche Statt, wo sich Luft und Flüssigkeit berühren; es scheint, als ob der Sauerstoff der Luft hierbei eine Rolle übernehme. Die trocknen Häute aus Blutserum besitzen genau die nämliche Zusammensetzung wie die Haut, welche sich auf der Milch bildet. Scherer.



Kohlensaures Natron dem Blutserum zugesetzt, verhindert ebenfalls sein Gerinnen in der Wärme, zum Sieden erhitzt, entwickelt diese Mischung kohlensaures Gas.

Frisches klares Serum mit Sauerstoffgas in Berührung nimmt davon in 8 Tagen  $\frac{1}{4}$  seines Volumens an Sauerstoff auf, wobei sich keine Kohlensäure bildet. Auch in diesem Falle überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem festen Häutchen.

Kohlensaures Gas hingegen wird von Serum in Menge aufgenommen. Frisches klares Serum von Menschenblut absorbirte in 18 Stunden etwas mehr, wie sein gleiches Volumen kohlensaures Gas (Dr. Jones). (100 Volumina absorbirten 107 Vol. Kohlensäure, sehr nahe die nämliche Menge, wie reines Wasser.) Es geht hieraus hervor, dass das Serum von Menschenblut kein freies kohlensaures Gas enthalten kann, es würde sonst weniger Kohlensäure haben absorbiren müssen.

Serum von Ochsenblut nimmt im kohlensauren Gase sein doppeltes Volum an Kohlensäure auf; beim Zusatz von Essigsäure wird die Hälfte darin unter Aufbrausen wieder entwickelt; die andere Hälfte bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst. [100 Vol. klares Serum absorbirten 206 Vol. Kohlensäure, bei Zusatz von 50 Vol. Essigsäure wurden 96,5 Vol. wieder gasförmig abgeschieden (Dr. Scherer).]

Es ist klar, dass das Serum von Ochsenblut Alkali enthalten muss, was nur theilweise mit Kohlensäure gesättigt ist, es könnte sonst die Fähigkeit nicht haben, mehr wie sein Volumen Kohlensäure aufzunehmen.

Geronnenes, coagulirtes Albumin heisst im Allgemeinen die besondere Modification, in welche das reine Albumin oder das Albumin im Serum und im Eiweiß, durch Einwirkung einer höhern Temperatur versetzt wird.

Flüssigkeiten, welche, wie das Serum, etwa 8 Proc. Albumin enthalten, oder die daran noch reicher sind, wie das Eiweiß, gestehen beim Erwärmen über  $60^{\circ}$  zu einer undurchsichtigen, weissen, festen Masse; enthalten sie weniger Albumin, so tritt erst bei  $70^{\circ}$  bis  $75^{\circ}$  Gerinnung ein, und in sehr verdünnten Lösungen trennt sich das coagulirte Albumin erst beim lange fortgesetzten Kochen oder beim Abdampfen von der Flüssigkeit. Das durch Wärme coagulirte Albumin, wir wollen es mit gekochtem Albumin bezeichnen, ist in kaltem Wasser eben so unlöslich, wie das reine Albumin, es unterscheidet sich wesentlich von dem letztern durch seine Unfähigkeit, mittelst neutraler Salpeterlösung wieder in den löslichen Zustand übergeführt zu werden. Diese Eigenschaft, welche dem reinen Albumin zukommt, verliert dieses ebenfalls beim Sieden mit Wasser. Das gekochte Albumin aus Serum verliert beim Austrocknen nahe an 90 Proc. Wasser, und schwindet zu einer harten, spröden, blassgelben, durchscheinenden Masse zusammen, welche dem arabischen Gummi ähnlich ist, es weicht in kaltem Wasser langsam wieder auf, ohne sein früheres Ansehen wieder zu gewinnen; es ist in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen nicht löslich, die beiden ersteren entziehen ihm aber fette Substanzen, welche im Serum sich gelöst befanden. Durch anhaltendes Sieden, namentlich im Papinianischen Topfe, wird es nach und nach zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, welche keine Eigenschaften des Albumins mehr zeigt, und beim Abdampfen zu einer gelblichen Masse eintrocknet, ohne zu gelatiniren; offenbar nehmen bei dieser Auflösung seine Bestandtheile eine neue Form an, in der es seine Haupteigenschaften gänzlich einbüßt. Beim Einäschern hinterlässt das gekochte Albumin

2—3 Proc. Asche, welche größtentheils aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalke besteht. Nur Spuren von den Alkalien oder Neutralsalzen, die in dem Serum die Löslichkeit des Albumins vermittelten, bleiben mit dem gekochten Albumin in Verbindung. Das Austreten der Alkalien ist aber nicht die einzige Veränderung, welche das Albumin hierbei erfährt, es büßt, wie oben bemerkt, zu gleicher Zeit seine Löslichkeit in Salpeterlösung ein.

Gekochtes Albumin löst sich mit Leichtigkeit in verdünntem kaustischen Kali zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit, die, mit Schwefelsäure vorsichtig versetzt, ein zartes Magma von rein weißer Farbe fallen lässt, was ausgewaschen keine Schwefelsäure enthält (Dr. Vogel).

In concentrirter Essigsäure und Phosphorsäure schwillt das gekochte Albumin zu einer dicken Gallerte auf, die sich bei Zusatz von reinem Wasser löst.

Schwefelsäure geht eine Verbindung mit gekochtem Albumin ein, die sich in reinem Wasser, nicht in verdünnter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur löst.

In concentrirter Salzsäure löst sich das gekochte Albumin in der Hitze zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die nach und nach lillafarben oder blau wird.

Salzsäure, die man mit Wasser so weit verdünnt hat, dass sie deutlich sauer schmeckt, löst das gekochte Albumin bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei wochenlanger Digestion, nicht auf; auf 70—80° erhitzt, erfolgt hingegen in drei bis vier Tagen eine vollständige Lösung.

Die nämliche schwache Salzsäure erlangt aber die Fähigkeit, frisch gekochtes Albumin bei einer Temperatur von 30—40° nach 8—12 Stunden zu lösen, wenn man sie vorher mit der Schleimhaut des Laabmagens vom Kalbe bei 25—30° eine Zeitlang digeriren ließ.

In dieser Salzsäure, welche eine sehr kleine Menge einer organischen Materie aus der Schleimhaut gelöst enthält, wird gekochtes Albumin nach 3—4 Stunden (bei 30°) an den Rändern durchscheinend, schmierig, breiartig, und nach 8—12 Stunden hat man eine weißlich trübe, vollkommne Auflösung. Die Ursache von der beschleunigenden Action, welche die Salzsäure von der Schleimhaut des Kalbmagens empfängt, ist nicht ermittelt. Die erhaltene Auflösung zeigt ganz das Verhalten der wässrigen Auflösung von gekochtem Eiweiß, die man durch 40- und mehrstündiges Kochen erhalten hat.

Das Blutserum wird durch eine Auflösung von Quecksilbersublimat gefällt, der Niederschlag ist löslich in überschüssigem Serum, so wie in überschüssiger Sublimatlösung. Bleiessig fällt das Albumin aus dem Serum vollständig, der weißse Niederschlag löst sich in Essigsäure. Mit Essigsäure neutralisirtes Serum wird von neutralem essigsäuren Bleioxyd, und von Kupfervitriollösung nicht getrübt. Die Fällung dieser, so wie anderer Metallsalze, beruht auf dem vorwaltenden Alkali.

Versetzt man frisches Blutserum mit einer Auflösung von essigsäurem Bleioxyd, so entsteht ein schwacher Niederschlag, von welchem abfiltrirt die Flüssigkeit noch einen bedeutenden Gehalt von Albumin erkennen lässt, setzt man derselben, wenn sie bleifrei ist, etwas essigsäures Bleioxyd und hernach Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so erhält man eine dunkelschwarze Flüssigkeit, welche, in vielem Wasser vertheilt, durchsichtig braun wird und keinen Niederschlag von Schwefelblei wahrnehmen lässt.

Eiweis, was eine weit grössere Menge Alkali enthält, wie das Blutserum, fällt Kupferoxyd und andere Metallsalze. Die Niederschläge sind Verbindungen des Albumins mit Metalloxyden (Mulder, Vogel) und enthalten nicht, wie man früher glaubte, das Metallsalz selbst. Alle diese Niederschläge lösen sich in ätzenden Alkalien, in neutralen Salzen mit alkalischer Basis, Jodkalium, phosphorsaurem Natron, in Blutlaugensalz und in verdünnten Säuren.

Quecksilberchlorid zerlegt sich mit dem im Serum gelösten alkalischen Albuminate, es entsteht eine basische Verbindung von Quecksilberoxyd mit Albumin, und eine andere Albuminverbindung, welche Quecksilberchlorid enthält, beim Auswaschen mit Wasser bleibt die erstere zurück, während sich die andere löst. Der mit Quecksilberchlorid und Serum erhaltene Niederschlag löst sich nicht blofs in dem Ueberschuss von einem der beiden Fällungsmittel, sondern nach Lassaigne auch in Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak. Bei dem Vermischen des Serums mit dem Chlorid wird Kochsalz (Chlornatrium) gebildet, was einen Theil der Verbindung in Auflösung behält. Eine Auflösung von Gerbesäure, so wie von Kreosot, bringen in dem Serum, die erstere einen bräunlichgelben, pechartigen, die andere einen weissen Niederschlag in dicken Flocken hervor.

Wird starker Alkohol mit Serum vermischt, so gerinnt das Albumin und verliert seine Löslichkeit im Wasser, bei Anwendung von schwachem Weingeist bleibt der Niederschlag, rasch von der Flüssigkeit getrennt, im Wasser löslich. Vermischt man Blutserum mit einem löslichen phosphorsauren Salze, und setzt zu dieser Mischung Ammoniak, so entsteht eine unlösliche Verbindung von Albumin mit Knochenerde (phosphorsaurem Kalke), welche  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichtes von letzterer enthält.

Blutfaserstoff, Fibrin. Wenn man den Blutkuchen von geronnenem Blute in eine reine Leinwand bindet und in einem Strome von reinem Wasser so lange knetet, bis das Wasser klar und ungefärbt abläuft, so bleibt in dem Tuche reines Fibrin zurück. Man erhält es, wie früher erwähnt, ebenfalls, wenn frisches Blut mit einem Stabe gepeitscht und geschlagen wird, wo sich das Fibrin in mehr oder weniger dicken Fäden an den Stab anhängt. In diesem Zustande enthält es Blutkörperchen mechanisch eingeschlossen, von denen es durch anhaltendes Kneten mit frischem Wasser befreit wird. Man digerirt es zur weitern Reinigung mit Alkohol, zuletzt mit Aether, beide ziehen fette Materien aus, die nicht zur Zusammensetzung des Fibrins gehören.

Trocken stellt das Fibrin eine sehr harte, zähe, halbdurchscheinende, gelbliche, hornartige, zusammenhängende, geruch- und geschmacklose Masse dar, welche in der Wärme schmilzt, wie alle Thiersubstanzen, nach verbranntem Horne riecht und eine stickstoffhaltige Kohle hinterlässt. Vollkommen eingeäschert, bleiben 0,77 bis 2,5 Proc. Asche, größtentheils phosphorsaurer Kalk und Bittererde, aus welcher Wasser keine löslichen Salze auszieht.

Wie aus seiner Darstellung und Reinigung hervorgeht, ist das Fibrin unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das trockne Fibrin wird in Wasser, indem es sein dreifaches Gewicht davon einsaugt, weich und biegsam, ohne übrigens ganz sein früheres Ansehen wieder zu gewinnen. Durch Kochen mit Wasser wird es nach und nach aufgelöst. Die Flüssigkeit schmeckt nach Fleischbrühe; bei einfachem Aufsieden mit Wasser schrumpft es stark zusammen, und büßt durch die Einwirkung die-

ser höheren Temperatur einige seiner Eigenschaften ein. Die Auflösung des Fibrins in heißem Wasser trocknet zu einer spröden, gelblichen, durchsichtigen, im Wasser wieder löslichen Masse ein, ohne zu gelatiniren.

Bringt man frisch dargestelltes, feuchtes Fibrin in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber gesperrte Glocke, so vermindert sich das Volumen dieses Gases nach 8 Tagen um  $\frac{1}{10}$ , untersucht man jetzt nach einigen Tagen das Gas, so findet es sich in Kohlensäure verwandelt, durch Kalilauge wird es nämlich zum größten Theile absorbiert. Durch den Contact mit Sauerstoff hat das Fibrin offenbar eine Veränderung erlitten, obwohl sich diese aus seiner äußern Beschaffenheit, welche ungeändert bleibt, nicht erschließen lässt. Ein Volum von 24 C. C. Fibrin, verwandelte von 266 C. C. Sauerstoffgas 202 C. C. in kohlensaures Gas. Man kann nicht daran zweifeln, dass das feuchte Fibrin beim Trocknen an der Luft, durch seinen Contact mit dem Sauerstoff der Luft, eine ähnliche Veränderung erfährt, dass sich feuchtes Fibrin in einem fortdauernden Zustande der Verwesung befindet, der so lange dauert, als die Bedinger dieser Action, Wasser und Sauerstoff, sich damit in Berührung befinden. (Scherer.)

Was diesen Zustand der Umsetzung aufser allen Zweifel stellt, ist das Verhalten des feuchten Fibrins und aller fibrinhaltigen Materien des Thierkörpers gegen Wasserstoffhyperoxid. In Contact mit diesem so leicht zersetzbarren Hyperoxid, überträgt sich auf dessen eigene Substanz der Zustand der Zersetzung, in dem sich das Fibrin befindet, und als Resultat dieser Einwirkung beobachtet man eine rasche, in manchen Fällen tumultuarische Trennung vom Sauerstoffgas, was unter Aufbrausen, zuweilen Wärmentwicklung daraus abgeschieden wird.

Durch Kochen mit Wasser verliert das Fibrin gänzlich seine Fähigkeit, das umgebende Sauerstoffgas in kohlensaures Gas zu verwandeln; und ebenso auch die Fähigkeit, aus dem Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff zu entwickeln.

Wenn man durch Behandlung mit Alkohol der Zersetzung des Fibrins nicht eine Grenze zu setzen vermöchte, so würde es für die chemische Analyse in ungeändertem Zustande kaum darstellbar seyn. Das venöse Blut nimmt in der Lunge im Respirationsprocess Sauerstoff auf, indem es in arterielles Blut übergeht. Das Fibrin des venösen Blutes muss in irgend einer Weise von dem des arteriellen Blutes verschieden seyn, weil es in Berührung kam mit Sauerstoff, durch den das erstere eine Veränderung erleidet.

In der That scheint der Contact mit Luft, d. i. mit Sauerstoff, auf das Gerinnen des Blutes und auf die Abscheidung des Fibrins einen ganz entschiedenen Einfluss zu haben.

Lässt man das Gemenge von arteriellem und venösem Blute, so wie es beim Schlachten eines Thieres aus der Ader fließt, in einem hohen und weiten Gefäße mit dem vierfachen Volum einer gesättigten Glaubersalzlösung sich mengen, so entsteht in den ersten Stunden kein Blutkuchen, allein nach längerer Zeit findet, von der Oberfläche abwärts, eine Gerinnung statt. An den Stellen, wo sich die Blutkörperchen durch Ruhe von der Flüssigkeit getrennt haben, ist das Coagulum farblos, durchsichtig, gallertartig; an anderen schließt es Blutkörperchen ein, durch die es roth gefärbt erscheint. Nimmt man die Gallerte hinweg und lässt die Flüssigkeit durch ein feines Sieb abfließen, so entsteht

darin in der Ruhe, ganz in derselben Weise, nämlich von oben herab, eine neue Gerinnung.

Welche Rolle der Sauerstoff bei dieser Gerinnung spielt, ob sich Kohlensäure hierbei bildet, ist nicht ermittelt, dass aber Fibrin vom venösen Blute verschieden ist von dem des arteriellen Blutes, zeigt sein Verhalten zu Salzen mit alkalischen Basen, namentlich zu Salpeterlösung.

Wird frisch dargestelltes Fibrin aus venösem Blute (des Menschen) fein zerhackt, in einem Mörser so gut als möglich zerrieben, mit seinem anderthalbfachen Gewicht Wasser übergossen, dieser Mischung  $\frac{1}{3}$  von dem Gewichte des Fibrins Salpeter zugesetzt und das Ganze bei 40—50° ruhig sich selbst überlassen, so sieht man die Flüssigkeit nach 24 Stunden eine gallertartige Beschaffenheit annehmen, später wird sie schleimig, zuletzt flüssig. Man hat nun eine wahre Auflösung, weißlich getrübt durch etwas Fett, was sich durch Filtriren davon trennen lässt. Die klare Flüssigkeit besitzt merkwürdiger Weise alle Eigenschaften des mit Säuren neutralisirten Blutserums. Sie coagulirt beim Erhitzen und wird durch Alkohol und Sublimat gefällt, mit vielem Wasser vermischt trübt sie sich und es schlägt sich ein Körper nieder, der in allen seinen Eigenschaften mit dem unlöslichen Albumin identisch ist. Zu diesem Versuche kann, mit noch rascherem Erfolge, getrocknetes Fibrin von venösem Blute angewendet werden. (Prosper Denis.)

Überlässt man Fibrin (von venösem Blute) mit Wasser übergossen sich selbst, ohne Zusatz von Salpeter, so wird die Mischung schleimig und nimmt einen Geruch nach Käse an, es entstehen Ammoniaksalze, nach und nach wird sie flüssig und coagulirt alsdann ähnlich wie Blutserum beim Erhitzen, Zusatz von Sublimat und Alkohol.

Diese merkwürdige Umwandlung des Fibrins in Albumin ist zuerst von P. Denis entdeckt worden und in den Versuchen von Scherer hat sich das angegebene Verhalten vollkommen bestätigt.

Was hier von dem Fibrin des venösen Blutes gesagt ist, gilt in keiner Weise von dem Fibrin des arteriellen Blutes, oder überhaupt vom Fibrin, was durch Schlagen aus Blut erhalten wurde, es lässt sich in der angegebenen Weise nicht in den löslichen Zustand versetzen, ja das Fibrin des venösen Blutes verliert diese Eigenschaft, wenn es, feucht, lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist. Das gekochte Fibrin ist ebenfalls unlöslich in Salpeterlösung (P. Denis. Scherer).

Das Fibrin, was sich, in der Form einer Speckhaut, auf der Oberfläche des in entzündlichen Krankheiten gelassenen Blutes bildet, theilt, mit dem Fibrin des arteriellen Blutes, die Unlöslichkeit in Salpeterlösung; das Fibrin des Muskelfleisches hingegen wird, wie das Fibrin des venösen Blutes, unter denselben Umständen aufgelöst und in Albumin übergeführt.

In dem folgenden Verhalten stimmen beide Arten von Fibrin mit einander überein. In verdünnter kaustischer Kalilauge löst sich Fibrin leicht und vollkommen auf, man kann durch Zusatz von Essigsäure das freie Alkali hinwegnehmen, ohne dass eine Fällung entsteht. Diese alkalische Auflösung des Fibrins verhält sich gegen Säuren, Quecksilbersalze, Alkohol genau wie Blutserum, allein sie coagulirt nicht wie dieses beim Erhitzen. Beim Abdampfen in einer Silberschale schwärzt sich die Oberfläche des Silbers.

In concentrirter Schwefelsäure vertheilt sich feuchtes Fibrin zu einer dicken, gallertartigen Masse, die beim Zusatz von Wasser in ver-

dünnte Schwefelsäure und in eine Verbindung von Fibrin mit Schwefelsäure zerfällt, welche fest, hart, zerreiblich und unlöslich in der verdünnten Schwefelsäure ist; in reinem Wasser quillt diese Verbindung zu einer Gallerte auf, die sich nach und nach vollkommen löst (Berzelius). In Essigsäure und Phosphorsäure wird das Fibrin nach und nach gallertartig und löslich in reinem Wasser.

In kochender, mälsig concentrirter Salzsäure löst sich das Fibrin zu einer blauen oder lillafarbenen Flüssigkeit, durch Salpetersäure wird es zersetzt.

**Blutkörperchen.** Beim Vermischen des venösen Blutes mit dem achtfachen Volum einer concentrirten Lösung von Glaubersalz, behalten, wie schon früher bemerkt, die Blutkörperchen ihre Form und Beschaffenheit, das Fibrin des venösen Blutes scheidet sich nicht ab, es bleibt in Auflösung.

Nach der gewöhnlichen Vorstellung bestehen die Blutkörperchen aus einer durchsichtigen, dünnen, ungefärbten Hülle, welche eine in Wasser leichtlösliche Materie einschließt, die den Farbstoff des Blutes enthält.

Wenn man das Verhalten der Salze, gegen thierische Substanzen überhaupt, ins Auge fasst, so kann man über die Wirkung, welche das reine Wasser auf die Blutkörperchen ausübt, nicht zweifelhaft seyn; man weiß, dass viele Salze wasserhaltigen Thierstoffen das Wasser entziehen, dass Salzaufösungen von Thierstoffen nicht aufgenommen werden.

Die Blutkörperchen schwimmen in einer salzhaltigen Flüssigkeit, dem Serum; zwischen dem innern flüssigen und löslichen Theile derselben und dem Serum findet ein solches Gleichgewichtsverhältniss in Beziehung auf ihren Wassergehalt statt, dass sich beide gegenseitig kein Wasser entziehen.

Durch Zusatz von Wasser wird dieses Verhältniss geändert, der innere lösliche Theil der Blutkörperchen nimmt nämlich ebenfalls von diesem Wasser auf, wodurch sein Volumen zunimmt; eine Folge desselben ist das Zerreißen der äußern Hülle, der eingeschlossene Theil tritt aus und mischt sich mit der Flüssigkeit, aber nach 24 Stunden kann man die zerrissenen Hüllen, wiewohl in der Form zusammengezogen und verändert, in dem mit Wasser gemischten Blute noch wahrnehmen (Joh. Müller).

Aus einer Auflösung von Glaubersalz, oder anderen Salzen, selbst Zuckerauflösung, nehmen offenbar die Blutkörperchen kein Wasser auf, sie verhalten sich gegen sie, wie das Serum.

Aus dem mit seinem achtfachen Volum Glaubersalzlösung gemischten Blute setzen sich die Blutkörperchen in Gestalt eines rothen Bodensatzes nieder, der in der Flüssigkeit im reflectirten Lichte einen perlmutterartigen Glanz zeigt. Die darüber schwimmende Flüssigkeit ist klar, farblos oder röthlich, sie verhält sich genau wie Serum. Das Fibrin, dessen Abscheidung durch das Glaubersalz verhindert wurde, scheint in den löslichen Zustand übergegangen zu seyn, wo es alle Eigenschaften mit dem Albumin theilt.

Durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt, stellen die Blutkörperchen eine an der Oberfläche hellrothe, nach innen dunkelrothe, plastische Masse von Honigconsistenz dar. (Le canu.)

Als ihre Hauptbestandtheile lassen sich darin Fibrin und Albumin, das letztere in Verbindung mit dem Farbstoff des Bluts, nachweisen.

Als Bestandtheil der Blutkörperchen giebt sich das Fibrin leicht in dem Absatze zu erkennen, wenn er mit einer Kochsalz- oder Glaubersalzlösung zerrieben und heftig geschüttelt wird, es entsteht in diesem Falle eine trübe blutrothe Flüssigkeit, die bei ruhigem Stehen eine weiße häutige Materie absetzt, welche identisch ist mit Fibrin. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium entzieht den Blutkörperchen das Wasser und macht sie zusammenschrumpfen, wird aber diese scheinbar unlöslich gewordene Masse mit reinem Wasser ausgewaschen, so schwillt sie zuerst zu einer dem Johannisbeergelee ähnlichen Gallerte auf, die sich in mehr Wasser löst. Aus dieser Lösung setzt sich in der Ruhe Fibrin in weißen Häuten ab. Die über dem ausgeschiedenen Fibrin stehenden Flüssigkeiten gerinnen in der Hitze und verhalten sich in Beziehung auf ihren Albumingehalt ganz wie das Serum. (Lecanu.)

Der Fibringehalt der Blutkörperchen lässt sich nach einem andern von Pr. Denis angegebenen Verfahren noch leichter darthun. Presst man nämlich Blutkuchen von venösem Blute in einer feinen Leinwand aus, so bleibt das Fibrin in dem Tuche zurück und durch die Poren desselben fließt ein Gemenge von Serum mit Blutkörperchen aus. Lässt man diese dicke braunrothe Flüssigkeit zum vierten male durch feine Leinwand gehen, um alles eingemengte Fibrin zurückzuhalten, und setzt ihr einen Ueberschuss von gepulvertem Salpeter zu, so wird sie nach 12 bis 14 Stunden dick und gallertartig, später schleimig. Bindet man zu diesem Zeitpunkte die Masse in reine Leinwand ein und hängt sie dann 4 Stunden lang in reines Wasser, so dass sich der flüssig gebliebene Theil rasch von dem gallertartigen trennt, so bleibt Fibrin im aufgequollenen Zustande in dem Tuche zurück. Im Wasser zertheilt es sich zu gallertartigen Fäden, die sich mit einem Glasstabe im farblosen Zustande herausnehmen lassen. Bei längerer Berührung mit Salpeter verschwindet dieses Fibrin vollständig und wird aufgelöst, was zu beweisen scheint, dass es einerlei Beschaffenheit mit dem sich von selbst aus dem venösen Blute ausscheidenden Fibrin besitzt. (Denis.)

Berzelius hat mit Globulin einen Bestandtheil des Bluts bezeichnet, der in seinen Eigenschaften von dem Albumin sich dadurch unterscheiden soll, dass er in Salzlösungen von einer gewissen Concentration unlöslich ist, und beim Erhitzen zu einer körnigen Masse gerinnt. Um eine klare Ansicht über die Existenz oder Nichtexistenz des Globulins zu haben, muss hervorgehoben werden, dass Berzelius den Absatz aus dem Blute, dessen Gerinnung man durch Salzlösungen gehindert hat, für diesen besonderen Bestandtheil hält, allein es lässt sich durch ein Mikroskop darthun, dass dieser Absatz aus unveränderten Blutkörperchen besteht, deren Unlöslichkeit durch ihre Form und die erwähnte Eigenschaft der Salzaufösungen bedingt ist. Mischt man die Blutkörperchen (den rothen Absatz aus dem Gemenge von Blut mit Glaubersalz) mit Wasser, so entsteht eine dunkelrothe Auflösung, welche beim Sättigen mit Kochsalz oder Glaubersalz keine im Wasser lösliche Materie absetzt. Wäre Globulin mit den Eigenschaften, die man ihm zuschreibt, in dieser Auflösung vorhanden, so müsste Glaubersalz seine Abscheidung bewirken, was nicht der Fall ist.

**Blutroth.** Als ein den Blutkörperchen eigenthümlicher Bestandtheil muss die Materie angesehen werden, von welcher das Blut seine rothe Farbe erhält. Man kennt diesen rothen Farbestoff in reinem Zu-

stande nicht; er ist so leicht veränderlich, dass alle Bemühungen ihn darzustellen bis jetzt ohne Erfolg geblieben sind.

Das Wasser, womit man frischen Blutkuchen ausgewaschen hat, enthält den rothen Farbestoff des Bluts in Auflösung. In dieser Flüssigkeit lässt sich die Gegenwart von Albumin leicht darthun. Sie gerinnt in der Wärme zu einer körnigen Masse, giebt mit Essigsäure und dann mit viel Wasser vermischt einen Niederschlag von unlöslichem Albumin, und wird durch Säuren, Quecksilbersalze, Gerbesäure, Kreosot genau wie das Serum gefällt, mit dem Unterschiede jedoch, dass alle diese Niederschläge gefärbt sind. Der rothe Farbestoff ist offenbar in den Blutkörperchen in chemischer Verbindung mit dem Albumin enthalten, in welchem er diesem, in allen Verbindungen, die es mit anderen Körpern eingeht, folgt. Das Albumin-Blutroth ist mit Salzauflösungen mischbar ohne Fällung, durch Säuren und Alkalien wird es in seinem Verhalten wesentlich verändert, indem es in Berührung damit seine rothe Farbe sowohl wie alle seine übrigen Eigenschaften einbüßt.

Frisch aus dem Blutkuchen dargestellt ist die Verbindung des Albumins mit dem rothen Farbestoff des Bluts dunkelroth, diese Farbe wird fast schwarzroth, wenn sie in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Mit Sauerstoffgas oder Luft in Berührung wird sie heller roth, ohne aber nur entfernt der des arteriellen Blutes ähnlich zu werden. Kohlensäuregas und schwelligsaures Gas färben die Auflösung schwarzroth, beinahe braun; Stickoxydulgas purpurroth; Alkohol und Säuren machen sie zu einer braunen Masse gerinnen; Alkalien färben sie ebenfalls braun, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium wird sie anfänglich grün, zuletzt schwarz. Kochsalz und andere Salze machen die Auflösung etwas heller roth; Salze mit alkalischer Basis bringen darin keinen Niederschlag hervor. Das Albumin ist an und für sich farblos, alle ebenerwähnten Farbveränderungen beziehen sich offenbar nur auf den damit verbundenen Farbestoff, dessen Farbenwechsel von einer Zersetzung, oder darauf beruht, dass er eine neue Verbindung eingeht; dies bezieht sich namentlich auf die Kohlensäure und das Stickoxydulgas.

Leitet man durch die Auflösung (von Albumin-Blutroth) einen Strom Chlorgas, so entsteht anfänglich ein braunes Coagulum, was bei fortgesetztem Einleiten von Chlor seine Farbe in grau ändert. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist gelblich, sie enthält aufser Phosphorsäure, Alkalien, Kalk, einen Bestandtheil, der in dem reinen Fibrin und Albumin gänzlich fehlt, und dies ist eine beträchtliche Menge Eisen, was sich durch Blutlaugensalz und die gewöhnlichen Reagentien entdecken lässt.

Die Gegenwart des Eisens in der Asche vom Blute ist schon sehr lange bekannt, als Bestandtheil der Blutkörperchen wurde es erst später erkannt.

Durch diesen Eisengehalt unterscheidet sich der Farbestoff des Bluts von allen übrigen Bestandtheilen des Thierkörpers; es giebt aufser dem Blutroth keinen, welcher Eisen enthält, und kann ein Eisengehalt irgendwo nachgewiesen werden, wie in der Muskelfaser, so ist derselbe abhängig von der Gegenwart von Blutroth. Nur Haare und Horn, die keine Rolle in dem lebenden Körper mehr spielen, geben in ihrer Asche einen Eisengehalt zu erkennen. Das Eisen findet sich als Bestandtheil aller Thiere, welche rothes Blut haben; seine Gegenwart kann in der thieri-



schen Oekonomie nicht zufällig seyn, und sicher nimmt es in den Processen der Ernährung und Respiration einen wichtigen Platz ein.

Das Albumin-Blutroth in gelinder Wärme eingetrocknet, stellt eine feste schwarze Masse dar, im Bruch glänzend, leicht in Pulver zu verwandeln, was sich in Wasser wieder löst. Mit Alkohol und Aether digerirt lösen beide aus dem Albumin-Blutroth geringe Quantitäten von fetten Substanzen auf; durch Erwärmen auf 60° fängt die Auflösung des Albumin-Blutroths an, sich zu trüben, bei 66,5 erfolgt vollständige Gerinnung; es entsteht eine wenig zusammenhängende Masse von rother Farbe, die bei 80° sich von dem größten Theile der Flüssigkeit vollständig trennt, die letztere ist gelb gefärbt. Das gekochte Albumin-Blutroth wird beim Trocknen schwarzroth, beim Pulvern wird es heller roth, es ist im kalten und warmen Wasser unlöslich; leichtlöslich hingegen in ätzenden fixen Alkalien. Wird das gekochte Albumin-Blutroth noch feucht in verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst und abgedampft, so coagulirt diese Auflösung beim Verdampfen, eine Eigenschaft, die dem Albumin für sich abgeht. Die von dem Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit ist grün gefärbt wie Galle. (Berzelius.)

Die wässrige Auflösung von Albumin-Blutroth gerinnt durch Zusatz von Alkohol, das entstandene rothbraune Coagulum hat seine Löslichkeit im Wasser vollständig verloren. Anhaltend mit Alkohol ausgekocht, löst dieser eine geringe Menge einer Materie daraus auf, die nach der Entfernung des Alkohols als braunes im Wasser und albuminhaltigen Flüssigkeiten unlösliches Pulver zurückbleibt.

Getrocknetes Albumin-Blutroth hinterlässt eine gelbgefärbte Asche, welche von Kalbsblut 2,2 Proc. (Michaelis), von Menschenblut 1,3 Proc. (Berzelius), von Ochsenblut 1 Proc. beträgt. Diese Asche bestand nach der Analyse von Berzelius:

## Asche des Albumin-Blutroths.

	Menschenblut.	Ochsenblut.
Kohlensäures Natron . . . . .	0,230	—
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,077	0,060
Kalk . . . . .	0,155	0,200
Basisch phosphorsaures Eisenoxyd . . . . .	0,077	0,075
Eisenoxyd . . . . .	0,384	0,500
Kohlensäure und Verlust . . . . .	0,077	0,165
	1,000	1,000

Man beobachtet leicht, dass die relativen Verhältnisse in den anorganischen Bestandtheilen des Albumin-Blutroths ungleich sind; das Albumin-Blutroth von Ochsenblut ist reicher an Eisen, und ärmer an Alkalien, als das vom Menschenblute.

Wenn man eingetrocknetes Blut, oder Albumin-Blutroth, zu feinem Pulver zerreibt und nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so erhält man eine weiche teigartige Masse, welche an der Luft stehend Feuchtigkeit anzieht und zu einer rothen Gallerte aufquillt. Geschieht das Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure bei Vermeidung aller Erhitzung, so bemerkt man keine Erscheinung, die auf eine Zersetzung schließen ließe, namentlich keine Entwicklung von schwefliger Säure. Der entstandene Brei ist dunkelbraunroth. Die durch Anziehen von Feuchtigkeit gebildete Gallerte besitzt dieselbe Farbe; wird sie mit

reinem Wasser nach und nach zerrieben, so schrumpft sie zu einer schwarzrothen zerreiblichen Masse ein, die in einer farblosen wasserhellen Flüssigkeit schwimmt; diese Flüssigkeit, welche den größten Theil der Schwefelsäure enthält, giebt mit Ammoniak und Alkalien versetzt, gelbe Niederschläge von Eisenoxydhydrat; durch Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau etc.; der unlösliche Rückstand mit reinem Wasser gewaschen, färbt dieses nach Entfernung der überschüssigen Säure dunkelroth, ohne sich vollkommen aufzulösen; seine Farbe wird übrigens durch das Waschen heller. Nach dem Glühen des bis zum Gefärbtwerden des Wassers ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes bleibt eine Asche, die an manchen Stellen weiß, an anderen gelblichweiß ist. Die gelblichweiße Farbe dieser Asche rührt von der unvollkommenen Ausziehung des Eisens her, vorzüglich davon, dass einzelne Theile des mit Schwefelsäure durchtränkten Blutes keine gallertartige Beschaffenheit angenommen hatten und bei Zusatz von Wasser zu der aufgequollenen Masse beim Einschrumpfen mit eingeschlossen wurden. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass sich das Eisen des Blutfarbestoffs vollkommen, und zwar als Oxyd, ausziehen lässt, ohne dass mit diesem Austreten sich seine Farbe merklich ändert.

Sanson hat durch Behandlung des, von seinem Eisengehalte, durch Schwefelsäure auf obige Weise befreiten Blutes mit kochendem Alkohol, nachdem zuvor der Rückstand bis zum Röthen des Wassers gewaschen worden war, eine dunkelrothe Auflösung erhalten, die mit Ammoniak neutralisirt, nach dem Verdampfen des Alkohols eine Materie hinterließ, die sich in allen Verhältnissen in Alkohol mit rother, in schwachen alkalischen Laugen mit blutrother, in sauren Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe löste, und die nach dem Einäschern keine gefärbte Asche hinterließ. Dieser Farbestoff löst sich ebenfalls in Aether und selbst in boraxsauren und kohlen-sauren Alkalien mit lebhaft rother Farbe. Dieses Verhalten ist in einigen Beziehungen dem des eigentlichen Blutfarbestoff ähnlich, so hat z. B. L. Gmelin beobachtet, dass, wenn Blut mit sehr viel Alkohol vermischt und gekocht wird, alsdann der Alkohol roth gefärbt und der Rückstand grau ist; und Hunefeld hat beobachtet, dass unter gewissen Umständen, die nicht näher erörtert sind, das Albumin-Blutroth seine Farbe an Aether abgiebt. Dieser rothe eisenfreie Körper ist offenbar ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Blutfarbestoff, und in dem Zustande, wie ihn Sanson erhielt, nicht in dem Blute enthalten.

Jedenfalls geht aus dem ganzen Verfahren zu seiner Darstellung hervor, dass concentrirte Säuren dem Blutfarbestoff alles Eisenoxyd zu entziehen vermögen, unter Zurücklassung von verändertem Albumin.

Ein anderes Zersetzungsproduct, was alles Eisen des Blutfarbestoffs enthält, ist von Lecanu dargestellt und als Hämatosin beschrieben worden. Man erhält es, wenn geschlagenes Blut durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure coagulirt, und das braune Coagulum mit Alkohol angerührt und mehrmals ausgepresst wird, um das Wasser zu entfernen, sodann mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, wiederholt so lange ausgekocht wird, als sich dieser noch färbt; es bleibt ein grauer Rückstand, der alle Eigenschaften von schwefelsaurem Albumin besitzt, zurück. Wird der braunroth gefärbte weingeistige Auszug mit Ammoniak in schwachem Ueberschuss versetzt, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Ammoniak und Albumin, den man von der Flüssigkeit durch Filtriren trennt; die davon ablaufende Flüssigkeit giebt, zur Trockne

abgedampft, eine braune Masse, der man durch Behandlung mit Wasser, sodann mit Alkohol, zuletzt mit Aether, alle darin löslichen Theile entzieht. Es bleibt nach dieser Behandlung ein Rückstand, den man zur weiteren Reinigung in ammoniakhaltigen Alkohol löst. Man filtrirt aufs neue und verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, wo nach Behandlung mit Wasser, Lecanu's Hämatosin in reinem Zustande bleibt. Dieses Zeretzungsproduct ist fast geruch- und geschmacklos, braun, von der Farbe des Schnupftabacks, in Stücken von Metallglanz wie Rothgültigerz, in Wasser, Alkohol, Aether und Terpentinöl unlöslich, in Alkalien mit braunrother, nach Lecanu blutrother, Farbe löslich. Alkohol, welcher Mineralsäuren enthält, löst das Hämatosin mit braunrother Farbe; aus diesen Auflösungen wird es durch Wasser gefällt. Durch Zusatz von Glaubersalz wird es in gewöhnlichem Alkohol löslich. Durch Chlor wird es zersetzt, es bleiben weiße unlösliche Flocken, und die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen. Beim Einäschern bleibt rothes Eisenoxyd, welches frei von Phosphorsäure ist.

Die Abwesenheit der Phosphorsäure in diesem eisenhaltigen Zeretzungsproducte des Blutfarbestoffs hat man bemerkenswerth gefunden, allein sie rührt von der Methode der Darstellung her. Beim Fällen von Blut, welches reich an phosphorsauren Salzen ist, mit verdünnter Schwefelsäure, wird alle Phosphorsäure ausgeschieden, indem die Schwefelsäure ihren Platz einnimmt; das ausgewaschene Coagulum enthält keine Phosphorsäure mehr, und in den daraus dargestellten Präparaten muss sie ebenfalls fehlen. Nach Lecanu's Verfahren erhält man aus dem menschlichen Blute ein Hämatosin, welches nach dem Einäschern 10 Proc. Eisenoxyd hinterlässt, das aus Ochsenblut hinterlässt 12,85 und 12,67 Proc., das aus Hühnerblut 8,34 Eisenoxyd, was offenbar beweist, dass es ein in seiner Zusammensetzung höchst abweichendes Product ist, dessen Eigenschaften, aus dem Blute verschiedener Thierarten dargestellt, übrigens im Wesentlichen identisch sind (Lecanu). Da nun das Hühnerblut  $\frac{1}{3}$ , das Menschenblut  $\frac{1}{4}$  weniger Eisenoxyd enthält, als das aus Ochsenblut, so hat wohl dieser Bestandtheil auf die wesentlichen Eigenschaften des Hämatosins keinen bedingenden Einfluss.

Das Verhalten des getrockneten Bluts oder Albumin-Blutroths gegen concentrirte Schwefelsäure, welche Eisenoxyd daraus aufnimmt, so wie das Verhalten des Bluts gegen Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle lässt keinen Zweifel über den Zustand, in welchem das Eisen in dem Farbestoff des Bluts enthalten ist. Man kennt in den alkalischen Eisencyaniden gewisse Verbindungen des Eisens, in denen es ein anderes Verhalten zeigt als in dem Zustande von Oxyd, Chlorid, Jodid etc. Das Eisen ist offenbar in dem Chlorid und Jodid in dem nämlichen Zustande enthalten als im Eisenoxyd; wir können eine in die andere mit großer Leichtigkeit überführen; diese Verbindungen (das Oxyd, Chlorid, Jodid und Bromid) werden durch lösliche Schwefelmetalle in Schwefeleisen verwandelt. Das Eisen in den Cyanverbindungen wird durch kein Reagens angezeigt, Kali, Natron etc. bringen darin keinen Niederschlag hervor, lösliche Schwefelmetalle verwandeln es nicht in Schwefeleisen.

Der Blutfarbestoff enthält Eisenoxyd, denn mit löslichen Schwefelmetallen oder in dem Blute mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, wird es schwarzgrün, zuletzt schwarz, es entsteht Schwefeleisen. Dieses Verhalten zeigen alle Verbindungen des Eisens, die in ihrer Constitution

den Eisenoxyden ähnlich sind. Wäre es in einem den Ferrocyaniden ähnlichen Zustande im Blute enthalten, so würden lösliche Schwefelmetalle nicht die geringste Wirkung darauf äußern. Das Verhalten des rothen Farbestoffs im Blute gegen Alkalien, Blutlaugensalz und Gallustinctur, welche keine den gewöhnlichen Eisenreactionen ähnliche Erscheinung im Blute hervorbringen, erklärt sich leicht dadurch, dass in einer alkalischen Flüssigkeit, das Eisen, weder durch Gallustinctur noch Blutlaugensalz angezeigt wird; das Blut ist aber eine alkalische Flüssigkeit. Ferner weiß man, dass, wie H. Rose gezeigt hat, das Eisenoxyd in alkalischen Flüssigkeiten, welche organische Materien enthalten, leicht löslich ist, und durch Alkali also aus dem Blute in keiner Weise ein Niederschlag von Eisenoxyd entstehen kann. Was die Chemiker eigentlich darunter verstehen, dass sie annehmen, das Eisen sey im Blute als metallisches Eisen enthalten, ist um so schwerer zu begreifen, da man wohl fragen kann, in welchem Zustande man sich denn das Eisen im Eisenoxyde denkt?

Wie erwähnt, ist der reine Farbestoff des Bluts bis jetzt nicht isolirt worden, und die Kenntniss seiner Zersetzungsproducte von sehr geringem Interesse. Mulder hat das Hämatosin von Lecanu analysirt und darin 66,47 — 65,91 Kohlenstoff, 5,30 — 5,27 Wasserstoff, 10,50 — 10,54 Stickstoff, 11,01 — 11,70 Sauerstoff und 6,66 — 6,58 Eisen gefunden.

Aus dem menschlichen Blute erhielt Lecanu im Durchschnitt 2,27 Proc. seines Hämatosins. Nach demselben Chemiker enthalten 1000 Blut 127,897 Albumin-Blutroth (Blutkörperchen), welche nach Berzelius 0,555 Proc., im Ganzen also 0,69 Eisenoxyd enthalten. Da nun das Hämatosin 10 Proc. Eisenoxyd beim Verbrennen hinterlässt, so sollten 2,27 Thle 0,227 Eisenoxyd liefern, die in 1000 Thln. Blut oder in 127,897 Albumin-Blutroth enthalten seyn müssen; dies ist nur  $\frac{1}{3}$  der Quantität, die das letztere wirklich enthält; es geht daraus hervor, dass  $\frac{2}{3}$  von dem Eisen in dem Farbestoff des Bluts bei der Darstellung des Hämatosins außer Verbindung treten und entfernt werden. In der That lässt sich in der sauren Flüssigkeit, nach der Fällung des Bluts mit verdünnter Schwefelsäure, Eisen mit den gewöhnlichen Reagentien in beträchtlicher Menge nachweisen.

Außer den genannten Bestandtheilen enthält das Blut fette Materien, die aus eingetrocknetem Serum, Fibrin und Albumin-Blutroth durch Aether und Alkohol leicht ausziehbar sind. Eine von diesen fetten Substanzen ist Gallenfett, Cholesterin; es fanden sich ferner darin fette Säuren, theils frei, theils mit alkalischen Basen vereinigt, und ein in seinem Verhalten eigenthümliches Fett, was Lecanu mit Serolin bezeichnet.

#### Theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins.

Mit der chemischen Analyse des Fibrins und Albumins haben sich Gay-Lussac, Thénard, Michaelis, Mulder, Vogel und Scherer beschäftigt.

Gay-Lussac und Thénard analysirten Fibrin, was aus geschlagenem Ochsenblute nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, ohne weitere Behandlung mit Alkohol und Aether, erhalten worden war. Das Albumin war getrocknetes Eiweiß. Nach Abzug der unverbrennlichen

Bestandtheile enthalten nach den Analysen von Gay-Lussac und Thénard:

	In 100 Theilen.	
	Albumin.	Fibrin.
Kohlenstoff . . . . .	52,883	53,360
Stickstoff . . . . .	15,705	19,934
Wasserstoff . . . . .	7,560	7,021
Sauerstoff . . . . .	23,872	19,685

Das von Michaelis analysirte Fibrin war aus Blutkuchen durch Auswaschen, das Albumin war durch Eintrocknen von klarem Serum bei 50° C. ohne weitere Reinigung, dargestellt.

## Analysen von Michaelis.

	In 100 Theilen.			
	Albumin aus		Fibrin aus	
	arteriellem	venösem	arteriellem	venösem Blute.
Kohlenstoff . . . . .	53,009	52,652	51,374	50,440
Stickstoff . . . . .	15,562	15,505	17,587	17,267
Wasserstoff . . . . .	6,993	7,359	7,254	8,228
Sauerstoff . . . . .	24,436	24,484	23,785	24,065

In den Analysen von Gay-Lussac und Thénard und Michaelis wurde der Kohlenstoff als Kohlensäure dem Volumen nach, der Wasserstoff indirect bestimmt. Man beobachtet leicht, dass in Michaelis's Analysen der höchste Kohlenstoffgehalt begleitet ist von dem kleinsten Wasserstoffgehalte, was offenbar auf einem ungleichen Zustande der Trockenheit der analysirten Substanz beruht. Dies ändert, wie sich von selbst versteht, die procentische Zusammensetzung, ist aber ohne Einfluss auf das relative Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff. Von beiden ist in der Form von Stickgas und Kohlensäure folgendes Volum-Verhältniss erhalten worden.

Das Fibrin gab in Gay-Lussac's und Thénard's Analysen . . . . .	N : Co <sub>2</sub> = 1 : 6,16
Das Fibrin gab in Michaelis's Analysen . . . . .	N : Co <sub>2</sub> = 1 : 6,2
Das Albumin gab in Gay-Lussac's und Thénard's Analysen . . . . .	N : Co <sub>2</sub> = 1 : 7,9
Das Albumin gab in Michaelis's Analysen . . . . .	N : Co <sub>2</sub> = 1 : 7,8

Vogel analysirte Fibrin aus Ochsenblut, was durch Waschen mit Wasser von allem Serum und Farbestoff, und durch Behandlung mit Aether und Alkohol von allen darin löslichen fetten Substanzen befreit worden war. Das analysirte Albumin war gekochtes Eiweiß, auf gleiche Weise gereinigt.

## Analysen von Vogel:

	In 100 Theilen enthalten	
	Albumin	Fibrin
Kohlenstoff . . . . .	53,08	53,76
Stickstoff . . . . .	16,78	18,89
Wasserstoff . . . . .	6,92	7,21
Sauerstoff . . . . .	23,22	20,38

Das relative Volum-Verhältniss des Stickstoffs zur Kohlensäure ist hiernach:

in dem Albumin wie 1 : 7,21,

in dem Fibrin wie 1 : 6,7.

Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, haben Gay-Lussac, Thénard, Michaelis und Vogel übereinstimmend auf gleiche Quantitäten Stickstoff, in dem Fibrin, weniger Kohlenstoff als im Albumin, gefunden. Auf gleiche Kohlenstoffmengen scheint mithin das Fibrin mehr Stickstoff als Albumin zu enthalten. Dieser Schluss ist, was die Analysen von Gay-Lussac, Thénard und Michaelis betrifft, nicht genau, denn die analysirten Materien enthielten fette Substanzen beigemischt, die nur in den Analysen von Vogel entfernt worden waren. Der Kohlenstoff dieser fetten Körper addirte sich bei der Verbrennung zu dem der Substanz und musste das relative Verhältniss an Kohlenstoff erhöhen. In der That haben Gay-Lussac, Thénard und Michaelis in dem Albumin mehr Kohlenstoff (dem relativen Verhältnisse nach) gefunden, als Vogel, nach dem Letztern ist im Gegentheil der Kohlenstoffgehalt des Fibrins gröfser, was nur einer vollkommeneren Verbrennung oder einer genaueren Stickstoffbestimmung zugeschrieben werden kann.

Den angeführten Resultaten stehen, namentlich was den Stickstoffgehalt betrifft, die Analysen von Mulder entgegen. Dieser ausgezeichnete Analytiker hat den Stickstoff nach der quantitativen Methode, welche J. Liebig beschrieben hat, bestimmt und in seiner Untersuchung des Fibrins und Albumins in beiden einerlei Verhältniss, und ferner auf 8 At. Kohlenstoff 1 Aeq (2 Atome) Stickstoff erhalten; ihre procentische Zusammensetzung ist nach Mulder folgende:

	In 100 Theilen.	
	Fibrin.	Albumin aus Eiweifs.      aus Serum.
Kohlenstoff . . . . .	54,56 . . . . .	54,48 . . . . . 54,84
Stickstoff . . . . .	15,72 . . . . .	15,70 . . . . . 15,83
Wasserstoff . . . . .	6,50 . . . . .	7,01 . . . . . 7,09
Sauerstoff . . 22,13	. . . 22,0	. . . 21,23
Phosphor . . 0,33	22,82 . . . 0,43	22,81 . . . 0,33
Schwefel . . 0,36	. . . 0,38	. . . 0,68

Das Verhalten des Fibrins und Albumins zu kaustischer Kalilauge in der Wärme und eine hierbei vorgehende Zersetzung, welche von Mulder zuerst beobachtet worden ist, gab ihm ein Mittel an die Hand, die Richtigkeit der von ihm erhaltenen Zahlen einer Controle zu unterwerfen.

Eine Auflösung von Fibrin oder Albumin, die man beide zuvor durch Behandlung mit Aether, Alkohol, Säuren von allen in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffen befreit hat, in mäfsig concentrirter kaustischer Kalilauge eine Zeitlang einer Temperatur von 50° ausgesetzt, giebt mit Essigsäure neutralisirt einen weissen gelatinösen Niederschlag, welcher weder Schwefel noch Phosphor, aber im übrigen dieselben Elemente und zwar genau in den nämlichen Verhältnissen enthält, wie Fibrin oder Albumin. Schwefel und Phosphor sind ausgetreten, die anderen Elemente

sind in Verbindung geblieben. Bei der Neutralisation der Kalilauge, durch welche die ebenerwähnte Umwandlung bewirkt wurde, beobachtet man eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und man findet nach der Trennung des gebildeten Niederschlags von der Flüssigkeit, in dieser eine gewisse Menge phosphorsaures Alkali.

Die Bildung von Schwefelkalium, auf dessen Zersetzung die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beruht, zeigt auf eine evidente Weise, dass sich dieses Element nicht in oxydirtem Zustande in dem Fibrin und Albumin befindet. Der Sauerstoff des Alkalis, dessen Metall sich mit diesem Schwefel vereinigt hat, tritt nach Mulder an den Phosphor, der in dem Fibrin und Albumin enthalten ist, und es entsteht auf diese Weise eine gewisse Menge Phosphorsäure.

Die Bildung von Schwefelkalium und phosphorsaurem Alkali geschieht hier, nach der Ansicht von Mulder, in einer ganz ähnlichen Weise, wie wenn eine der Phosphorsäure analoge Schwefelverbindung des Phosphors mit Alkalien sich zerlegt hätte. Ein Atom Schwefelphosphor  $P_2S_5$  würde in der That mit 5 Atomen Kali geben 5 At. des ersten Schwefelkaliums (5 KS) und 1 At. Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ). Mulder fand nun, dass in dem Albumin Phosphor und Schwefel sich den Atomen nach verhalten wie 2 : 4, dass sich darin also auf 2 At. Phosphor, 1 At. Schwefel weniger befindet, als zur Umwandlung des Phosphors in Phosphorsäure gehört. Wenn deshalb aller Phosphor im nicht oxydirten Zustande in dem Fibrin und Albumin angenommen wird, so lässt sich die Entstehung der Phosphorsäure nach ihrer Zersetzung durch Kalilauge nur einer Desoxydation der animalischen Substanz zuschreiben, da man weder die Entwicklung von Wasserstoff noch die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Phosphors beobachtet. In noch höherem Grade muss dies bei der Zersetzung des Fibrins angenommen werden, welches nur halb so viel Schwefel enthält und bei der ganz ähnlichen Umwandlung des Caseins, in welchem der Phosphor als Bestandtheil fehlt.

In seiner neuesten Untersuchung der Bestandtheile des Gehirns hat Fremy gefunden, dass diese Materie zwei fette Säuren enthält, welche beide als Verbindungen betrachtet werden müssen, welche fertig gebildete Phosphorsäure enthalten, und es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dass sich auch im Fibrin und Albumin der Phosphor im oxydirten Zustande befindet.

Wenn wir uns in der That in dem Albumin eine Verbindung denken, welche 5 At. Schwefel und 1 At. Phosphorsäure enthält, so würden bei der Behandlung mit Alkali 1 At. Phosphorsäure und damit 5 At. Sauerstoff heraus-, und auf der andern Seite 5 At. Sauerstoff von 5 At. Kali in die Verbindung der organischen Elemente eintreten, in der Art also, dass die Anzahl der Sauerstoffatome ungeändert bliebe, ganz so, als wenn bloß Schwefel und Phosphor, in dem Verhältniss von 5 : 2, abgeschieden worden wäre. Auf die Umwandlung des Fibrins und Caseins lässt sich freilich diese Erklärung nicht anwenden.

Bei einem so außerordentlich geringen Gehalte von Phosphor und Schwefel ist es aber kaum zu denken, dass man durch die Analyse mit vollkommener Sicherheit den wahren Gehalt an diesen Elementen festzustellen vermag. Das relative Verhältniss von beiden lässt sich ohne Zweifel mit annähernder Genauigkeit bestimmen; man kann ausmitteln, dass

das Albumin mehr und zwar um wie viel mehr Schwefel als das Fibrin enthält, ob aber in zehntausend Milligrammen der Substanz sich 36 oder 40 Milligramm Schwefel befinden, dies lässt sich, da der schwefelsaure Baryt in sauren Flüssigkeiten nicht ganz unauflöslich ist, mit absoluter Bestimmtheit nicht entscheiden. Auf 1 At. Phosphor enthält das Fibrin nach Mulder's Analysen nahe an 400 At. Kohlenstoff, aber ein sehr kleiner Beobachtungsfehler erhöht oder erniedrigt dieses Verhältniss um 10 und mehr Atomen Kohlenstoff. Unsere Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure sind zuletzt weit entfernt, die Schärfe von denen anderer Körper zu besitzen, so dass man gerade auf die Richtigkeit des Phosphorgehaltes kein zu grosses Gewicht legen darf.

Der durch Auflösung des Fibrins und Albumins in erhitzter Kalilauge beim Uebersättigen mit Essigsäure erhaltene gelatinöse Niederschlag trocknet zu einer weissen oder gelblichweissen Masse ein, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt; aus beiden Substanzen dargestellt, zeigt sie einerlei Beschaffenheit und in ihren übrigen Eigenschaften ein völlig gleiches Verhalten.

Mulder hat dieser Substanz den Namen Protein gegeben, den wir beibehalten, von *πρωτεῖον* »ich nehme den ersten Platz ein«, weil er voraussetzt, dass es der eigentliche organische Grundstoff der wichtigsten Gebilde des Thierkörpers sey. Diese Ansicht entsprang aus seiner Zusammensetzung. Die Analyse des Proteins gab ihm nämlich:

In 100 Theilen.

	Protein	
	aus Fibrin.	aus Albumin.
Kohlenstoff . . . . .	55,44	55,30
Stickstoff . . . . .	16,05	16,02
Wasserstoff . . . . .	6,95	6,94
Sauerstoff . . . . .	21,56	21,74

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass das Protein Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältniss (dem Volumen nach) enthält, wie 1 : 8; dies ist dasselbe, was Mulder in dem Fibrin und Albumin gefunden hat.

Um über die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins alle Zweifel zu beseitigen und diesen Gegenstand bis zu einem gewissen Grade festzustellen, hat sich Dr. Scherer neuerdings mit einer Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Als das Hauptresultat seiner wichtigen Arbeit hat sich herausgestellt, dass man durch die gewöhnliche qualitative Methode in der Stickstoffbestimmung unter allen Umständen bei der Verbrennung ein grösseres Verhältniss an Stickstoff erhält, als dem wahren Gehalte entspricht; Scherer erhielt in einer grossen Anzahl von Verbrennungen bei dem Fibrin im Durchschnitt das Verhältniss von 1 Vol. Stickgas auf 6,9 bis 7 Vol. Kohlensäuregas, beim Albumin das Verhältniss beider wie 1 : 7,1 bis 1 : 7,3. In der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nach der neuen Methode von Varrentrapp und Wille ergab sich aber genau, wie in Mulder's Analysen das Verhältniss von 8 At. Kohlenstoff zu 2 At. Stickstoff. Die von ihm erhaltenen Resultate nach Abzug der unverbrennlichen Bestandtheile sind in 100 Theilen folgende:



## Analysen von Dr. Scherer.

In 100 Theilen.

	des Fibrins,		des Albumins	
		aus Eier.		aus Serum.
Kohlenstoff . .	54,454	55,000	55,097	
Stickstoff . .	15,762	15,920	15,681	
Wasserstoff . .	7,069	7,073	6,880	
Sauerstoff . .	} 22,715	} 22,007	} 22,342	
Phosphor . .				
Schwefel . .				

Vergleicht man diese Zahlen mit Mulder's Resultaten, so bemerkt man leicht die vollkommenste Uebereinstimmung. Man kann es hiernach als zweifellos ansehen, dass Fibrin und Albumin, was das Verhältniss ihrer organischen Elemente betrifft, eine gleiche Zusammensetzung besitzen. Das nach Mulder's Angabe dargestellte Protein enthielt in 100 Theilen:

## Analysen von Dr. Scherer.

Protein

	Protein	
	aus Albumin.	aus Fibrin.
Kohlenstoff . . . .	55,160	54,848
Stickstoff . . . .	16,216	15,876
Wasserstoff . . . .	7,055	6,959
Sauerstoff . . . .	21,569	22,317

Wenn man versucht, auf die in der Analyse des Proteins erhaltenen Verhältnisse eine Formel zu entwickeln, so begegnet man in der Festsetzung seines Atomgewichts einer Menge von Schwierigkeiten. Das Protein verbindet sich mit Säuren und Metalloxyden, allein die daraus abgeleiteten Atomgewichte weichen außerordentlich von einander ab. Die von Mulder analysirten Bleioxydverbindungen enthielten, mit neutralem, essigsauerm und salpetersauerm Bleioxyd dargestellt, 12,45 bis 12,68 Bleioxyd; eine basische Verbindung enthielt 30,68 Bleioxyd; die Silberoxydverbindung gab 12,63 Oxyd, und die mit Schwefelsäure 8,34 Schwefelsäure. Von der schwefelsauren Verbindung des Proteins ausgehend, entwickelt Mulder folgende Formel für die Zusammensetzung des Proteins:

## Formel des Proteins nach Mulder.

In 100 Theilen.

40 At. Kohlenstoff . . . . .	55,29
62 » Wasserstoff . . . . .	7,00
10 » Stickstoff . . . . .	16,01
12 » Sauerstoff . . . . .	21,70

Das Atomgewicht des Proteins würde hiernach durch die Zahl 5529,528 ausgedrückt werden müssen und 100 Th. der schwefelsauren Verbindung enthielten hiernach 8,31 Schwefelsäure.

Wenn man, von dieser Formel ausgehend, rückwärts die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins berechnet, in der Art, dass der gefundene Schwefel und Phosphor in Atomgewichten ausdrückbar wird, so gelangt man zu folgender theoretischen Zusammensetzung beider Stoffe.

## Mulder's Formeln für:

Fibrin		Albumin	
C <sub>400</sub> . . .	54,90 . . . . .	C <sub>400</sub> . . .	54,70
H <sub>620</sub> . . .	6,95 . . . . .	H <sub>620</sub> . . .	6,92
N <sub>100</sub> . . .	15,89 . . . . .	N <sub>100</sub> . . .	15,84
O <sub>120</sub> . . .	21,55 . . . . .	O <sub>120</sub> . . .	21,47
P . . . . .	0,35 . . . . .	P . . . . .	0,35
S . . . . .	0,36 . . . . .	S <sub>2</sub> . . . . .	0,72

Diese Formeln können keiner Discussion unterworfen werden, denn die Anzahl der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom des Fibrins und Albumins ist so groß, und die Gewissheit so einleuchtend, dass die Fehlergrenzen der Analyse um mehrere Atome von jedem einzelnen Elemente sich bewegen müssen, dass jede Bemühung in dieser Beziehung von vorn herein als völlig unfruchtbar und erfolglos erscheinen muss. Nach dem angenommenen Atomgewichte des Proteins müsste seine Bleiverbindung und Silberoxydverbindung über 20 Proc. Blei- oder Silberoxyd enthalten, während nur zwischen 12 und 13 Proc. erhalten wurden. Der in der Formel angenommene Kohlenstoffgehalt ist ferner kleiner, als der durch den Versuch gefundene; der Wasserstoffgehalt im Gegentheil größer. Dies sind hinlängliche Anzeigen, dass die Formel selbst, nicht als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung angenommen werden darf.

Bei der Unmöglichkeit, das wahre Gewicht eines Atoms Proteins festzusetzen, muss man sich, da man, der Vergleichung wegen, eine Formel nicht entbehren kann, mit derjenigen begnügen, welche der schärfste Ausdruck der Analyse ist. Unter allen, die sich darbieten, drückt die folgende empirische Formel die durch die Analyse erhaltenen Zahlen am besten aus:

## Empirische Formel des Proteins:

C <sub>48</sub> . . . . .	55,76
N <sub>12</sub> . . . . .	16,13
H <sub>72</sub> . . . . .	6,83
O <sub>14</sub> . . . . .	21,28

Um für Albumin und Fibrin eine Formel zu geben, müsste man vorher mit Zuverlässigkeit wissen, in welchem Zustande Phosphor und Schwefel in beiden enthalten sind, in welcher Weise sie bei Behandlung mit kaustischen Alkalien austreten. Es ist außerordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass der Schwefel als Schwefelwasserstoff und der Phosphor als Phosphorsäure durch das Alkali hinweggenommen werden, und wenn wir uns nun denken, dass mit 0,36 Proc. Schwefel 0,0225 Wasserstoff hinweggenommen werden, so würde der mittlere Gehalt von 7,062 Proc. Wasserstoff im Fibrin und Albumin reducirt werden auf 7,04, und in einer ähnlichen Weise würde durch das Austreten von Sauerstoff mit Phosphor der Sauerstoffgehalt von beiden sich von 22,715 oder 22,00 auf 22,5 und 21,8 Proc. vermindern. Die Beobachtungsfehler, auch bei den vollkommensten Analysen, sind aber größer als diese Differenzen. Dies will natürlich nichts anderes sagen, als dass die Formel des Fibrins und Albumins, sobald in denselben Phosphor und Schwefel zu ganzen Atomzahlen aufgenommen werden sollen,

nicht einmal die Fehlergrenzen festsetzt, dass wir über zwei und mehre Atome Wasserstoff oder Sauerstoff, die sich mehr oder weniger darin befinden, nicht entscheiden können. Wenn wir Fibrin und Albumin der Analyse unterwerfen, so erhalten wir für ihre Elemente gewisse Zahlenverhältnisse, die sich gleich bleiben, in der Art, dass zwei Analysen von Fibrin in ihren Fehlergrenzen nicht mehr von einander abweichen, als zwei Analysen, die eine von Fibrin, und die andere von Albumin. Wir schliessen daraus auf eine gleiche Zusammensetzung, und dieser Schluss ist wahr, gleichgültig, wie groß oder klein die Anzahl der Atome in diesen Körpern auch seyn mag.

Ein genauer Ausdruck der organischen Bestandtheile des Fibrins und Albumins, das heisst, eine Formel für Protein ist für uns allein von Wichtigkeit. Wenn wir uns denken, dass aus dem Albumin und Fibrin im Blute alle anderen Gebilde des thierischen Körpers entspringen, so ist vollkommen gewiss, dass dies nur auf die Weise geschehen kann, dass gewisse Elemente hinzu-, oder dass gewisse Bestandtheile davon austreten. Suchen wir nun z. B. für die Zellen und Leim gebenden Gebilde, Sehnen, Haare, Horn und die übrigen, einen analytischen Ausdruck auf, in welchem die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs als eine unveränderliche Gröfse angenommen wird, so lässt sich auf den ersten Blick bemerken, wie und in welcher Art dies Verhältniss der andern Elemente sich geändert hat. Dies umfasst aber alles, was die Physiologie bedarf, um Einsicht in die Bildungs- und Ernährungsprocesse des thierischen Organismus zu erhalten.

Die Untersuchungen von Mulder und Scherer ergeben in dieser Hinsicht folgende Beziehungen. Nimmt man nämlich an, dass alle übrigen Hauptbestandtheile des Thierkörpers aus dem Protein entspringen, so ist:

## Organische Bestandtheile

des:	Protein.
Albumin und Fibrin . . . . .	$C_{48} N_{12} H_{72} O_{14}$
Chondrin . . . . .	$C_{48} N_{12} H_{80} O_{20}$
Leimgebilde, Sehnen . . . . .	$C_{48} N_{15} H_{82} O_{18}$
Haare, Horn . . . . .	$C_{48} N_{14} H_{76} O_{17}$
Arterienhaut . . . . .	$C_{48} N_{12} H_{76} O_{16}$

Die Vergleichung dieser Zahlen zeigt, dass, bei dem Uebergange des Proteins in Chondrin, Wasserstoff und Sauerstoff, bei den Sehnen und Zellen, ausser diesen Elementen, noch Stickstoff hinzugegetreten ist, dass bei der Bildung der Haare eine ähnliche Aufnahme stattgefunden hat und dass zuletzt Arterienhaut von Protein sich blofs durch die Elemente von 2 At. Wasser unterscheidet.

Bezeichnen wir nun die Formel des Proteins  $C_{48}N_{12}H_{72}O_{14}$  mit Pr, so sind Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei der Bildung der andern Thierbestandtheile in folgenden Verhältnissen hinzugegetreten:

Albumin und Fibrin . . . . .	= Pr
Chondrin . . . . .	Pr + $H_8 O_6$
Haare, Horn . . . . .	Pr + $N_2 H_6 O_3$
Arterienhaut . . . . .	Pr + $H_4 O_2$
Sehnen, Zellen . . . . .	Pr + $N_3 H_{10} O_8$

Der hinzugetretene Sauerstoff kann aus der Luft oder in der Form von Wasser, der Wasserstoff ebenfalls in der Form von Wasser, oder als Ammoniak, aufgenommen worden seyn. Die bei der Umwandlung des Proteins aufgenommenen Elemente zu bekannten Verbindungen geordnet, entsprechen folgenden Zusammensetzungen:

	Ammoniak.	Wasser.	Sauerst.
Fibrin und Albumin . . . . .	= Pr		
Chondrin . . . . .	= Pr	+ 4H <sub>2</sub> O	+ 2O
Haare, Horn . . . . .	= Pr	+ N <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+ " " " 3O
Arterienhaut . . . . .	= Pr	+ 2H <sub>2</sub> O	
Sehnen, Zellen . . . . .	= 2Pr	+ 3N <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+ H <sub>2</sub> O + 7O

Aus dieser Uebersicht geht hervor, dass alle übrigen Gebilde des Thierkörpers auf eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen mehr Sauerstoff enthalten, als wie die Bestandtheile des Blutes; bei ihrer Entstehung ist offenbar im Respirationsprocesse Sauerstoff zu den Elementen des Proteins hinzugetreten; bei der Arterienhaut die Elemente des Wassers; bei der des Chondrins Sauerstoff und die Bestandtheile des Wassers; bei der der anderen, Sauerstoff und die Elemente des Ammoniaks.

In diese Form gebracht, sieht man ein, wie die Bestandtheile des Thierkörpers einer in den andern, vorwärts und rückwärts übergehen können; man darf aber, wie sich von selbst versteht, diese Form nicht für mehr als ein Bild betrachten, geeignet, uns diese Vorgänge zu versinnlichen, denn es wäre wohl dem Chemismus zu viel eingeräumt, wenn man Arterienhaut für ein Hydrat, oder das Ammoniak und Wasser als solche in die neuen Gebilde eingehend, betrachten wollte. Wir wissen nur, um wie viel der eine Bestandtheil an Elementen mehr oder weniger enthält, wie sie aber geordnet sind, dies kann man beim schwefelsauren Kali nicht entscheiden, wie viel weniger bei organischen Atomen so zusammengesetzter Art.

Außer den genannten Elementen enthalten Albumin und Fibrin schwefelsaure und phosphorsaure Erdsalze, die wir als unverbrennlichen Rückstand beim Einäschern finden. Der Gehalt an letzteren scheint nicht constant zu seyn, wenigstens ist er von verschiedenen Beobachtern sehr ungleich gefunden worden. Scherer erhielt vom Fibrin 1,839 Proc., Berzelius 0,75, Mulder 0,77, Vogel 2,66 Proc. unverbrennlichen Rückstand, welcher aus phosphorsaurem Kalk und schwefelsaurem Kalk bestand. Berzelius erhielt vom Albumin aus Serum 1,8 Proc., Scherer 1,265 Proc., ferner 2,106 Asche, welche die nämlichen Bestandtheile enthielt. Die Asche des Serums vor der Behandlung mit Alkohol beträgt 6—9 Proc., sie enthält, neben den genannten Kalksalzen, schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures Natron-, Bittererde und Kochsalz und Kalisalze.

Das Hämatin aus Ochsenblut, von Lecanu, enthält nach der Analyse von Mulder:

Hämatin	in 100 Theilen.	
Kohlenstoff . . . . .	66,49	65,91
Stickstoff . . . . .	10,54	10,54
Wasserstoff . . . . .	5,30	5,37
Sauerstoff . . . . .	11,01	11,75
Eisen . . . . .	6,66	6,58

Mulder berechnet hieraus die Formel  $C_{44}H_{44}N_6O_6Fe$ , welche mit Protein in keine Beziehung gebracht werden kann.

Aus dem Blute entsteht in dem Ernährungsprocesse die Substanz der Zellen und Gewebe, das Fibrin und die Nervensubstanz; es ist von Interesse, seine Zusammensetzung mit der des Muskelfleisches zu vergleichen, in welchem wir seine Bestandtheile und zwar in einem ähnlichen Verhältnisse wiederfinden müssen. Man kann das Muskelfleisch als Blut betrachten, was eine höhere organisirte Form angenommen hat. In der That hat die Analyse ergeben, dass die Zusammensetzung der Muskelfaser vom Ochsen nicht mehr von der des Ochsenblutes abweicht, als zwei Analysen vom Blute allein, oder vom Muskelfleische untereinander abweichen.

	Ochsenblut in 100 Theilen.		Ochsenfleisch.	
	(Dr. Playfair.)	(Boeckmann.)	(Playfair.)	(Boeckmann.)
Kohlenstoff . . .	51,950	51,965	51,83	51,893
Wasserstoff . . .	7,165	7,330	7,56	7,590
Stickstoff . . .	17,172	17,173	17,15	17,160
Sauerstoff . . .	19,295	19,115	19,23	19,127
Asche . . . . .	4,418	4,413	4,23	4,230

Es wurde zu diesen Analysen fettfreie Muskelfaser gewählt, welche bei 100° bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit getrocknet worden war.

Das Blut war ein Gemenge von arteriellem und venösem Blute, so wie es beim Schlachten erhalten wird: man liefs es frisch in kleinen Portionen in einem erwärmten silbernen Gefäße eintrocknen, wo es sich nach einigen Minuten in Gestalt einer glänzenden, brüchigen, uncoagulirten Masse umwandelte, die sich leicht zum feinsten Pulver reiben liefs. In diesen Analysen ist der Stickstoff nach der qualitativen Methode bestimmt, nach der man einerlei Verhältniss Kohlensäure und Stickgas (1:7) erhielt. Nach der quantitativen Methode ist der Stickstoffgehalt etwas gröfser, was aber auf die Schlüsse, die man daraus ziehen kann, ohne den geringsten Einfluss ist.

	Serum	Blutkuchen
Nach Lecanu enthalten 1000 Blut . . . .	867,51	132,49
Nach Prévost und Dumas . . . . .	870,8	129,2
Nach Beiden im Mittel enthalten 1000 Blut	869,1547	130,8453

1000 Theile menschliches Blut enthalten ferner:

869,1547 Serum enthalten . . .	790,3707	10,9800	Wasser.	phosphorhaltiges Fett, Cholesterolin, Serolin, freies Oel u. Margarinsäure, Kochsalz, Chlorkalium, Salmiak, kohlen. Natron, kohlen. Kalk, -Bittererde, phosphors. Natron, Kalk, Bittererde, schwefels. Kali, milchs. Natron, Salz mit fixen und flüchtigen Fettsäuren.
130,8453 Blutkuchen enthalten . . .	125,6273	2,9480	Fibrin.	Fett, alkalische u. Erdsalze haltend.
		2,2700	Hämatosin (veränderter Blutfarbestoff). . . . .	
			Albumin und Fibrin der Blutkörperchen. . . . .	

1000,0000 . . . . . 1000,0000.

Nach Lecanu ist der Wasserstoffgehalt in dem Blute des Mannes geringer, als in weiblichen Individuen, das Albumin des Serums ist in dem Blute beider sehr nahe gleich, die Menge des Blutkuchens (trocken) ist im männlichen Blute gröfser, wie im weiblichen. In Zahlen ausgedrückt, sind diese Verhältnisse nahe die folgenden:

	Im männlichen Blute		im weiblichen Blute	
	Maximum.	Minimum.	Maximum.	Minimum.
Wassergehalt . . . . .	805,263	778,625	853,135	790,394
Albumin im Serum . . . . .	78,270	57,890	74,740	59,159
Blutkuchen (trockner) . . . . .	148,450	115,850	128,999	68,349
Mittel - Wassergehalt . . . . .	791,944		821,764	
» Albumin . . . . .	68,080		66,949	
» Blutkuchen . . . . .	132,150		99,169	

Der Wassergehalt in dem Blut von lymphatischen Individuen ist gröfser, als bei sanguinischen, das Verhältniss des Albumins im Serum ist in beiden das nämliche, das Blut von sanguinischen enthält mehr Blutkuchen (Albumin, Fibrin, Farbestoff der Blutkörperchen zusammengenommen), als das Blut von lymphatischen.

In dem Blut lymphatischer sanguinischer Individuen \*)

	Männliches		weibliches	
	männliches	weibliches	männliches	weibliches
Wassergehalt . . . . .	800,566	803,710	786,584	793,007
Albumin im Serum . . . . .	71,7015	68,660	75,850	71,261
Blutkuchen . . . . .	136,497	126,174	116,667	117,300

Nach Denis ist das Foetal-Blut reich an Blutkörperchen, seine Zusammensetzung ist der des Blutes der Placenta gleich, bis zum 5ten Monat nimmt der Wassergehalt zu, von da bis zum 40sten Jahr nimmt er wieder ab. Von dem 40 — 70sten Jahr an wächst der Wassergehalt wieder. In gleichen Mengen Blut vom 5monatlichen Foetus, 40- und 70jährigen Individuen sind die beiden ersteren, wenn ihr Gehalt an Blutkörperchen verglichen wird, mit dem des Foetus vor dem fünften Monat und dem Blut eines Individuums nach dem 40sten Jahr reicher an Blutkörperchen. Der Albumingehalt im Serum scheint keinem Wechsel zu unterliegen.

In Beziehung auf die Nahrung ist der Wassergehalt gröfser bei schlecht genährten Individuen, der Gehalt an fester Substanz demnach gröfser in dem Blut von gut genährten.

Bestimmte constante Unterschiede des venösen von dem arteriellen Blut, in Beziehung auf sein specifisches Gewicht, Wärmecapazität, Gerinnbarkeit, sind nicht beobachtet worden; Wasser und Fibringehalt sind hingegen in beiden ungleich.

Das venöse Blut enthält mehr Wasser, wie das arterielle, das letztere ist reicher an Blutkörperchen.

#### Pferdeblut.

	Pferdeblut.	
	Wasser.	Feste Substanz.
Arteriell. Blut aus der Aorta	I. 783,83	216,17
» » aus der Carotis	II. 785,50	214,50
Venöses Blut	I. 795,67	204,32
	II. 804,55	195,45

\*) Alle Bestimmungen von Lecanu beziehen sich auf venöses Blut.

Das arterielle Blut enthält mehr Fibrin als das venöse.

	Venöses:	Arteriell:
I. 1000 Blut geben (Lecanu) Fibrin	5,12 . . . . .	10,69
II. " " " " " "	4,59 . . . . .	5,20

Das arterielle Blut enthält mehr Blutkuchen (Fibrin, Blutfarbestoff und Albumin in den Blutkörperchen), als das venöse.

	1000 Blut enthalten	
	arterielles:	venöses:
	aus der Aorta, Carotis,	untern Hohlvene, Jugularis.
Blutkörperchen	122,68 . . . . .	126,6 . . . . . 106,759 . . . . . 111,00

Das Blut enthält Gase, darunter Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, die durch die Luftpumpe ausgeschieden werden können, oder welche einem Ströme von Wasserstoffgas, was man durchleitet, folgen (Magnus). Das arterielle Blut enthält mehr durch die Luftpumpe ausscheidbare Kohlensäure, als das venöse, überhaupt ist es an Gasen reicher.

1000 Vol. Pferde-Blut geben nach Magnus  
aus venösem aus arteriellem  
Blute:

Kohlensäure . . . . .	47 Vol. . . . .	70,2
Sauerstoff . . . . .	12 " . . . . .	25,0
Stickstoff . . . . .	7 " . . . . .	9,9

1000 Vol. Kalbs-Blut:

Kohlensäure . . . . .	55,6 Vol. . . . .	71,0
Sauerstoff . . . . .	9,6 " . . . . .	28,1
Stickgas . . . . .	6,4 " . . . . .	18,1

Der Sauerstoffgehalt des Blutes erscheint höchst problematisch, wenn man erwägt, dass das Fibrin die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aufzunehmen und diesen Sauerstoff in Kohlensäure zu verwandeln, und der Blutfarbestoff ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der er den atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt. Wenn das venöse Blut Sauerstoff in freiem, unverbundenem Zustande enthält, so begreift man nicht, wie durch Hinzuführung von mehr Sauerstoff seine Farbe sich ändern, wie dieser in Verbindung treten kann, während der darin vorhandene, keine Verbindung mit seinen Bestandtheilen einzugehen scheint.

Das venöse Blut ist schwarzroth, das arterielle hochroth; das letztere wird schwarzroth durch Hinzuführung von freier Kohlensäure. Da nun das arterielle Blut mehr Kohlensäure wie das venöse enthält, so kann die Farbe des letztern nicht durch Kohlensäure bedingt, und die Kohlensäure in dem arteriellen Blute kann nicht in freiem Zustande darin enthalten seyn.

Nach Marcet's Analyse enthalten 1000 Th. Serum:

Wasser . . . . .	900,00
Albumin . . . . .	86,80
Extractive Thierstoffe	} 4,00
milchsaure Salze . . . . .	
Kochsalz und Chlorkalium	6,60

Latus . . . . . 997,40

Transport . . . . .	997,40
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,35
Kohlensaures Natron . . . . .	1,65
Phosphors.Kalk- u. Bittererde	0,60
	<hr/>
	1000,00.

1000 Kubikcentimeter Serum, welche 1028 Grammen wiegen, enthalten mithin 1,696 Gramm kohlensaures Natron; 1,696 Gr. kohlens. Natron enthalten 0,692 Gramm Kohlensäure; dieses Salz ist im Blute als doppelkohlensaures Natron enthalten, dessen Kohlensäure in dieser Form doppelt so viel beträgt, als wie im neutralen, nämlich für 1000 C.C. Blut 1,384 Gram. Kohlensäure. 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure wiegen 1,97938 Gram., und daraus berechnen sich für 1000 C.C. Serum 700 C.C. Kohlensäure. Da nun 100 Theile Blut 87 Th. Serum enthalten, so beträgt der Gehalt des Blutes an Kohlensäure in der Form des doppelkohlensauren Natrons auf 1000 Volum Blut — 609 Vol. Kohlensäure.

Doppelkohlensaures Natron in seiner wässrigen Lösung giebt, an durchstreichende Luft oder Wasserstoffgas, kohlensaures Gas ab (Magnus); im luftleeren Raume verliert es ebenfalls einen Theil seiner Kohlensäure.

In Magnus' Versuchen erhielt er in 6 Stunden:

I. aus 1000 C.C. Blut . . .	248 C.C. Kohlensäure
II. " " " " . . .	214 " "
III. " " " " . . .	352 " "

Im Mittel aus 1000 C.C. Blut . . . 271 Vol. Kohlensäure.

Dies ist etwas weniger, als das Kohlensäure-Volum, was im Blut das neutrale Salz in doppelkohlensaures Natron verwandelt.

In 24 Stunden wurde erhalten:

IV. von 1000 C.C. Blut . . .	373 Vol. Kohlensäure
V. " " " " . . .	399 " "
VI. " " " " . . .	540 " "

In 24 Stunden, wo das Blut schon anfängt, die vor sich gehende Zersetzung durch den Geruch zu erkennen zu geben, erhält man offenbar einen Theil der Kohlensäure des neutralen Salzes, vielleicht in Folge der Bildung von Milchsäure.

Wenn man sich erinnert, dass das Serum von venösem Menschenblute sein gleiches Volum kohlensaures Gas absorbiert, und dass das frisch geschlagene Menschenblut (Serum und Blutkörperchen) die Fähigkeit, kohlensaures Gas in gleicher Menge aufzunehmen, nach den Versuchen von Dr. Jones, ebenfalls besitzt, so ist es völlig unmöglich, sich über dieses Verhalten Rechenschaft zu geben, wenn das Blut in der That, so wie man annimmt, freie Kohlensäure enthält; es absorbiert so viel kohlensaures Gas, wie ein gleiches Vol. Wasser zu seiner Sättigung bedarf, was nicht, oder nur in einem geringeren Grade geschehen könnte, wenn es zum Theil schon mit Kohlensäure gesättigt wäre. Eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, wie das Blut oder das Serum, kann keine freie Kohlensäure enthalten, sie müsste denn in einer eigenthümlichen Weise mit den Blut-



körperchen verbunden seyn, aber in dieser Form ist sie nicht in dem Zustande, wie in einer wässrigen Auflösung, darin enthalten. Das Albumin im Serum wird offenbar durch die vorhandenen Salze mit alkalischer Basis in Auflösung erhalten, neutrales kohlessaures Natron besitzt diese Fähigkeit in einem höhern Grade, als andere alkalische Salze und wird darin von doppeltkohlessaurem Kali (nach Bird) noch übertroffen.

Fällt man Serum mit Alkohol und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollständig aus, so bleibt Albumin zurück, dessen Asche kein lösliches Alkali enthält; wäre das Albumin in chemischer Verbindung mit Natron darin enthalten, so müsste der Niederschlag diese Basis enthalten.

Doppelt kohlessaures Natron löst sich nicht in reinem Alkohol, wird aber von wässrigem Weingeist leicht aufgenommen.

Fällt man Blut mit Alkohol und leitet durch die vom Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit einen Strom Wasserstoffgas, so enthält dieses Gas Kohlessäure. Dieses Verhalten entfernt jeden Zweifel über den Ursprung dieser Kohlessäure, sie ist im Blute fertig gebildet vorhanden und nicht Product einer vor sich gehenden Zersetzung; man erhält ebenfalls kohlessaures Gas und Blut, wenn es vor dem Einleiten des Wasserstoffgases mit einer Auflösung von Kochsalz gemischt wird, mit Materien also, welche die Fäulniss hindern.

Gegen das Vorhandenseyn der Kohlessäure als freie Kohlessäure spricht noch das Verhalten des Blutes zu Sublimatlösung.

Eine Auflösung von Sublimat kann mit doppelt kohlessaurem Natron ohne merkbare Zeichen einer Zersetzung gemischt werden, allein in dieser Mischung bilden sich sehr bald glänzende, braune Krystalle von Chlorquecksilberoxyd, und von diesem Moment an findet man in der Flüssigkeit freie Kohlessäure.

Das Wasserstoffgas, was man durch ein Gemisch von Blut mit Sublimatlösung leitet, trübt das Kalk- oder Barytwasser so stark, wie ein Strom von freier Kohlessäure, ohne Vergleich stärker, wie Blut ohne Sublimatlösung. Ferner lässt sich dem Blute, durch Zusatz von neutralem essigsäuren Bleioxyde, besser noch durch basisch essigsäures Bleioxyd, die Eigenschaft, kohlessaures Gas an durchstreichendes Wasserstoffgas abzugeben, völlig nehmen. Diese Thatsachen sind aber einer doppelten Interpretation fähig. Nach den vorliegenden Erfahrungen hat die Meinung, dass die Kohlessäure im Blute in der Form von doppelt kohlessaurem Natron enthalten sey, keine Art von Versuch oder Beobachtung gegen sich, sie muss so lange als bewiesen angesehen werden, bis man dargethan hat, dass das Blut weniger Natron enthält, als zur Bildung von doppelt kohlessaurem Alkali erforderlich ist. Magnus, dem das Vorhandenseyn dieses Salzes und seine Eigenschaften nicht entgangen waren, hielt seine Quantität für zu gering, um Rechenschaft von dem Verhalten des Blutes zu geben, allein obwohl in der That das kohlessaure Natron nur 0,00165 von dem Gewicht des Serums beträgt, so ist sie dennoch, wie die Rechnung zeigt, mehr als genügend, um alle beobachteten Erscheinungen auf eine consequente Weise zu erklären.

J. L.

**Blut der Amphibien und Fische.** Das Blut der Amphibien und Fische hat im Allgemeinen dieselbe Farbe, und so weit dies untersucht ist, eine ähnliche chemische Beschaffenheit, wie das Blut der warmblütigen Thiere. Es gerinnt, aus der Ader gelassen und scheidet

sich in Blutkuchen und Blutserum. Es enthält dieselben Bestandtheile wie das Blut der übrigen Thierklassen. Nach den Untersuchungen von Dumas und Prevost enthalten 100 Theile: gemischtes Arterien- und Venen-Blut eines Frosches 6,90 trockenen Blutkuchen, 4,64 trockenes Serum und 88,46 Wasser. Das Serum für sich hinterlässt beim Eintrocknen 5,0 trockenen Rückstand. — Blut aus der Jugularis der Landschildkröte giebt 15,06 trockenen Blutkuchen, 8,06 Serum und 76,88 Wasser; das frische Serum lässt 9,6 trockenen Rückstand.

Das Blut der Forelle enthält in 100 Thln: 6,38 Blutkuchen, 7,25 trockenes Serum und 86,37 Wasser; das frische Serum lässt 6,9 Rückstand. — Das Blut der Aalraupe (*Gadus Lota*) enthält 4,81 Blutkuchen, 6,57 trockenes Serum und 88,62 Wasser; das frische Serum lässt 6,9 Rückstand. — Blut aus der Aorta des Aals enthält 6,0 Blutkuchen, 9,40 Serum und 84,6 Wasser; das Serum hinterlässt 10,0 Rückstand. (Dumas und Prevost.)

Die Blutkugeln der Fische und Amphibien sind elliptisch; bei der Aalraupe beträgt der gröfere Durchmesser  $\frac{1}{75}$ , der kleinere  $\frac{1}{125}$  mm; beim Aal der gröfere  $\frac{1}{32}$ , der kleinere  $\frac{1}{115}$  mm; beim Frosch der gröfere  $\frac{1}{45}$ , der kleinere  $\frac{1}{75}$  mm; bei der Landschildkröte der gröfere  $\frac{1}{48}$ , der kleinere  $\frac{1}{77}$ . Die Blutkugeln dieser beiden Thierklassen sind demnach durchschnittlich gröfser, als die der warmblütigen Thiere; im Verhältniss ihrer Gröfse sind sie aber stets geringer an Zahl als bei warmblütigen Thieren. — Das Blut der Amphibien und Fische hat, so wie folglich die Thiere selbst, die Temperatur des sie umgebenden Mediums.

J. L.

Blut der Vögel. Es enthält im Allgemeinen mehr trockenen Blutkuchen als das der Säugethiere. Dumas und Prevost fanden in 100 Theilen:

	Blut.			Serum.
	tr. Blutkuchen.	tr. Serum.	Wasser.	
Junger Rabe . . . . .	14,66 . . .	5,64 . . .	79,70	— 6,6
Reiher, a. d. Jugularis	13,26 . . .	5,92 . . .	80,82	— 6,8
Ente, a. d. Jugularis . .	15,01 . . .	8,47 . . .	76,52	— 9,9
Hahn, a. d. Jugularis .	15,71 . . .	6,30 . . .	77,99	— 7,5
Taube, a. d. Jugularis .	15,57 . . .	4,69 . . .	79,74	— 5,5

Die Blutkugeln der Vögel sind, wie die der Fische und Amphibien, elliptisch und ebenfalls gröfser, als die der Säugethiere; beim Raben verhält sich der grofse Durchmesser zum kleinen wie  $\frac{1}{86}$  mm zu  $\frac{1}{150}$ , beim Reiher wie  $\frac{1}{79}$  :  $\frac{1}{150}$ , beim Hahn wie  $\frac{1}{81}$  :  $\frac{1}{150}$ , bei der Taube wie  $\frac{1}{75}$  :  $\frac{1}{150}$ . — Die Temperatur des Blutes ist im Allgemeinen bei den Vögeln höher, als bei den anderen Thierklassen, ebenso haben die Vögel die meisten Blutkörperchen.

J. L.

Blut der Menschen, Säugethiere s. Blut der warmblütigen Thiere.

Blutlauge s. Blutlaugensalz.

Blutlaugenkohle. Beim Glühen stickstoffhaltiger Materien mit kohlensaurem Kali, wie dies bei der Fabrication des Blutlaugensalzes (siehe d. Art.) geschieht, hinterbleibt nach dem Auswaschen der Masse mit Wasser ein feinzertheilte, sehr stark entfärbende Kohle,

welche man Blutlaugenkohle nennt. Die übrigen Eigenschaften derselben siehe Kohle, thierische.

Blutlaugensalz, flüchtiges, Blutlauge, flüchtige, synonyme mit Ferrocyan-Ammonium.

Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür, blausaures Eisenoxydul-Kali, Ferrocyankalium).  
Formel:  $Cfy + 2K, 3aq.$

## Zusammensetzung:

1 At. Ferrocyan 1328,94	} 6 At. Cyan	6 At. Kohlenst. 458,622	17,29
		6 » Stickstoff 531,120	20,07
	} 4 » Eisen	339,210	12,85
2 » Kalium		979,830	37,03
3 » Wasser		337,434	12,75
		<hr/>	
		2646,216	100,00

Die Fabrikation des Blutlaugensalzes ist für den Chemiker von ganz besonderer Wichtigkeit, da sie ihm in diesem Salze das Material zu allen Cyanverbindungen liefert. Wie und auf welche Weise es gewonnen wird, ist in allen chemischen Werken angegeben, auf welchen Principien seine Bildung aber beruht, ist den Fabrikanten kaum bekannt, und sie erleiden aus Mangel an Einsicht in seine Entstehungsweise einen Verlust von mehr als einem Drittel ihres Produktes.

Um eine klare Vorstellung seiner Bildung zu haben, ist es vor Allem nöthig, sich mit seinem Verhalten und seinen Eigenschaften bekannt zu machen.

Das Blutlaugensalz stellt grofse, an den Endkanten und Ecken abgestumpfte quadratische kurze Soden oder Tafeln dar, deren Kernform ein Quadratocäeder ist, die Krystalle besitzen eine rein citronengelbe Farbe, von 1,832 spec. Gewicht, sie lösen sich in 4 Th. kaltem, in ihrem doppelten Gewichte kochendem Wasser und besitzen einen bitterlich süfsen, hinternach salzigen Geschmack; sie sind unlöslich in Weingeist und ihre wässrige Auflösung wird davon in glänzenden Schuppen oder Blättchen gefällt. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren ihr Krystallwasser bei 100°, indem sie weifs werden. Wenn man sich die Bestandtheile seines Krystallwassers zwischen Cyan, Eisen und Kalium vertheilt denkt, so ist der Wasserstoff und Sauerstoff dieses Wassers genau hinreichend, um das Eisen in Eisenoxydul, das Kalium in Kali, das Cyan in Blausäure zu verwandeln.

Wird trocknes Blutlaugensalz für sich in einem verschlossenen Gefäfse zum Glühen erhitzt, so zerlegt es sich in Cyankalium und in Kohlenstoffeisen unter Entweichen von Stickgas. Setzt man ein Gemenge von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali der Glühhitze aus, so entsteht Cyankalium und Eisenoxydul unter Entwicklung von Kohlensäure; setzt man dieser Mischung Kohle zu, so bleibt metallisches Eisen in der geschmolzenen Masse.

Denken wir uns das Blutlaugensalz zusammengesetzt aus zwei Cyanverbindungen, nämlich aus Cyankalium und Cyaneisen (entsprechend in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxydul), so erklärt sich die Zersetzung durch Glühhitze auf folgende Weise. Das Cyaneisen allein wird hierdurch zerlegt, der Stickstoff des Cyans entweicht, sein Kohlenstoff bleibt in Verbindung mit dem Eisen. Wird dem Blutlaugensalze koh-

lensaures Kali zugesetzt, so zerlegt sich das Kali mit dem Cyaneisen in Eisenoxydul und Cyankalium, das Kali giebt seinen Sauerstoff an das Eisen, das letztere sein Cyan an das Kalium ab; ist Kohle in dieser Mischung vorhanden, so wird das Eisenoxydul auf die gewöhnliche Weise reducirt. Die Zersetzung des Cyaneisens ist in diesem Falle ganz ähnlich der Zersetzung anderer Cyanmetalle, deren Metalle fähig sind, Verbindungen mit dem Kohlenstoff einzugehen. Wir kennen in dem Silber ein Metall, was ein dem Eisen ähnliches Verhalten zeigt, und dies erklärt die sonderbare Zersetzung, welche das Cyansilber beim Glühen erleidet; für sich erhitzt, schmilzt es anfangs unter Entwicklung von Cyangas, bei einer gewissen Temperatur aber entsteht in der schmelzenden Masse eine Feuererscheinung, begleitet von einem heftigen Aufbrausen; dies ist der Zeitpunkt, wo das noch vorhandene Cyan sich in entweichendes Stickgas und Kohle zerlegt, die sich mit dem Silber vereinigt. Blutlaugensalz kann nach diesem wohlbekannten Verhalten als solches, in einer glühenden Mischung, welche Kohle und kohlensaures Kali enthält, fertig gebildet, nicht gedacht werden. Ueberblicken wir im Allgemeinen die Darstellung des Blutlaugensalzes im Großen, so haben wir in thierischen Substanzen, in getrocknetem Blut, Klauen, Hörnern, Hufen, Borsten und gewöhnlicher Pottasche die Materialien, die zu seiner Gewinnung benutzt werden. Die Pottasche wird in geschlossenen oder offenen Gefäßen zum Fluss gebracht, und alsdann die thierischen Substanzen, in möglichst trockenem Zustande, eingetragen. Die thierischen Materien werden entweder in natürlichem Zustande zugesetzt, oder sie werden vorher auf Ammoniakgewinnung benutzt, das heißt, sie werden in verschlossenen Gefäßen der Destillation unterworfen, und nur die rückständige Thierkohle zur Blutlaugensalzgewinnung verwendet.

Das Eintragen der thierischen Substanzen in die schmelzende Pottasche verursacht ein lebhaftes Aufbrausen, eine Entwicklung von kohlensauren und brennbaren Gasen, wodurch die schmelzende Masse aufgebläht, abgekühlt und zum Erstarren gebracht wird, das letztere muss, durch Eintragen in kürzeren oder längeren Pausen, nach und nach, unter fortgesetztem Umrühren mit eisernen Haken, verhütet werden. Die gewöhnlichen Verhältnisse sind gleiche Theile Pottasche und unverkohlte Thiersubstanz, oder 10 Th. Pottasche auf 8 Th. Thierkohle, dieser Mischung setzt man gewöhnlich 3 bis 4 Proc. Eisenfeile zu.

Nach dem Eintragen der Thiersubstanz oder Thierkohle in die Pottasche wird die Mischung durch ein starkes Feuer in ruhigen Fluss gebracht; im Schmelzen besitzt die Masse eine dickliche Consistenz, sie wird ausgeschöpft, sobald sie in allen ihren Theilen gleichförmig, nämlich keine unvertheilte Kohle mehr bemerkbar ist.

Die erkaltete Masse (Schmelze) wird nun in einem eisernen Kessel mit Wasser erwärmt, man lässt die erhaltene erste Lauge sich klären, zieht sie von dem Rückstande ab und laugt diesen zum zweiten und drittenmale mit frischem Wasser aus. Gewöhnlich werden die schwächeren Laugen, anstatt des reinen Wassers, zur ersten Lauge, nämlich zur Auslaugung der Schmelze, benutzt.

Die starken Laugen werden sodann, nachdem sie sich vollkommen geklärt haben, in dem Siedkessel, bei einer 76° R. oder 95° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zu 1,27 spec. Gewicht abgedampft und in hölzernen Ständern oder Bottichen der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle werden zum zweitenmale umkrystallisirt.

Nach dem, was oben über das Verhalten des Blutlaugensalzes angegeben ist, enthält die Schmelze keine Spur davon; diese Thatsache lässt sich leicht und durch die einfachsten Versuche darthun. Bringt man z. B. die feingepulverte Schmelze auf einen Trichter und laugt sie aus, aber nicht mit Wasser, sondern mit Branntwein, so findet man in der durchgehenden klaren Flüssigkeit nur Cyankalium und keine Spur Blutlaugensalz. In dem ausgelaugten Rückstande ist man nach der Hand eben so wenig im Stande, durch siedendes Wasser Blutlaugensalz auszuziehen. Wenn man aber die weingeistige Lösung mit dem ausgelaugten Rückstande wieder zusammenbringt und eine Zeitlang in gelinder Wärme digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, es bildet sich Blutlaugensalz. Hieraus geht evident hervor, dass das Blutlaugensalz erst bei der Auflösung der Schmelze gebildet wird und zwar durch die Einwirkung der löslichen Bestandtheile der Lauge auf den unlöslichen Rückstand der Schmelze.

Das Verhalten des Cyankaliums zum Eisen und zu gewissen Verbindungen des Eisens erklärt die Entstehung des Blutlaugensalzes auf eine höchst einfache Weise.

Das Cyankalium selbst entsteht beim Zusammenbringen von schmelzender Pottasche mit stickstoffhaltigen animalischen Substanzen auf zweierlei Weise. Wird gewöhnliche Holzkohle, mit kohlensaurem Kali gemengt, einer hohen Temperatur ausgesetzt, so erhält man bekanntlich Kalium, was in Dampfgestalt übergeht und in Vorlagen verdichtet werden kann; dem Kali und der Kohlensäure, beiden wird in diesem Prozesse Sauerstoff entzogen, das Kali wird zu Kalium, die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt. Seitdem man diese Zersetzungsweise kennt, wird kaum noch der frühere Weg zur Darstellung des Kaliums gewählt.

Nehmen wir nun Kalium und erhitzen es mit verkohltem Blut, so schmilzt es zu einer klaren Salzmasse zusammen, welche freie Kohle und reines Cyankalium enthält. Durch die Einwirkung des Kaliums auf das verkohlte Blut wird ihm aller Stickstoff und eine gewisse Menge Kohlenstoff entzogen, beide treten zu Cyan zusammen, welches mit dem Kalium eine Verbindung eingeht.

Alle Thiersubstanzen enthalten ein weit größeres Verhältniss Kohlenstoff als das Cyan; sie können betrachtet werden als Verbindungen von Cyan mit Kohlenstoff. Das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff im Cyan ist wie 1 Aeq. von dem erstern zu 2 Aeq. des andern, in Klauen, Haaren, Blut und Horn ist das Verhältniss wie 1 : 6, sie enthalten also dreimal so viel Kohlenstoff, als zur Bildung des Cyans nöthig ist. Schmelzen wir diese Thiersubstanzen mit kohlensaurem Kali in einer hohen Temperatur zusammen, so wird der freie Kohlenstoff das Kali und die Kohlensäure reduciren, es wird Kohlenoxyd und Kalium entstehen, welches letztere durch seine Wirkung auf die vorhandene Stickstoffkohle Cyan bildet, mit dem es in Verbindung bleibt. Die geschmolzene Masse enthält demnach Cyankalium und unzersetztes kohlensaures Kali.

Dies ist aber nicht die einzige Art, wie Cyankalium entstehen kann; es entsteht nämlich ebenfalls in großer Menge, wenn Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali geleitet wird; die Art und Weise, wie es sich in diesem Falle bildet, erklärt sich einfach aus dem Verhalten von Ammoniakgas zur Kohle allein, denn dieses

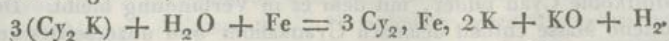
Gas, wenn man es über glühende Holzkohle leitet, wird vollständig zersetzt in Wasserstoffgas und in Blausäure, es treten zu seinen Elementen 2 At. Kohle, die sich damit zu den eben genannten Verbindungen vereinigen. 
$$\overset{\text{Ammoniak}}{\text{N}_2} \overset{\text{Kohle}}{\text{H}_6} + \overset{\text{Kohle}}{\text{C}_2} = \overset{\text{Blausäure}}{\text{C}_2} \overset{\text{Wasserstoffgas}}{\text{N}_2} \text{H}_2 + \text{H}_3$$
 (Langlois, Kuhlmann, J. L.). Die Blausäure zerlegt nun das glühende kohlen saure Kali in Cyankalium, Wasser und freie Kohlensäure.

Wenn aber thierische Substanzen, im natürlichen Zustande, in schmelzendes kohlen saures Kali getragen werden, so verkohlen sie sich; dies ist die erste Veränderung, die sie durch den Einfluss der hohen Temperatur erfahren; ein Theil der Produkte, die sich bei ihrer Verkohlung bilden, ist flüchtig, und unter diesen ist Ammoniakgas der Hauptbestandtheil. In schmelzendes Kali eingetragen, wird also in der ersten Periode eine gewisse Menge Cyankalium gebildet werden, und zwar auf Kosten des Ammoniakgases, was sich in dem glühenden Gemenge von Kohle mit kohlen saurem Kali aus den Thierstoffen entwickelt. In der letzten Periode der Schmelzung wird das Cyankalium durch die Einwirkung der Thierkohle auf das vorhandene kohlen saure Kali gebildet werden.

Es ist klar, dass durch Anwendung von Thierstoffen im natürlichen Zustande eine grössere Quantität Cyankalium in der geschmolzenen Masse erzeugt werden muss, als wenn sie vorher verkohlt werden, eine Erfahrung, welche den Fabrikanten von Blutlaugensalz wohl bekannt ist.

Ueber die Art, wie Cyankalium in diesem Prozesse gebildet wird, kann man nach dem Vorhergehenden keinen Zweifel hegen, es ist ganz gleichgültig, ob in der schmelzenden Masse Eisen vorhanden ist oder nicht, es hat keinen Einfluss auf seine Entstehung, wohl aber ist das Eisen unbedingt nöthig zur Verwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz; wie diese Verwandlung vor sich geht, ergiebt sich von selbst aus dem Verhalten einer Auflösung von Cyankalium zum Eisen, zu Eisenoxyden und zu Schwefeleisen, dieses Verhalten ist an und für sich von grossem Interesse und eine Entwicklung desselben hier ganz an ihrem Platze.

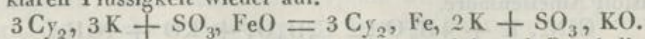
Wenn man reines metallisches Eisen mit einer mäsig starken Auflösung von Cyankalium in einer Retorte übergießt und gelinde erwärmt, so sieht man das Eisen sich auflösen mit allen Erscheinungen, die seine Auflösung in Säuren begleiten; es löst sich nämlich auf unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird stark alkalisch und giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Blutlaugensalz, die Mutterlauge enthält ätzendes Kali. Bei dieser Bildung von Blutlaugensalz wird also Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff an Kalium tritt, das mit dem Kalium verbundene Cyan vereinigt sich mit Eisen. Drei Atome Cyankalium lösen 1 At. Eisen auf, es entsteht ein Atom Blutlaugensalz, 1 At. Kali und 2 At. freies Wasserstoffgas.



Uebergießt man metallisches Eisen mit einer Auflösung von Cyankalium und setzt diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so zieht die Flüssigkeit mit außerordentlicher Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft an, der an Kalium tritt, dessen Cyan sich mit Eisen vereinigt, was von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Auflösung des Eisens geschah bei dem ersten Versuche unter Mitwirkung des Sauer-

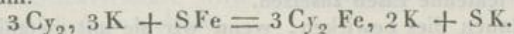
stoffs des Wassers, bei dem andern unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Cyankalium zusammengebracht, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit einem Ueberschusse von Cyankalium vollständig zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, welche Blutlaugensalz und schwefelsaures Kali enthält. Theilt man die Auflösung des Cyankaliums, die man mit etwas Aetzkali versetzt hat, in drei Theile, fällt den einen Theil vollständig mit schwefelsaurem Eisenoxydul, gießt nachher die zwei andern Theile Cyankalium hinzu, so löst sich der Niederschlag zu einer völlig klaren Flüssigkeit wieder auf.

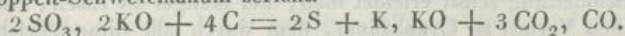


Bei dieser Zersetzung tauschen Eisenoxydul und Cyankalium ihre Bestandtheile, ein Drittel des Kaliums tritt an die Stelle des Eisens in dem Eisenvitriol, das Eisen nimmt seinen Platz ein.

Am raschesten und schnellsten löst sich Schwefeleisen (FeS) in Cyankalium auf, ein Atom Schwefeleisen wird von drei Atomen Cyankalium vollständig aufgenommen, die Flüssigkeit enthält Blutlaugensalz und Schwefelkalium.



Alle diese Vorgänge erleiden nicht die geringste Aenderung, wenn das Cyankalium gemischt ist mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali. Wenn eine dieser Substanzen dem Cyankalium zugesetzt wird, so löst es nach wie vor metallisches Eisen, Eisenoxydul und Schwefeleisen auf und es verwandelt sich in Blutlaugensalz. Wenden wir dieses Verhalten auf die Fabrikation des Blutlaugensalzes an, so ist es klar, dass wir in der zusammengesetzten Masse, von Thierstoffen mit Potasche, alle Bedingungen zur Verwandlung, wenn auch nicht von allen, doch von einem gewissen Theile des Cyankaliums in Blutlaugensalz vereinigt vorfinden. Die angewandte Pottasche enthält 12 bis 16 Proc. schwefelsaures Kali, was durch die Einwirkung der Kohle in der Rothglühhitze in Kaliumoxyd und Doppelt-Schwefelkalium zerfällt.



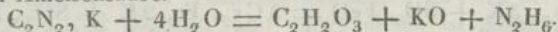
Das Doppelt-Schwefelkalium in Berührung mit dem zugesetzten metallischen Eisen, oder mit den Wänden des Schmelzgefäßes, löst 1 At. metallisches Eisen auf und bildet damit eine leicht schmelzbare Verbindung, die sich in der ganzen schmelzenden Masse vertheilt. Es ist wohl bekannt, dass die eisernen Schmelzgefäße außerordentlich leiden, in 10 bis 12 Operationen werden ihre zolldicken Wände durchlöchert; diese Durchlöcherung rührt, wie eben erwähnt, von der Einwirkung des gebildeten Schwefelkaliums her; hat man metallisches Eisen der Masse zugesetzt, so verwandelt sich dieses ebenfalls in Schwefeleisen.

Es ist nun klar, dass, wenn die geschmolzene Masse Schwefeleisen in hinreichender Menge enthält, um alles Cyankalium in Blutlaugensalz zu verwandeln, so wird, beim Uebergießen mit Wasser und Erwärmen, das Schwefeleisen sich lösen, das Cyankalium wird in Blutlaugensalz übergeben, was man durch Abdampfen und Krystallisation, ohne den geringsten Verlust zu erleiden, erhält. Dieses Salz wird durch Aetzkali und kohlensaures Kali in der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Schwefelkalium; letzteres bleibt vollständig in der Mutterlauge.

Dieser Hauptbedingung nun, alles Cyankalium aus der Schmelze als Blutlaugensalz zu erhalten, wird in der Fabrikation nie Genüge ge-

leistet, man erhält 8 — 10, im Maximo 15 Proc. an Blutlaugensalz, während man 30 bis 35 Proc. erhalten müsste.

Fragen wir nun, was mit dem Cyankalium in der Blutlauge geschieht, wenn wir ihm diejenige Quantität Eisen nicht geben, die es bedarf, um in Blutlaugensalz überzugehen, so ist es klar, dass es sich beim Verdampfen der Lauge durch die Einwirkung des freien Kalis zerlegen muss. Man weiß, dass Cyankalium, mit Aetzkali erwärmt, sich gerade so zerlegt, wie die Blausäure, wenn sie mit einer starken Säure im Uebermaße erwärmt wird; indem die Bestandtheile des Wassers hinzutreten, spaltet sich das Cyan, sein Stickstoff bildet Ammoniak, sein Kohlenstoff Ameisensäure.



Das nicht in Blutlaugensalz verwandelte Cyankalium in der Blutlauge, wird durch das frei vorhandene Kali zerlegt werden in Ammoniak, was sich durch seinen Geruch zu erkennen giebt, und in ameisen-saures Kali, was in die Mutterlauge übergeht. Wir können nun dieses frei vorhandene Cyankalium auf mannigfaltige Weise in Blutlaugensalz überführen, das heißt, seine Umsetzung verhindern, wenn wir vor dem Verdampfen das fehlende Eisen zusetzen.

Wir können dies bewirken, wenn wir sie mit metallischem Eisen oder mit Schwefeleisen erhitzen, wir werden in diesem Falle in der Mutterlauge Aetzkali oder Schwefelkalium haben, die ohne zersetzenden Einfluss auf das Blutlaugensalz sind. Am besten ist es immer, die Blutlauge zum Sieden zu erhitzen und eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zuzusetzen, bis ein bemerkbarer schwarzer Niederschlag entsteht, der beim Sieden nicht mehr verschwindet; es entsteht in diesem Falle, auf Kosten des vorhandenen Schwefelkaliums, Schwefeleisen, was sich in dem Cyankalium löst, die Mutterlauge enthält, nachdem alles Blutlaugensalz auskrystallirt ist, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium.

Auf die so eben erwähnte Art lässt sich also alles vorhandene Cyankalium ohne den geringsten Verlust als Blutlaugensalz gewinnen, allein in der Schmelzung selbst erleidet man, bei Mangel an Eisen, einen beträchtlichen Verlust an Cyankalium, dem durch alle diese Verfahrensweisen nicht vorgebeugt wird. Dieser Verlust wird durch die Bildung von Schwefelcyankalium herbeigeführt.

Durch die Einwirkung von Kohle auf schwefelsaures Kali in der Rothglühhitze entsteht, wie oben erwähnt, Doppelt-Schwefelkalium, und diese Verbindung kann mit Cyankalium nicht zusammengeschmolzen werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; dieses Doppelt-Schwefelkalium giebt Schwefel an das Cyankalium ab, was in Schwefelcyankalium hierdurch abgeführt wird. Wenn aber die Mischung hinreichend Eisen enthält, um den Schwefel gänzlich in Beschlag zu nehmen, der sich mit dem Cyankalium zu Schwefelcyankalium vereinigen würde, so wird seine Bildung verhindert. Das Schwefelcyankalium selbst verwandelt sich durch Eisen in hohen Temperaturen in Schwefeleisen und in Cyankalium, und in dem gesteigerten Zusatz von Eisen zu der schmelzenden Masse hat man nicht nur ein ganz einfaches Mittel, um die Bildung von Schwefelcyankalium zu verhüten, sondern man erfüllt damit noch überdies die Hauptbedingung zur Entstehung des Blutlaugensalzes, indem, beim Uebergießen und Behandeln der Schmelze mit Wasser, Schwefeleisen in mehr als hinreichender Menge sich darbietet. Je nach dem Gehalt der Potasche an schwefelsaurem Kali, hat man 12 bis 20 Procent



metallisches Eisen der Schmelze zuzusetzen, um die Bildung des Schwefelcyankaliums zu verhüten. Lässt sich die Gegenwart von diesem Salze in der Mutterlauge nachweisen, so muss der Zusatz von Eisen vermehrt werden.

In dem Vorhergehenden hat man alle Bedingungen zur vortheilhaftesten Fabrikation des Blutlaugensalzes, nur eine davon soll noch erwähnt werden, obwohl sie nur in seltenen Fällen erfüllt werden kann. Dies ist nämlich der gänzliche Abschluss der Luft beim Schmelzen.

Cyankalium kann nämlich an der Luft nicht im Flusse erhalten werden, ohne augenblicklich Sauerstoff anzuziehen und in cyansaures Kali überzugehen; diese Sauerstoffabsorption wird beschleunigt, wenn seine Oberfläche in einem Gemenge mit fremden Substanzen sich vergrößert findet. In England geschieht die Schmelzung in verschlossenen, in Deutschland und Frankreich in offenen Gefäßen, an manchen Orten in Flammöfen, in den letzteren wird, wie sich von selbst versteht, die größte Menge cyansaures Kali gebildet.

Es entsteht ferner cyansaures Kali durch Einwirkung des gebildeten Cyankaliums auf das frei vorhandene schwefelsaure Kali in der Pottasche. Die Schwefelsäure wird theilweise reducirt und eine gewisse Menge Schwefelkalium gebildet.

Das cyansaure Kali zersetzt sich beim Erwärmen seiner Auflösung in kohlen-saures Kali und entweichendes Ammoniak. Das beim Verdampfen frei werdende Ammoniak rührt demnach von zwei Ursachen her, entweder von der Zersetzung des Cyankaliums in ameisensaures Kali und Ammoniak, oder von der Zersetzung des cyansauren Kalis in Kohlensäure und Ammoniak; die Zersetzung des ersteren ist durch Hinzufügung von Eisen, die des andern durch Abhaltung von Luft zu vermeiden.

Das rationellste und vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung des Blutlaugensalzes würde in der Anwendung einer reinen, von allem schwefelsauren Kali freien, Potasche liegen, die man sich leicht durch Auskrystallisiren aus der gewöhnlichen Potasche verschaffen kann. Nach der Schmelzung würde man die Masse in kaltem Wasser lösen, und mit Schwefel-eisen digeriren, so lange sich davon noch auflöst. Nachdem aus der Blutlauge das Blutlaugensalz auskrystallisirt ist, wäre die Mutterlauge abzdampfen und durch Glühen mit Kohle und Kalk, ähnlich wie bei der Sodafabrikation, das darin enthaltene Schwefelkalium in kohlen-saures Kali überzuführen.

J. L.

Blutroth s. Blut der warmblütigen Thiere.

Blutserum s. Blut der warmblütigen Thiere.

Blutstein s. Rotheisenstein.

Blutwasser s. Blut der warmblütigen Thiere.

Bohnerz (Linsenerz. — *Fer-oxyd globuliforme.* — *Pisiform Clay Iron-Stone; Pea Iron Ore*). Ein Mineral, welches in kleinen, mehr oder weniger kugelförmigen, der Gestalt der Bohnen ähnlichen Körnern vorkommt, die eine gelblich-, röthlich- bis dunkelbraune Farbe haben und als ein Kieselsäure und Alaunerde enthaltendes Eisenoxydhydrat ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zu betrachten ist. Eine von Klaproth untersuchte Varietät enthielt 53 Eisenoxyd, 1 Manganoxyd, 23 Kieselsäure, 6,5 Alaunerde und 14,5 Wasser, während Vauquelin eine andere aus 48 Eisenoxyd, 15 Kieselsäure, 31 Alaunerde und 6 Wasser zusammen-

gesetzt fand. — Das Bohnerz findet sich in, zuweilen sehr mächtigen, Lagern im jüngeren Flötzgebirge, namentlich in der Jura- und Liasformation, und wird zum Eisenausschmelzen benutzt. Manche Bohnerze enthalten ein basisches arsensaures Eisenoxyd in geringer Menge, und müssen deshalb vor dem Verschmelzen scharf geröstet werden. R.

**Bol** (Bolus; Lemnische Erde. — *Bole*). Ein derbes, den Thonarten angehöriges Mineral von erdig-muscheligem Bruche und von braunrother, seltener isabellgelber und ölgrüner Farbe. Im Wasser zerfällt es unter Knistern nach und nach zu einem feinen, ziemlich bildsamen Teige. Seiner Zusammensetzung nach ist es entweder ein bloßes Hydrosilikat von Thonerde, z. B. Bol von Stolpen,  $= (At_2 N_3 + 2 SiO_2) + 6 H_2O$ , oder, wie im Bol vom Säsebühl, diese Verbindung gemengt mit etwas  $2 Fe_2 O_3 + 3 H_2O$ . Andere Abänderungen scheinen  $(2 Al_2 O_3 + Fe_2 O_3) + 3 Si O_2 + 9 H_2 O$  zu seyn (Bol von Ettinghausen, Cap Pradelles). Es scheint ein Verwitterungsproduct basaltischer Gesteine zu seyn, indem es sich vorzugsweise im basaltischen Gebirge findet, seltener lagerweise im Flötzgebirge. — Früher wurde der Bol zu kleinen Kuchen geformt, denen ein Siegel aufgedrückt wurde, in welcher Form es dann, als sogenannte Siegelerde (*terra sigillata*), dem Arzneischatz zugeführt wurde. Ein Bol von kastanienbrauner Farbe von Sienna in Italien kommt, als Farbematerial, unter dem Namen *Terra de Sienna* im Handel vor. Außerdem benutzt man den Bol noch zur Fertigung von Pfeifenköpfen, zum Grundiren beim Vergolden von Holzwaren, als unschädliches Farbematerial der Conditorwaren u. s. w. R.

**Bologneserspath** (Bologneserstein. — *Baryte sulfatée radiée*. — *Bolognian Stone*) nennen die Mineralogen eine strahlig-blättrige Varietät des Schwerspaths (schwefelsauren Baryts), die sich in einem Thonlager des Monte Paterno bei Bologna findet. R.

**Bolus s. Bol.**

**Bor, Boron, Boracium, Bora, Bore**. — Radical der Boraxsäure, aus welcher es mittelst Kalium von Gay-Lussac und Thénard zuerst (1808) und fast gleichzeitig auch von Davy auf galvanischem Wege abgeschieden wurde.

Atomgewicht = 136,204. Symb. B.

Das Bor findet sich in der Natur nur mit Sauerstoff verbunden, als Boraxsäure, welche entweder im freien oder an Basen gebundenen Zustände vorkommt (s. Boraxsäure).

Gay-Lussac und Thénard erhitzen, zur Darstellung des Bors, geschmolzene und zu Pulver zerriebene Boraxsäure, mit dem gleichen Gewicht von zerschnittenem Kalium gemengt, in einer Röhre zum Glühen; die erhaltene graubraune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. Dieses Verfahren liefert, im Verhältnisse zu dem Aufwande von Kalium, nur wenig Bor; die Boraxsäure kann ferner nicht leicht ganz wasserfrei mit dem Kalium gemengt werden, weshalb meistens eine heftige Feuererscheinung und Umerschleudern des Products eintritt. Vortheilhafter gewinnt man, nach Berzelius Angabe, das Bor durch Zerlegen des Fluorborkaliums mittelst Kalium. Fluorwasserstoffsäure wird im flüssigen Zustande mit Boraxsäure in der Kälte gesättigt und von der erhaltenen Flüssigkeit einer Auflösung von Fluorkalium so lange tropfenweise zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das niedergefal-

lene, schwerlösliche Fluorborkalium wird, nach dem Auswaschen, in einer der Rothglühhitze nahen Temperatur getrocknet und gepulvert. Man bringt es alsdann mit seinem gleichen Gewicht Kalium in eine, an einem Ende verschlossene eiserne Röhre, erhitzt diese zuerst nur bis zum Schmelzen des Kaliums, rührt mit einem Stahldrahte die Masse gut durcheinander, und steigert die Temperatur bis zum Glühen, wo ohne alle Verpuffung die Zersetzung vor sich geht. Die Röhre enthält Fluorkalium und Bor, das durch Auskochen mit salmiakhaltigem Wasser von dem Fluorkalium befreit wird. Der Salmiak wird zuletzt durch Waschen mit Alkohol entfernt. Hat man zu wenig Kalium genommen, so bleibt ein Theil Fluorborkalium unzersetzt, was, seiner Schwerlöslichkeit wegen, nur schwierig mit Wasser auszuwaschen ist.

Das auf diese Art gewonnene Bor bildet ein dunkelgrünlich braunes, undurchsichtiges, geruch- und geschmackloses, an den Fingern stark abfärbendes Pulver. Im nicht geglühten Zustande ist es in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe löslich, nicht aber in salzhaltigem, woher es kommt, dass beim Auswaschen des nach einer der obigen Methoden dargestellten Bors das Wasser, nach Entfernung des boraxsauren Kalis oder des Fluorkaliums, mit dunkelgelber Farbe durchs Filter läuft. Aus dieser Auflösung wird das Bor durch Säuren und Salze gefällt; verdampft man sie, so bleibt ein durchscheinender gelblich grüner Ueberzug, der bei stärkerem Erhitzen bei Luftabschluss seine Auflöslichkeit in Wasser verliert. — Das Bor ist Nichtleiter der Elektrizität.

An der Luft oder im Sauerstoffgas erleidet das Bor bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; erhitzt man es aber auf ohngefähr 300°, so verbrennt es unter Funkensprühen an der Luft mit röhlichem, im Sauerstoffgas mit glänzendem Lichte; in letzterem Falle bemerkt man auch eine schwache grünliche Flamme. Es entsteht hierbei immer Boraxsäure, die einzige Oxydationsstufe des Bors, welche, indem sie schmilzt, einen Theil des Bors so umhüllt, dass er vor dem weitem Verbrennen geschützt ist.

Im luftleeren Raume oder in Gasarten, welche damit keine Verbindung eingehen oder nicht davon zersetzt werden, lässt sich das Bor bis zum Weißglühen erhitzen, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, als dass es zusammensintert, dunkler und so dicht wird, dass es alsdann in concentrirter Schwefelsäure zu Boden sinkt.

Mit Salpeter bis zum Glühen erhitzt, verpufft das Bor sehr heftig, beim Schmelzen mit feuerbeständigen kohlen-sauren Alkalien oxydirt es sich auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure, unter Abscheidung von Kohle. Schmilzt man es mit Kalihydrat zusammen, so entwickelt sich, unter Aufbrausen, Wasserstoffgas; der Rückstand ist boraxsaures Kali (Berzelius). Das Bor wird ferner durch den Sauerstoff mehrerer schweren Metalloxyde oxydirt, wenn es mit diesen erhitzt wird; ist das Metalloxyd im Ueberschuss vorhanden, so verbindet sich die gebildete Boraxsäure damit.

Das Bor lässt sich mit Wasser, mehren Säuren und wässrigen Alkalien im Sieden erhalten, ohne dass diese eine Zersetzung erleiden; Salpetersäure, Königswasser und concentrirte Schwefelsäure oxydiren es jedoch leicht zu Boraxsäure.

Das Bor geht, außer mit dem Sauerstoff, noch Verbindungen ein mit dem Chlor, Fluor und Schwefel; Verbindungen mit Kohlenstoff, Phosphor, Jod und Brom sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Nach Davy enthält das Wasserstoffgas, das sich beim Ubergießen von mit überschüssigem Kalium reducirtem Bor mit Wasser entwickelt, eine Spur Bor, und L. Gmelin beobachtete, dass aus Boroneisen (durch Weißglühen von Eisenfeile mit  $\frac{1}{10}$  verglaster Boraxsäure erhalten) mittelst Salzsäure ein Gas entwickelt wird, welches, über Wasser mit Chlor gemengt, einen weißen Nebel bildet und an der Luft mit gelber Flamme verbrennt. Die Existenz eines Boronwasserstoffs ist indessen nicht erwiesen. J. L.

**Boracit** (oktaëdrischer Boracit). Ein zum regulären System gehörendes Mineral, welches sich am häufigsten als Rhombendodekaëder findet, mit Flächen des Würfels und Tetraëders, sodann als Oktaëder mit den Flächen des Würfels und Dodekaëders, endlich als Würfel, mit den Flächen des Oktaëders und des Dodekaëders. Er ist weiß, ins Graue, Gelbe, Braune und Grüne geneigt, durchsichtig — durchscheinend und hat starken Glasglanz. Er ist spröde und hat einen uneben muschlichen Bruch und einen weissen Strich. Auf Kohle erhitzt schmilzt der Boracit und krystallisirt beim Abkühlen in Nadeln, aus welchen die Oberfläche der Kugel zusammengesetzt ist. Er giebt mit Borax und mit Phosphorsalz ein klares Glas, wovon das letztere unklar geflattert werden kann; liefert mit der geeigneten Menge Soda ein klares Glas, welches beim Abkühlen in großen Facetten krystallisirt. Mit dem Flusse von 1 Theil Flusspath und  $4\frac{1}{2}$  Theil saurem, schwefelsaurem Kali geschmolzen, färbt er die Flamme schön grün. Nach der Analyse von Arfvedson enthält der Boracit 30,3 Talkerde und 89,7 Boraxsäure, was die Formel  $4\text{B}_2\text{O}_3, 3\text{MgO}$  giebt. Er findet sich nur in Krystallen, eingewachsen im Gypse des Kalkberges und des Schildsteines bei Lüneburg und des Segebergs im Holsteinischen. An der Luft verwittert er und zerfällt mit der Zeit gänzlich. S.

**Borax** s. boraxsaures Natron, saures.

**Boraxglas** s. ebendasselbst.

**Borax, roher**, s. Tinkal.

**Boraxsäure** (Borsäure; Boronsäure; Sedativsalz; *Acidum boracicum* s. *boracicum*; *Sal sedativum Hombergi*; *Sal narcoticum oitrioli*).

Formel:  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Zusammensetzung:

1 At. Boron . . . . .	135,98	. . . . .	31,22
3 At. Sauerstoff . . . . .	300,00	. . . . .	68,78

1 At. Boraxsäure =	435,98	100,00
--------------------	--------	--------

der krystallisirten Säure:

1 At. Boraxsäure . . . . .	435,98	. . . . .	56,38
3 At. Wasser . . . . .	337,44	. . . . .	43,62

1 At. krystallisirte Boraxsäure =	773,42	100,00
-----------------------------------	--------	--------

Die Boraxsäure ist 1702 von Homberg entdeckt worden.

Die Boraxsäure entsteht aus dem Boron, wenn dasselbe an der Luft oder im Sauerstoffgase verbrannt, oder durch Salpetersäure, Königswasser, oder durch Erhitzung mit Metalloxyden, kohlensaurem Alkali, Kalihydrat oxydirt wird. Gebildet findet sie sich frei, entweder als Sasso-  
lin in der Umgebung einiger heißen Quellen Italiens auswitternd, oder

in dem Wasser der von jenen gebildeten kleinen Sümpfe aufgelöst, oder aus den Dämpfen derselben sich niederschlagend, und kommt dorthier als rohe Boraxsäure in den Handel. Sie kommt außerdem an Natron gebunden im Tincal (roher Borax), an Magnesia gebunden im Boracit, ferner im Datolith, Schörl u. m. a., sowie in sehr kleiner Menge in den Turmalinen und in dem Axinit vor.

**Gewinnung.** Nach dem Verfahren des Entdeckers erhitzte man ein Gemeng von Borax mit calcinirtem Eisenvitriol in einem verschlossenen Gefäße. In Folge der doppelten Zersetzung rissen die aus dem Borax freigewordenen Wasserdämpfe Borsäure mit empor, die sich an den kälteren Theilen des Apparats in perlmutterglänzenden Krystallen anlegte. Bald nachher zeigte der jüngere Lémery die Zersetzbarkeit des Boraxes und die Abscheidung seiner Säure durch die stärkeren Säuren. Nach dieser noch jetzt üblichen Methode wird ein Theil borsaures Natron in vier Theilen kochenden Wassers gelöst und der filtrirten Lösung so viel concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, dass ihr Gewicht ein Drittheil des angewendeten Salzes ausmacht. Man kann auch anstatt der Schwefelsäure so lange Salzsäure hinzufügen, bis Lackmuspapier in der Flüssigkeit stark geröthet wird. In beiden Fällen findet man nach dem Erkalten die Boraxsäure zum größten Theile herauskrystallisirt und erhält davon noch etwas, beim gelinden Abdampfen der Lauge, oder durch Verdampfen derselben zur Trockne und Ausziehung der Boraxsäure durch Alkohol. Die sämtliche erhaltene Säure wird mit kaltem Wasser abgespült, nochmals aus der geringsten Menge kochenden Wassers krystallisirt, hierauf abgewaschen und getrocknet. Die geringe Menge der ihr selbst dann noch anhängenden, wahrscheinlich chemisch gebundenen Schwefelsäure kann nur durch starkes Glühen der Säure im Platintiegel und nachheriges Umkrystallisiren, oder durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol vollkommen entfernt werden.

Die bisher entwickelte Methode ist, seit man gelernt hat, die in der Natur in Menge vorkommende Borsäure auf eine wohlfeile Weise dem Handel zugänglich zu machen, so sehr in den Hintergrund getreten, dass man jetzt umgekehrt, wie z. B. in Marseille, den Borax durch Sättigung mit kohlensaurem Natron verfertigt. Schon im Jahre 1776 wurde die Gegenwart der Borsäure in dem Dampf der heißen Quellen des Herzogthums Toscana von Höfer und Mascagni dargethan. Es muss theils der Indolenz der Bewohner jener Gegend, welche diese, für die dortige Industrie so wichtige Entdeckung lange unbeachtet ließen, theils dem Mangel an Speculationsgeist der ersten Unternehmer, die sich aus Unklugheit den Markt selbst mit ihrem Product bis zu ihrem Ruin überfüllten, zugeschrieben werden, dass diese reiche Erwerbsquelle erst im Anfange dieses Jahrhunderts durch Ciachit's und nach dessen Tode 1817 durch Larderello's (des Eigenthümers jener Quellen) Verbesserungen in ihrem eigentlichen Umfange eröffnet wurde. In gleichem Schritt stieg die Ausbeute. Noch im Jahre 1818 stand derselbe District am Berge Cerboli, der jetzt mehrere 100000 Fr. einbringt, jedem gegen eine jährliche Rente von 160 Fr. zu Gebote.

Schon aus der Entfernung verkündigen die aufsteigenden Dampfsäulen die vulkanische Nähe jener Lagunen, welche in einem Umfange von etwa 12 Stunden zerstreut liegen. Der aus Kreide und Sand bestehende Boden ist abhängig, geneigt und hie und da von kleinen Wasserbecken durchbrochen, durch welche hindurch sich aus den unterirdischen Canä-

len Ströme von Dampf und Gasen gewaltsam Bahn brechen, als weißer Nebel hoch aufsteigen und die Luft mit Schwefelwasserstoffgeruch verpesten. Die geräuschvolle Thätigkeit der Naturkräfte, das Aufsteigen des Qualms, das Sprudeln des siedenden Wassers unter Erzittern des Bodens, im Contrast mit der Oede des Gebirges, erfüllen den Beschauer mit unheimlichem Erstaunen. — Dicht am Fuße des Abhangs sind die Gebäude zum Betrieb errichtet; man zählt nunmehr neun in geringer Entfernung von einander liegende Fabriken, nämlich Larderello, Monte Cerboli, San-Frederigo, Castel-Nuovo, Sasso, Monte Rotundo, Lustignano, Serrazano und Lago, welche sich im Allgemeinen gleicher Methode und Einrichtung bedienen. Der aus den Erdöffnungen hervordringende Dampfstrom besteht, nach Payen, aus einem Gasgemenge, welches derselbe aus:

Kohlensäure . . . . .	57,30
Stickstoff . . . . .	34,81
Sauerstoff . . . . .	6,57
Schwefelwasserstoff . . . . .	1,32

in 100 Th. zusammengesetzt fand, mit Wasserdampf und aus festen, durch mechanische Gewalt mit fortgeführten Theilen, in welchen er Thon, Gyps, Eisentheile und geringe Mengen Borsäure unterschied. Außerdem enthält der verdichtete Dampf Ammoniak und Salzsäure. Unterwegs und beim Entweichen setzt der Strom in allen Ritzen und feinen Oeffnungen Schwefel ab. Dumas hat diese Erscheinungen in ihrer Gesamtheit durch die Annahme von in beträchtlicher Tiefe sich befindenden Schichten oder Massen Schwefelbor zu erklären versucht, mit welchen auf irgend einem Weg Seewasser in Berührung kommt. Nach dieser Voraussetzung würde unter starker Erhitzung Schwefelwasserstoff und Borsäure, sowie durch Zersetzung der Chlorverbindungen und organischen Materien Salzsäure und Ammoniak entstehen. Beim Durchstreichen des Dampfstroms durch kalkhaltige Ablagerungen würde ferner ein Theil der mitgeführten Borsäure Kohlensäure entwickeln und der Rest damit durch die Lagunen ausströmen. Die Temperatur des Dampfs variirt von 97 auf 100° C., oder enthält mit anderen Worten eine Wärmemenge, welche hinreicht, um, wenn er zu Wasser von 100° condensirt wird, 5,5 mal soviel Wasser von 0° — 100° zu erwärmen. Larderello gebührt das Verdienst, die kostbare Heizung der verschiedenen Pfannen mit Holz, welche früher ein Haupthinderniß des Emporkommens war, durch Anwendung dieses Dampfs umgangen zu haben. — Die Einrichtung der Fabriken ist folgende.

Man umgiebt zuvörderst die Lagunen, oder vielmehr die Dampfschlote dergestalt mit einem ringförmigen, ins Grobe ausgeführten Mauerwerk, dass dadurch ein Bassin gebildet wird, in dessen Mittelpunkt ein oder mehrere Dampfströme ausmünden. Die Operation durchläuft allmählig ein System solcher Becken, welche terrassenförmig über einander liegen und durch Zwischencanäle communiciren müssen; das obere wird aus einem benachbarten Bach oder Quell mit Wasser gespeist und sein Inhalt 24 Stunden dem Dampfstrom preisgegeben. Während dieser Zeit wird das Wasser sieden und durch den verdichteten Dampf bereits borsäurehaltig. Man öffnet nun die Communicationsröhre nach dem zweiten Bassin; die Flüssigkeit des ersten läuft dahin ab, um neue Borsäure aufzunehmen, und wird in jenem durch frisches Wasser ersetzt. In dieser Art durchläuft die Flüssigkeit allmählig alle Behälter vom oberen bis

zum untersten, immer Borsäure aufnehmend, indem jeder leergewordene durch den Inhalt des nächst höhergelegenen sogleich wieder erfüllt wird. Diese successive Sättigung des Wassers ist zuerst von Ciachi eingeführt und dadurch ein ununterbrochener Gang der nächstfolgenden Operation, des Abdampfens, möglich gemacht worden.

Die Auflösung, nachdem sie ihren Weg durch 4 oder 5 Bassins zurückgelegt hat, gelangt von da in ein Reservoir von 24 Fufs ins Geviert und 4 Fufs Tiefe, um sich durch Ruhe vom Schlamm zu klären.

Erscheint die Flüssigkeit hell, so wird sie in die Abdampfpfannen gezapft. Es sind dieselben von Blei, 11,6 Fufs im Geviert bei 1,4 Fufs Tiefe und in der Art in einem gewissen Abstand über der Soole eines concaven Mauerwerks in einem Holzgerüste gleichsam aufgehängt, dass ein hinreichender Zwischenraum bleibt, um einen natürlichen Dampfstrom zur Heizung des Pfannensystems durchzuleiten. Dieses besteht aus 14 zu je 7 in zwei Reihen terrassenförmig neben einander liegender Pfannen. Die Auflösung wird mit 1° bis 1,5° Beaumé anfangs nur von den oberen 8 Pfannen aufgenommen, woraus sie, nach 24 Stunden auf die Hälfte eingengt, in die 4 folgenden gezapft und unverzüglich durch frische Lösung in den ersten ersetzt wird. Nach 24 Stunden, wiederum auf das halbe Volumen verdampft, dunstet sie endlich in den 2 übrigen Pfannen ab. Im letzteren setzt man früher erhaltene Mutterlauge zu; das Gemisch hat nunmehr bei 78° bis 85° C.; 10° bis 11° B. und ist zum Krystallisiren fertig. Es geschieht dies in hölzernen mit Blei gefütterten Kufen. Nach beendigtem Anschiefsen zapft man die Mutterlauge in die letzten Pfannen zum Abdampfen, fasst die Krystalle in Körbe, worin sie abtropfen, um endlich in Trockenhäusern, durch natürlichen Dampf getrocknet und zur Versendung fertig zu werden. Der Boden solcher Räume ist ein doppelter, und der Zwischenraum, der dadurch frei bleibt, zur Aufnahme von Dampf zum Heizen bestimmt; auf dem obern werden die feuchten Krystalle in Schichten von 1,5 Zoll ausgebreitet. Man erhält täglich auf diese Weise aus den 14 Pfannen als Product einer 72stündigen Evaporation 180 Pfd. käufliche Säure, deren von anhängender Mutterlauge herrührende Unreinheit, wie man beobachtet hat, immer zunimmt. Früher betrug die fremden Bestandtheile 8 bis 10, neuerdings aber 18 bis 25 Proc. Während des Abdampfens setzen sich nicht unbeträchtliche Quantitäten Gyps ab, von welchen man die Pfannen durch Auskrucken befreit.

Nach Wittstein enthält die käufliche Borsäure in 100 Theilen:

Schwefelsaures Manganoxydul . . . . .	Spur
Schwefelsaures Eisenoxyd . . . . .	0,365
Schwefelsaure Thonerde . . . . .	0,320
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	1,018
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	2,632
Schwefelsaures Ammoniak . . . . .	8,508
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,917
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,369
Chlorammonium . . . . .	0,298
Kieselsäure . . . . .	1,200
Schwefelsäure (an Borsäure gebunden) . . . . .	1,322
Krystallisirte Borsäure . . . . .	76,494
Wasser . . . . .	6,557

100,000

Alle 9 Anstalten zusammengenommen produciren eine, täglich nach der Witterung wechselnde, im Durchschnitt aber im Jahr 15000 Ctr. betragende Quantität Borsäure, welcher eine Wassermenge von 1 Million 600000 Ctr. entspricht, die daselbst mittelst der mit den Dämpfen dem Boden entsteigenden Wärme factisch verdampft wird. — Wenn nach der gewöhnlichen Annahme 2,7 Pfd. Wasser 1 Pfd. Holz zur Verdampfung erfordern, so entspricht diese Quantität Wasser einem jährlichen Aufwand von beiläufig 340000 Ctr. = 12000 Klaftern (zu  $2\frac{1}{2}$  Fufs langen Scheiten) Holz, oder mit anderen Worten, die Wärmequantität der benutzten Dämpfe kommt derjenigen gleich, welche man ohne diesen Vortheil mittelst 12000 Klaftern hätte erzeugen müssen.

**Eigenschaften:** Die Boraxsäure krystallisirt aus Wasser in weissen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden, etwas zähen, fettig anzufühlenden sechsseitigen Blättchen. Sie ist geruchlos, von kaum säuerlichem, mehr bitterlich kühlendem Geschmack, und röthet schwach das Lackmuspapier. Sie enthält 43,6 Procente, oder 3 At. Wasser, wovon die Hälfte, nämlich das Krystallwasser bei  $100^{\circ}$  ausgetrieben wird. Es hinterbleibt alsdann das Hydrat der Säure, welches auf 2 At. Boraxsäure 3 At. Wasser (28 pCt.) enthält, die sie erst in der Glühhitze verliert, indem dabei ein Theil der Boraxsäure mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Beim starken Glühen fließt die Säure zu einer farblosen, durchsichtigen, nach dem Erkalten harten und spröde glasartigen Masse, welche vollkommen feuerbeständig ist. Bei dem Erstarren bekommt die geschmolzene Säure viele Sprünge, deren jedesmalige Entstehung, nach Dumas, im Dunkeln beobachtet, von einem schwachen, momentanen Lichtschein begleitet ist.

Das specif. Gewicht der geschmolzenen Säure ist 1,83, das der krystallisirten 1,480. Die letztere löst sich, nach Brandes und Firnhaber, bei  $18^{\circ}$  in 25,66 Wasser, bei  $25^{\circ}$  in 14,88, bei  $38^{\circ}$  in 12,66, bei  $50^{\circ}$  in 10,66, bei  $62^{\circ}$  in 6,12, bei  $75^{\circ}$  in 4,73, bei  $87^{\circ}$  in 3,55 und bei  $100^{\circ}$  in 2,97 Theilen. Beim Erhitzen jeder wässerigen Auflösung, die freie Boraxsäure enthält, verdampft mit dem Wasser stets ein Theil der Säure. In Alkohol ist die Boraxsäure ebenfalls ziemlich leicht löslich und diese Lösung (auch der reinsten Säure) ertheilt dem Kurkumapapier eine braune Farbe, welche jedoch von der durch Alkalien entstehenden verschieden ist. Die alkoholische Lösung der Boraxsäure brennt mit schöner, grüner Flamme. Beim Erhitzen der Auflösung verflüchtigt sich ebenfalls mit dem Alkohol ein Theil der Säure. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Boraxsäure leicht unverändert und wird davon durch Wasser zum Theil wieder abgeschieden. Die Boraxsäure wird für sich nur selten in der Medicin angewendet.

#### Boraxsäure, Bestimmung derselben.

Die qualitative Bestimmung der Boraxsäure geschieht am sichersten, indem man einen Theil des zu untersuchenden Salzes oder Minerals in gepulvertem Zustande mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, und hierauf mit Alkohol übergießt. Enthält die Probe Boraxsäure, so brennt der angezündete Alkohol mit grüner Flamme, die am deutlichsten beim Umrühren des Gemenges bemerkt werden kann. Diese Färbung ist nicht leicht mit der mehr blaugrünlichen zu verwechseln, welche der Chlorwasserstoffäther beim Verbrennen zeigt, und der mitunter entstehen kann, wenn Chlormetalle mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen



werden. Vor dem Löthrohr entdeckt man die Boraxsäure, indem die Probe mit einem Gemenge von 1 Th. Flussspath und  $4\frac{1}{2}$  zweifach schwefelsaurem Kali an dem Platindraht in die innere Flamme gebracht wird, worauf beim Schmelzen eine grüne Farbe um die Flamme entsteht, die aber sehr bald verschwindet und nicht wieder erscheint.

Die quantitative Bestimmung der Boraxsäure ist mit manchen Schwierigkeiten verbunden, weil keine saure Flüssigkeit, welche dieselbe enthält, erhitzt oder abgedampft werden kann, ohne Verlust an Boraxsäure, und weil sie auf keine Weise eine vollkommen unlösliche Verbindung bildet, als welche sie aus Flüssigkeiten niedergeschlagen und direct bestimmt werden könnte. Ist daher die Boraxsäure allein, oder nur mit Salpetersäure in einer Auflösung enthalten, so wird diese mit einer gewogenen Menge von reinem, frisch geglühtem Bleioxyd eingedampft und geglüht, worauf die Gewichtszunahme des Oxyds die Menge der Boraxsäure anzeigt. In ihren Verbindungen mit Basen oder anderen Substanzen wird die Menge der Boraxsäure am genauesten gefunden, indem man in einer gewogenen Quantität der Verbindung die Menge der Basen bestimmt und den Gehalt an Boraxsäure aus dem Verlust berechnet.

Die Trennung der Boraxsäure von den Metalloxyden geschieht durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelwasserstoffammoniak; von der Baryterde trennt man dieselbe durch Schwefelsäure. Aus den Verbindungen der Strontianerde, Kalkerde und des Bleioxydes mit der Boraxsäure wird dieselbe durch Schwefelsäure abgeschieden, und nachher durch Alkohol entfernt, worin die schwefelsauren Salze dieser Basen vollkommen unlöslich sind. Von den übrigen feuerbeständigen Basen trennt man die Boraxsäure, wenn sich deren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen lassen, auf die Weise, dass man das gewogene Salz oder Mineral in einem Platintiegel mit einer Mischung von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt und glüht, wobei Fluorborongas entweicht. Die im Rückstand an Schwefelsäure gebundenen Basen werden bestimmt und aus dem Verlust die Menge der Boraxsäure gefunden. In Ermangelung der reinen, in einer Platinretorte bereiteten Fluorwasserstoffsäure kann die vorstehende Zersetzung auch bewirkt werden, wenn die Borsäure-Verbindung mit Schwefelsäure und ganz reinem Flussspath geglüht wird. Der in dem Rückstand erhaltene schwefelsaure Kalk muss alsdann auf die gewöhnliche Weise bestimmt und abgezogen werden. Enthält die Verbindung selbst Kalk, so wird der zugesetzte Flussspath gewogen und sein Kalkgehalt von dem im Rückstand gefundenen Kalk abgezogen. Ganz nach vorstehender Art verfährt man, wenn das Mineral neben Borsäure auch Kieselsäure enthält und durch Säuren zersetzbar ist. Durch die Zersetzung einer Portion mittelst Flussssäure erhält man die Summe der Menge der Borsäure und der Kieselsäure, indem Fluorkieselgas mit Fluorborongas entweicht. Die Basen werden aus dem Rückstande bestimmt. In einer zweiten Portion wird die Kieselsäure allein bestimmt, indem das Mineral, in Salzsäure gelöst, eingedampft, geglüht und wieder mit Säure und Wasser aufgelöst wird, wobei die Kieselsäure unlöslich zurückbleibt. Man hat nun alle Thatsachen, um die Zersetzung des untersuchten Körpers festzustellen. Sehr schwierig ist die quantitative Bestimmung der Boraxsäure in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, namentlich, wenn die Menge der Borsäure nur sehr gering ist, wie in den Turmalinen, in dem Axinit u. a. m. In letzterm

Falle können nur annähernde Resultate erhalten werden, und Ch. G. Melin schlägt dazu folgende Methode vor: Man glüht das Steinpulver mit kohlenurem Natron, laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, und fällt durch Digestion mit einer Auflösung von kohlenurem Ammoniak die durch das Wasser aufgelösten kleinen Antheile von Thonerde und Kieselsäure. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit zur Trockniss, übergießt die trockene Masse mit Schwefelsäure und löst die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand und bestimmt das Gewicht desselben. (Siehe auch: *Poggend. Annal. B. IX. S. 175*)

Boraxsäure, Verhalten derselben gegen Metalloxyde vor dem Löthrohr.

Die Boraxsäure löst in der Glühhitze die meisten Metalloxyde theils zu gefärbten, theils zu ungefärbten, glasartigen Verbindungen auf, und ist deshalb eins der wichtigsten Reagentien auf trockenem Wege. Sie wird jedoch zu diesem Zwecke nicht für sich, sondern als Natronsalz angewendet. (Siehe: boraxsaures Natron und boraxsaure Metalloxyde.)

**Boraxsaure Salze (Borate).** Die Boraxsäure ist eine schwache Säure und vermag nicht die alkalische Reaction der Salzbasen aufzuheben, weshalb selbst die sauren Salze der Boraxsäure mit den reinen Alkalien eine schwache alkalische Reaction besitzen. Auf nassem Wege zerlegt sie die kohlenurenen Alkalien, während die meisten der übrigen Säuren die boraxsauren Salze zerlegen. Dagegen zerlegt die Boraxsäure wegen ihrer Feuerbeständigkeit fast alle Salze, selbst der Schwefelsäure und der Phosphorsäure, wenn sie damit geglüht wird. Kein boraxsaures Salz ist vollkommen unlöslich. Die Salze der schweren Metalloxyde und der Erden sind jedoch meistens sehr schwer löslich, und nur die der reinen Alkalien werden leicht von Wasser gelöst. In den concentrirten Auflösungen derselben entsteht durch salpetersaures Silberoxyd ein weißer Niederschlag von borsaurem Silberoxyd, der sich in vielem Wasser vollständig und ohne Zersetzung löst; ist dagegen die Lösung der borsuren Alkalien sehr verdünnt, so entsteht beim Zusatz von salpetersaurem Silber ein brauner in jeder Menge Wassers unlöslicher Niederschlag, der reines Silberoxyd ist und keine Borsäure enthält. In der Glühhitze sind die boraxsauren Salze, mit Ausnahme der des Ammoniaks, vollkommen beständig und werden durch Kohle und Phosphor nicht zersetzt. Wegen der alkalischen Reaction aller Borate war man lange Zeit ungewiss, welches der Salze der Boraxsäure als ein neutrales anzusehen sey. Als neutral werden jetzt diejenigen Salze betrachtet, in welchen der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure zu dem der Base wie 3 : 1 sich verhält. Es giebt boraxsaure Salze, in welchen das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Base wie 12, 6, 4, 3 und 2 zu 1 ist.

**Boraxsaures Ammoniak.** Die Boraxsäure bildet mit dem Ammoniak eine basische, eine neutrale und mehrere saure Verbindungen. Am besten charakterisirt ist das zweifach boraxsaure Ammoniak ( $2\text{BO}_3\text{Am} + 5\text{aq.} = 2\text{BO}_3 + \text{N}_2\text{H}_8\text{O} + 4\text{aq.}$ ), welches durch Auflösen von Boraxsäure in erwärmtem, überschüssigem Ammoniak, beim langsamen Abkühlen, in trüben, rhombischen Octaedern erhalten wird, die in ungefähr 12 Theilen kalten Wassers löslich sind, an der Luft verwitern und Ammoniak verlieren, indem sie sich in vierfach borax-

saures Ammoniak ( $4 \text{ BO}_3 \text{ Am} + 8 \text{ aq.} = 4 \text{ BO}_3 + \text{N}_2 \text{ H}_8 \text{ O} + 7 \text{ aq.}$ ) verwandeln. Dieses nimmt beim Krystallisiren 7 At. Wasser auf, bildet wasserhelle sechsseitige Säulen, löst sich in 8 Theilen kalten Wassers und ist luftbeständig. Beide Ammoniaksalze reagiren alkalisch, blähen sich beim Erhitzen stark auf und hinterlassen beim Glühen verglaste Boraxsäure.

Boraxsaurer Baryt, Strontian und Kalk werden durch Zersetzung der löslichen Salze dieser Basen mit boraxsaurem Natron erhalten. Weiße, schwerlösliche Verbindungen, die in der Hitze leicht zu einem durchsichtigen Glase schmelzen. Die Verbindungen der Ceroxyde, der Zirkon-, Ytter- und Thonerde mit Boraxsäure, bilden in der Hitze Gläser, die vor dem Löthrohr sich unklar flattern lassen.

Boraxsaurer Kali, neutrales ( $\text{BO}_3 \text{ KO}$ ) wird durch das Zusammenschmelzen von 1 At. Boraxsäure mit 1 At. kohlensaurem Kali erhalten. Es ist leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Auflösung in unregelmäßigen Krystallen; es zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in doppelt boraxsaurer Kali, und muss daher im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet werden.

Boraxsaure Magnesia. Eine Verbindung von  $4 \text{ BO}_3 + 3 \text{ MgO}$  bildet ein unlösliches Mineral, den Boracit (s. d.).

Neutrale boraxsaure Magnesia ( $\text{BO}_3 \text{ MgO}$ ) wird erhalten, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia in eine Auflösung von neutralem boraxsaurem Natron gießt. Der weiße Niederschlag ist löslich in überschüssiger schwefelsaurer Magnesia, und nach Wöhler kann er in glänzenden, feinen Krystallnadeln erhalten werden, die unlöslich sind und 8 At. Wasser enthalten. Saure boraxsaure Magnesia scheint das körnig krystallinische Salz zu seyn, welches erhalten wird, wenn man Magnesia alba mit Boraxsäure und Wasser digerirt und die Auflösung verdunstet.

Boraxsaure Magnesia - Kalkerde bildet ein seltenes Mineral, den Hydroboracit (s. d.)

Boraxsaure Metalloxyde. Diese schwerlöslichen, fast unlöslichen Verbindungen werden meist durch doppelte Zersetzung aus saurem boraxsaurem Natron mit den Lösungen der Metallsalze gebildet. Die Verbindung der Boraxsäure mit Manganoxydul ist weiß, die mit Eisenoxydul gelblich, beim Glühen braun werdend und schmelzend, die mit Cobaltoxyd blauschwarz, zu einem blauen Glase schmelzend, die mit Nickeloxyd ist blassgrün und schmilzt zu einem hyacinthfarbigen Glase. Boraxsaurer Zinkoxyd ist weiß und schmilzt zu einem gelben Glase. Kadmium- und Bleioxyd bilden mit Boraxsäure weiße Verbindungen, wovon die letztere zu einem farblosen Glase schmilzt. Das weiße Zinnoxydulsalz schmilzt schwierig zu einem undurchsichtigen Glase. Das boraxsaure Kupferoxyd ist bleichgrün, zu einem grünen, undurchsichtigen Glase schmelzend. Boraxsaurer Quecksilberoxydul schießt in kleinen Schuppen an, wenn salpetersaurer Quecksilberoxydul mit einer Boraxlösung eingedampft wird. Boraxsaurer Silberoxyd, neutrales ( $\text{BO}_3 \text{ AgO}$ ) ist ein schweres, krystallinisches Pulver.

Boraxsaurer Natron, saures. Syn. Borax, raffinirter Borax; *Natron boracicum*; *bi-Boras natricus cum aqua*; *Boras Sodae*; *Borax raffinata, veneta*; *Chrysocolla* des Plinius (?).

Formel:  $2 \text{ BO}_3 \text{ NaO} + 10 \text{ aq.}$

## Zusammensetzung:

2 At. Boraxsäure . . . . .	872,40 . . . . .	36,53
1 » Natron . . . . .	390,90 . . . . .	16,37
10 » Wasser . . . . .	1124,80 . . . . .	47,10
	2388,10 . . . . .	100,00.

Der Borax war schon den Alten bekannt, welche ihn zum Löthen des Goldes u. a. m. benutzten. Er findet sich natürlich, als Tinkal, Pounxa, roher Borax.

**Darstellung.** Der Borax, in dem Zustande, wie er im Handel gebräuchlich und in den Gewerben anwendbar ist, wird aus zwei verschiedenen Materialien, theils aus natürlich vorkommend, unreinem borsäuren Natron, durch bloße Reinigung, theils aus toscanischer Borsäure (s. d. Art.) durch Sättigung mit Soda technisch gewonnen.

Der rohe Borax wird seit den ältesten Zeiten durch den überseeischen Handel nach Europa gebracht und findet sich in Südamerika (in den Gruben von Viquinta), vorzugsweise aber in Asien (in China, Thibet, den beiden Indien und Ceylon), wo er unter dem Namen Tinkal aus dem Wasser gewisser Salzseen (z. B. dem großen See bei Tezhoolombo, See Necbul u. a. m.) durch Verdunsten ausgebetet wird. Es ist wahrscheinlich, dass das Product schon in jenen Gegenden einer sehr unvollkommenen Art von Reinigung unterworfen wird. Reisende wollen wenigstens wissen, dass dabei auf abenteuerliche Weise z. B. Urin von Knaben u. dergl. benutzt werde. Wie dem auch sey, so wie der Tinkal zu uns kommt, besteht er aus borsäurem Natron, und zu einem großen Theile seines Gewichtes aus Verunreinigung, bildet eine krystallinische, zusammenziehende, halb durchsichtige, aus dem Weißgrauen ins Gelblichgraue ziehende Masse. Die anhängenden fremden Stoffe sind theils erdige, wie Thonerde, Kalk und Magnesia (an Borsäure gebunden) und hauptsächlich eine eigenthümliche, aus einem besondern Fette und Natron bestehende seifenartige, schmierige Substanz, welche den Krystallen äußerlich anhaftet.

Die Kunst, den Tinkal zu gewerblichen Zwecken davon zu befreien, d. h. zu raffiniren, wurde ursprünglich in Venedig, als frühern Hauptseeplätze, erfunden und unter einem bedeutenden Aufschwunge geheim betrieben. Später erst gelang es den Holländern, diese Kunst in ihren Seeplätzen (Amsterdam) einzuführen, deren Grundsätze sie gleichfalls der Oeffentlichkeit vorenthielten, bis dieselben neuerdings durch die Fortschritte der Chemie jedermann zugänglich wurden. Lange Zeite indessen behauptete der Venetianische (Borax veneta) und Holländische Borax den ersten Rang auf den Märkten.

Das Raffiniren des Tinkals besteht darin, dass man die Seife mittelst Basen entfernt und das Salz krystallisirt. Zu dem Ende übergießt man denselben mit kaltem Wasser und setzt 0,25 bis 1 Proc. Aetzkalk hinzu, worauf man die Masse heftig umrührt, durcheinander arbeitet und dann 12 Stunden lang ruhen lässt. Nach Ablauf dieser Zeit rührt man aufs neue um, gießt das trübe Wasser anfangs in ein zweites Gefäß ab, aber daraus wieder in das erste zurück, wenn es sich geklärt hat, was in wenigen Minuten geschehen ist. Man fährt nun so lange fort, das Salz mit derselben Flüssigkeit (die inzwischen jedesmal durch Absetzenlassen geklärt wird) abzuwaschen, als diese noch getrübt erscheint. Die gewaschenen Krystalle werden nun von dem Rest der Sei-

fenverbindung dadurch gereinigt, dass man sie in dem 2,5fachen Gewichte Wasser löst und so lange mit Chlorcalcium versetzt, als noch eine Fällung entsteht. Die vom Niederschlag getrennte Lösung wird auf 20° B. eingedampft und krystallisirt, wie weiter unten beschrieben wird. Der Kalk wirkt dadurch, dass er sich mit dem Fette zu einer unlöslichen Seife (jener Trübung) verbindet und damit absetzt; zu gleicher Zeit tritt Natron und bei der letzten Fällung Chlornatrium auf.

Zweckmäsig ist es, nach einem andern Verfahren sich der Aetznatronlauge zu bedienen. Ein hölzerner, inwendig mit Blei gefütterter Filtrirbottich, dessen Boden ein mit starkem Linnen überspanntes Holzgitter bildet, dient zur Aufnahme des Tinkals, den man vorher pulvert und ungefähr bis zur Höhe von 10 — 12 Zollen darin aufschichtet. Nebenbei hat man eine Aetznatronlösung zu 5° B. bereitet, mit welcher man nach und nach zu mässigen Portionen die Salzmasse auswäscht. Gegen das Ende nimmt man stets geringere Quantitäten Lauge und fährt so lange fort, bis die anfangs dunkle Farbe der abgelaufenen Lauge verschwunden ist und dieselbe gerade so abfiltrirt, wie sie aufgegeben wurde. Während das Salz abtropft, erhitzt man in einem kupfernen Kessel Wasser zum Sieden und löst alsdann den Borax unter fortwährendem Aufwallen darin auf, bis die Flüssigkeit 20° Beaumé zeigt, worauf man 12 Proc. des Borax an kohlen-saurem Natron zusetzt. Sobald sich die gefällten Erden etc. abgesetzt haben, zapft man die Lauge in die Krystallisirgefäße.

Der indische Borax und seine Refination haben seit der Concurrenz mit der italienischen Borsäure ihre gewerbliche Bedeutung größtentheils verloren. In den französischen Häfen, wie z. B. Marseille, wo zahlreiche Sodafabriken und der Seehandel viel wohlfeilere Materialien liefern, geht man auf eine andere Weise zu Werke. Payen und Cartier führten die jetzt übliche Methode zuerst ein. Leider ist die jährliche Consumtion keineswegs auf dem Niveau der höchsten Leistung der Fabriken. Während eine einzige derselben im Stande ist, mit Leichtigkeit 1000 Ctr. zu liefern, beträgt der Gesamtverbrauch in ganz Frankreich nur die Hälfte.

Bei der Sättigung der Soda mit Borsäure (zu Borax) bedient man sich eines geräumigen kupfernen Kessels, dessen Inhalt wenigstens dem doppelten Volum der jedesmal in Arbeit befindlichen Salzlösung und Säure, zusammengenommen, gleichkommen muss. Darin werden nun in 250 Maafs zuvor erwärmten Wassers nach und nach 12 Ctr. gereinigte Soda aufgelöst und die Lösung zum Sieden gebracht, wobei man dieselbe bei mässigem Feuer gerade zu erhalten sucht. Zur Sättigung setzt man in Unterbrechungen, 20pfundweise, nach und nach 10 Ctr. Toscanischer Borsäure hinzu, indem man vor jeder neuen Portion die von der vorhergehenden entstandene Effervescenz und den voluminösen Schaum sich zertheilen lässt. Ist derselbe nach der letzten Portion Säure durch das Aufwallen vollkommen zerfallen, so sucht man die Lauge, zum Zwecke der Klärung, durch Schliessen der Schornsteinregister, Bedecken des Feuers mit Asche und des Kessels mit einem Deckel und wollenen Decken, durch etwa 30 Stunden hindurch nur eben auf derselben Temperatur zu erhalten. Die klare Flüssigkeit, welche nun neutral-borsaures Natron enthält, unterwirft man einer vorläufigen Krystallisation, indem man sie in flache, kleinere Krystallisirpfannen klar abzapft und dieselben, zum Behufe einer raschen Abkühlung, nur 10 — 12 Zoll hoch anfüllt. Je nach der Jahreszeit nach 2 bis 3 Tagen, ist der Anschluss

beendigt; die Mutterlauge wird für die folgenden Fälle, anstatt Wasser, zum Auflösen der Soda gebraucht, die Krystalle dagegen von den Wänden abgelöst und in siedendem Wasser, welchem man 10 Proc. Soda zugesetzt hat, wieder aufgelöst zur eigentlichen Krystallisation. Da man, vom venetianischen Borax her, nur großkrystallisiertes Salz im Handel zu sehen gewohnt ist, so operirt man, um solches zu erhalten, wenigstens mit 20 Ctr. Borax und sucht die Abkühlung der Lauge (von 20° B.) möglichst zu verzögern.

Die Krystallisirgefäße aus Holz, mit Blei gefüttert, sind in der Form einer abgestutzten Pyramide gefertigt, wovon die kleinere Grundfläche ein Rechteck von 7 Fufs Länge auf 1,5 Fufs Breite, die grössere ein Quadrat von 7 Fufs, die Seite und die Höhe endlich 7,5 Fufs beträgt. Sind dieselben mit siedender Lauge angefüllt, so schließt man die Deckel, umgibt jedes einzeln mit einer Umhüllung von Woldecken und disponirt sie an einem vor Erschütterungen möglichst gesicherten Orte. Nach etwa 18 Tagen ist die Temperatur der Fässer 30° C. und die Krystallisation als beendigt zu betrachten. Eine plötzliche Berührung der warmen Krystalle mit der kälteren Luft würde sie zersplittern und zur Verwendung untauglich machen. Deshalb zapft man die Mutterlauge bei gelüftetem Deckel mit einem Heber ab und lässt das Salz, nachdem man wieder bedeckt hat, allmählig die Temperatur der Umgebung annehmen, schlägt sie dann heraus, um sie an der Luft zu trocknen.

Da die toskanische Borsäure 76,5 Proc. reine Säure enthält, so sollte man der Rechnung nach 209 Pfd. krystallisirten Borax vom Centner erhalten; erfahrungsmässig steigt die Ausbente nie über 140 — 150 Pfd.

Durch Modification der Umstände kann man nach Willkür gewöhnlichen prismatischen Borax ( $\text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 10\text{aq.}$ ) oder den oktaëdrischen oder Rindenborax mit dem halben Wassergehalte ( $\text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 5\text{aq.}$ ) erzeugen. Wird nämlich die Lauge (nach Payen) auf 30° B. = 1,236 sp. Gew. eingedampft und sehr langsam erkalten lassen, so entstehen anfangs oktaëdrische Krystalle, und zwar zwischen 45° und 56° C., von da aber, weiter erkaltet, nur prismatische. Aus Borsäure dargestellter Borax ist reiner, als der aus Tinkal, hat aber die beim Löthen hinderliche Eigenschaft, zu leicht nach seinen Spaltungsflächen zu zersplittern. Nach der Erfahrung kann dieser Uebelstand entweder dadurch vermieden werden, dass man etwas Tinkal der Lauge zusetzt, oder das Salz oktaëdrisch krystallisiren lässt.

Das reine saure boraxsaure Natron krystallisirt in ansehnlichen, farblos durchsichtigen, schiefen, rhombischen und unregelmässig 6- und 8seitigen Säulen, meistens mit drei bis vier Flächen zugespitzt. Es schmeckt schwach salzig, süßlich, etwas kühlend alkalisch, reagirt schwach alkalisch und leuchtet stark, wenn es im Dunkeln zusammengerieben wird. Es ist löslich in 12 Theilen kalten und in 2 Theilen heißen Wassers. Der Borax hat ein spezifisches Gewicht von 1,75. Erhitzt, schmilzt er in seinem Krystallwasser und bläht sich auf zu einer weissen, lockern, schwammigen Masse, die gebrannter Borax (*Borax usta*) genannt wird. Beim Glühen fließt dieselbe zu einem durchsichtigen Glase, dem Boraxglase, welches wasserfrei ist. Dabei verliert der Borax 47,1 Proc. oder 10 At. Krystallwasser. Das Boraxglas ist löslich in Wasser und verliert an der Luft nach und nach seine Durchsichtigkeit.

Der Borax wird, ausser seinem Gebrauche in der Heilkunde, wo man denselben innerlich und äusserlich anwendet, als Flussmittel beim

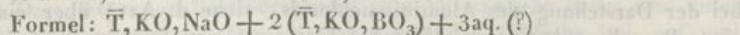
Schmelzen, zum Löthen der Metalle und bei Löthrohrversuchen benutzt. Bei den letztern löst er, vermöge seiner freien Säure, fast alle Metall-oxyde auf, theils zu klaren farblosen oder eigenthümlich gefärbten Gläsern, theils zu solchen, die dadurch, dass man sie wiederholt der Flamme nähert und wieder erkalten lässt, unklar werden, welches Verfahren man das Flattern nennt. Es wird daher, bei den meisten Mineralien und bei vielen künstlichen Verbindungen, das Verhalten derselben mit Borax vor dem Löthrohr, als ein Hauptcharakter, angeführt. Zum Löthen ist nach Payen der oktaëdrische Borax dem gewöhnlichen vorzuziehen, weil er in der Hitze nicht splittert und weniger anschwillt.

Boraxsaures Natron, neutrales ( $\text{BO}_3 \text{NaO}$ ). Dieses Salz wird erhalten, wenn 1 At. Borax mit 1 At. kohlsaurem Natron, beide in wasserleerem und höchst fein gepulvertem Zustande, zusammen heftig geglüht werden. Dieses Salz wird bei dem Schmelzpunkte des Silbers noch nicht flüssig. Es schmeckt scharf alkalisch, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in großen, regelmässigen Krystallen, welche 8 At. Wasser enthalten. Aus dem in seinem Krystallwasser geschmolzenen Salze scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die nur 6 At. Wasser enthalten. An der Luft zersetzt sich das letztere Salz, sowohl für sich, als in Auflösung, in doppelt boraxsaures Natron und in kohlsaures Natron. Es dient zur Darstellung anderer boraxsaurer Salze durch doppelte Zersetzung.

Boraxsaures Natron-Magnesia. Beim freiwilligen Verdunsten eines Gemenges der Auflösungen von Borax und schwefelsaurer Magnesia, erhält man ein Salz in großen, durchsichtigen Krystallen, welches nach Wöhler aus Boraxsäure, Natron und Magnesia, in noch unermittelten Verhältnissen, besteht.

Boraxsaure Thonerde, mit einem geringen Ueberschuss von Säure, ist ein zerfließendes, zusammenziehendes Salz, welches im Feuer zu Glas schmilzt. S.

Boraxweinstein. (Auflöslicher Weinstein - Rahm, *Cremor tartari solubilis, Tartarus boraxatus*.)



Zusammensetzung:

3 At. Weinsäure . . . . .	4984,0 . . . . .	59,66
1 At. Natron . . . . .	390,9 . . . . .	4,68
3 At. Kali . . . . .	1769,7 . . . . .	21,18
2 At. Borsäure . . . . .	872,0 . . . . .	10,44
3 At. Wasser . . . . .	337,4 . . . . .	4,04
<hr/>		
1 At. Boraxweinstein . . . . .	8354,0 . . . . .	100,00
oder		
1 At. wasserfr. Boraxweinstein	8016,6 . . . . .	95,96
3 At. Wasser . . . . .	337,4 . . . . .	4,04
<hr/>		
1 At. wasserhal. Boraxweinstein	8354,0 . . . . .	100,00

Der Tartarus boraxatus wurde zuerst von dem Ulmer Arzte Le Fevre (1732) dargestellt und von Lémery eingeführt und seine Bereitungsart veröffentlicht.

Die verschiedenen Vorschriften, welche darüber existiren, geben so vage und abweichende Verhältnisse an, dass man in der Pharm. boruss. Wiegleb's Vorschlag gefolgt ist. Es wird nämlich nach ihm eine be-

liebige Quantität Borax in seinem zehnfachen Gewichte Wasser gelöst und nach und nach mit so viel Weinstein versetzt, als aufgenommen zu werden vermag, die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, wobei sich noch Weinstein und weinsaurer Kalk absetzt, dann rasch mit 3 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt und eingedampft bis zur Trockne. Man erhält eine gummiartige, gelblichweiße, an der Luft zerfließliche Salzmasse von starksaurer Reaction, welche im vollkommen trocknen Zustande ihr gleiches Gewicht kaltes und ihr halbes Gewicht heißes Wasser zur Auflösung erfordert und daraus von Alkohol gefällt wird. Nach Duflos bindet der Borax eine Quantität Weinstein, welche 3 Atomen, auf 1 At. des erstern, entspricht, man müsste demnach und der Zusammensetzung des Salzes gemäß, gleiche Theile (1:1,01) anwenden; die Vorschriften der älteren Apothekerbücher wechseln von 1:2,3 bis auf 4 Theile Weinstein. K.

Borchlorid; Borsuperchlorid, Chlorbor. Formel:  $B Cl_6$ .

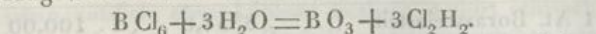
Zusammensetzung (Berzelius, Dumas):

	In 100 Theilen	
1 At. Bor . . . . .	136,20 . . . . .	9,257
6 » Chlor . . . . .	1327,95 . . . . .	90,743
<hr/>		
1 At. Borchlorid	1464,15 . . . . .	100,000

Das nicht geglühte, frisch dargestellte Bor verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlorgas ohne Anwendung äußerer Wärme zu einem farblosen Gas, dem Borchlorid. Geglühtes Bor muss im Chlorgas erhitzt werden, wenn es damit eine Verbindung eingehen soll.

Man erhält das Borchlorid, nach Berzelius, indem man in einer Kugelröhre trockenes Chlorgas über Bor leitet und die Röhre erst dann erhitzt, wenn alle Luft durch das Chlorgas verdrängt ist. Das über Quecksilber aufgefangene Gas wird, zur Entfernung des überschüssigen Chlors, mit Quecksilber geschüttelt. — Oder man leitet (ähnlich, wie bei der Darstellung des Aluminiumchlorids, siehe d. Art.) über ein in einer Porzellanröhre stark glühendes Gemenge von feingepulverter Boraxsäure und Kohle einen Strom von trockenem Chlorgas, wo sich, neben Borchlorid, Kohlenoxyd erzeugt, die über Quecksilber aufgefangen werden. (Dumas.)

Das Borchlorid ist ein farbloses Gas, von 4,079 specif. Gewichte (Dumas). Mit Wasser zusammengebracht wird es schnell absorbirt, unter Bildung von Salzsäure und Boraxsäure:



Diese Zersetzung geht schon an feuchter Luft vor sich, weshalb das Gas an der Luft starke weiße Nebel, wie Fluorborgas, erzeugt. Es wird auch von Alkohol absorbirt und verbindet sich mit Ammoniak. (Siehe Borchlorid-Ammoniak.) (Berzelius.) W.

Borchlorid-Ammoniak, Chlorbor-Ammoniak. Formel:  $B Cl_6 + 3 N H_3$ . — Ein Volumen Borchloridgas condensirt sich mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. Ammoniakgas zu einem pulverigen Salz, das weniger flüchtig ist als Salmiak. Durch Wasser wird es in Salmiak und boraxsaures Ammoniak zersetzt, beim Erhitzen des so zersetzten Salzes bleibt Boraxsäure zurück. (Berzelius.) W.



Borfluorid, Fluorboron, Fluorborsäure, (*Gas fluoborique.*) Formel:  $\text{BF}_6$

Zusammensetzung.		in 100 Th.	
1 At. Bor . . . . .	136,20	16,24	
6 At. Fluor . . . . .	701,40	83,76	
	827,60		

Von Gay-Lussac und Thénard 1810 entdeckt. — Man erhält das Borfluorid, indem man ein Gemenge von 2 Th. feingeriebenem Flussspath und 1 Th. verglaster Boraxsäure in einem schief liegenden, beschlagenen, an dem einen Ende verschlossenen Flintenlaufe erhitzt. Das sich erst beim vollen Weißglühen entwickelnde Gas wird über Quecksilber aufgefangen (Gay-Lussac und Thénard). — Bei dieser Zersetzung reducirt das Calcium des Flussspaths einen Theil der Boraxsäure; das freigewordene Bor verbindet sich mit dem Fluor des zerlegten Flussspaths zu Borfluorid; ein anderer Theil der Boraxsäure bildet, mit dem entstandenen Kalk, boraxsauren Kalk. — Mit Fluorsiliciumgas verunreinigt erhält man das Borfluorid, nach Davy, durch gelindes Erhitzen von 2 Th. Flussspath, 1 Th. verglaster Boraxsäure und 12 Th. Schwefelsäure in einem Glasgefäße.

Das Borfluorid ist ein farbloses Gas, von 2,3709 (J. Davy), 2,3124 specif. Gewicht (Dumas). Es riecht stechend, dem Fluorsilicium ähnlich, sehr erstickend; es röthet Lackmuspapier, zeigt überhaupt alle Eigenschaften einer Säure, greift das Glas nicht an und verkohlt schnell organische Materien. An feuchter Luft bildet es einen dicken weißen Nebel.

Das Borfluoridgas wird durch Glühhitze, durch den elektrischen Funken und durch rothglühendes Eisen nicht zersetzt; die Metalle der Alkalien und Erden überziehen sich darin bei gewöhnlicher Temperatur mit einer weißen Haut; beim Erhitzen werden sie dunkler, schwarz, und wenn die schwarze Rinde geborsten ist, verbrennen sie mit lebhaftem, röthlichem Lichte, unter Bildung von Fluormetallen und reducirtem Bor.

Das gasförmige Borfluorid wird vom Wasser sehr heftig und unter Erwärmung absorbiert. Das Wasser nimmt das 700fache Vol. auf und erhält dadurch ein specif. Gewicht von 1,77 (J. Davy). Die gesättigte wässrige Auflösung raucht an der Luft, ist in hohem Grade ätzend, ölartig, der concentrirten Schwefelsäure ähnlich. Beim Kochen der gesättigten Säure entweicht ohngefähr ein Fünftel des aufgelösten Gases; die rückbleibende Flüssigkeit hat alsdann einen Siedpunkt, der weit über 100° liegt.

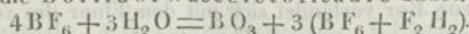
Am leichtesten erhält man die wässrige Säure durch Auflösung von Boraxsäure in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Auflösung, bis die Verbindung so concentrirt ist, dass sie als solche überdestillirt (Berzelius). — Oder man leitet Borfluoridgas in Wasser, bis dieses damit gesättigt ist (Thénard). Um das Zurücksteigen des Wassers zu vermeiden, muss hierbei das Ende der Gasentwickelungsröhre unter Quecksilber tauchen.

Concentrirte Schwefelsäure absorbiert das 50fache Vol. Borfluoridgas, indem sie dick und schwerflüssig wird; bei Zusatz von Wasser wird Boraxsäure gefällt.

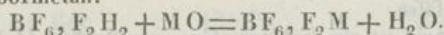
Borfluorid-Ammoniak, Fluorbor-Ammoniak. Borfluoridgas und Ammoniakgas vereinigen sich, zu gleichen Volumen, zu einer

ohne Zersetzung flüchtigen, aber durch Wasser zersetzbaren Doppelverbindung. 2 Vol. Ammoniak condensiren sich mit 1 Vol. Borfluorid zu einem flüssigen, basischen Doppelsalz, das noch 1 Vol. Ammoniak aufnimmt, ohne seinen flüssigen Zustand zu ändern. Beim Erhitzen verliert die basische Verbindung Ammoniak und wird fest, ehe sie sublimirt (Berzelius). W.

**Borfluorwasserstoffsäure.** Formel:  $\text{BF}_6 + \text{F}_2\text{H}_2$ . Bei unvollkommener Sättigung von Wasser mit Borfluoridgas scheidet sich, indem die Flüssigkeit stark sauer wird, Boraxsäure theils als weißes Pulver, theils krystallinisch ab. Es oxydirt sich hierbei  $\frac{1}{4}$  des Bors im Borfluorid auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser zu Boraxsäure, die sich abscheidet, während der Wasserstoff mit dem freigewordenen Fluor, als Fluorwasserstoffsäure an das unzersetzte Borfluorid tritt und damit eine starke Säure, die Borfluorwasserstoffsäure bildet.



Beim Zusammenbringen von Borfluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden bildet der Sauerstoff des Metalloxyds mit dem Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure Wasser, wie bei allen Wasserstoffsäuren, es entsteht ein Fluorbormetall:



Beim Verdampfen von Borfluorwasserstoffsäure mit Boraxsäure wird erstere wieder zersetzt, indem sie, unter Abgabe ihres Wasserstoffs an den Sauerstoff der Boraxsäure, Borfluorid (Fluorborsäure) und Wasser bildet. Die meisten Fluorbormetalle zersetzen sich mit überschüssigen Metalloxyden in boraxsaurer Salz und Fluormetall (Berzelius).

**Borfluormetalle, Borfluorüre, Fluorboron-Fluormetalle.** — In der Glühhitze entwickeln die Borfluormetalle Borfluoridgas, während ein Fluormetall zurückbleibt; mit Schwefelsäure destillirt, liefern sie, aufser Borfluoridgas, auch flüssige Borfluorwasserstoffsäure (Berzelius). W.

Boron s. Bor.

Borsäure — Boronsäure s. Boraxsäure.

**Borsäure-Weinstein** (*Cremor tartari solubilis* des französischen *Codex medicament.*, *Crème de tartre soluble*.)

Formel:  $\bar{\text{T}}, \text{BO}_3, \text{KO} + 2\text{aq}$ .

Zusammensetzung (Duflos, Soubeiran).

1 At. Weinsäure . . . . .	1661,5 . . . . .	57,05
1 At. Borsäure . . . . .	436,0 . . . . .	14,97
1 At. Kali . . . . .	589,9 . . . . .	20,25
2 At. Wasser . . . . .	255,0 . . . . .	7,73
<hr/>		
1 At. Borsäureweinstein . . . . .	2912,4 . . . . .	100,00
oder		
1 At. wasserf. Borsäureweinstein	2687,4 . . . . .	92,27
2 At. Wasser . . . . .	225,0 . . . . .	7,73
<hr/>		
	2912,0 . . . . .	100,00

**Darstellung.** Wenn ein Gemenge von Weinstein mit krystallisirter Borsäure mit heißem Wasser gekocht oder digerirt wird, so lösen sich beide unter Bildung von Borsäure-Weinstein auf. Der Theorie nach erfordert ein Theil Borsäure 3,05 Theile Weinstein; damit ist die Vor-

schrift von Duflos im Einklang, welcher auf 15,5 Th. jenes 47,5 Th. von diesem angiebt. Der französische Codex schreibt  $\frac{1}{2}$ , Vogel  $\frac{1}{4}$  Borsäure vom Gewicht des Weinstein vor. Beide Stoffe lösen sich leicht, aber die entstandene Verbindung ist unkrystallisirbar und kann nur durch vollständige Verjagung des Wassers bis zur Trockne und Zerreiben der amorphen Salzmasse erhalten werden. Nach der Duflos'schen Vorschrift, also aus 63 Th. Gemisch, erhält man 58 Th. Salz bei gelinder Wärme verdampft, weil für die 4 ausgeschiedenen Atome Wasser nur 2 eintreten. Wenn man das Salz rein darstellen will, so hat man mit Schwierigkeiten zu kämpfen; man sucht dem zerriebenen Salz den Ueberschuss an Borsäure durch Waschen mit Alkohol möglichst zu entziehen; setzt man dies zu weit fort, so zersetzt sich das Salz selbst und giebt Borsäure ab, hört man dagegen zu früh damit auf, so bleibt freie Säure eingemengt.

Ein hoher Grad von Löslichkeit zeichnet den Borsäure-Weinstein vor den meisten Salzen aus; er bedarf 0,75 seines Gewichts kaltes und 0,25 siedendes Wasser. Die starken Säuren zerlegen ihn nicht, mit neutralweinsäurem Kali zerfällt er in Weinstein und borsäures Kali. Reaction gegen Pflanzenpapiere und der Geschmack sind entschieden sauer. — Bis zu 100° C. erhitzt bleibt das Salz unverändert, weiterhin aber bis 280° C. giebt es 8,37 pCt Wasser = 2 At. ab, ähnlich wie der Brechweinstein, ohne übrigens seine Löslichkeit einzubüßen (Soubeiran). Nach der völligen Zerstörung durch Verbrennen bleibt ein Gemenge von basisch-borsäurem mit kohlenäurem Kali zurück.

Eine Auflösung des Salzes vermag noch mehr Weinstein aufzunehmen, der erst bei starker Concentration wieder herauskrystallisirt.

K.

**Borsulfid, Schwefelbor.** Formel:  $BS_3$  (Berzelius). — Erhitzt man Bor in Schwefelgas bis zum Weißglühen, so verbrennt es mit rothem Lichte theilweise zu Borsulfid, welches einen andern Antheil Bor umhüllt, und so die vollständige Verbindung mit Schwefel verhindert. Das reine Borsulfid ist weiß, undurchsichtig, das meiste aber grau, von noch beigemengtem Bor. Durch Wasser wird es, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, zersetzt, die Flüssigkeit enthält Boraxsäure. War die Verbindung im Schwefeldampfe erkaltet, so scheidet sich noch, bei der Zersetzung durch Wasser, feinertheilter Schwefel ab (Berzelius).

W.

**Botryogen (Rother Vitriol).** Ein Mineral, welches selten in kleinen Kristallen, die schiefe rhombische Säulen von 119° 56' Neigung der Seitenflächen und 113° 37' Neigung der Endflächen zu den Seitenflächen sind, gewöhnlicher massig, als Ueberzug von Gyps, Bittersalz, Eisenvitriol, Eisenkies und mit traubiger, nierenförmiger, kugeligter Aufsfläche vorkommt und zu Fahlun in Schweden gefunden worden ist. Es ist durchscheinend, glasglänzend, dunkelhyacinth-roth bis okergelb, härter als Gyps, und hat ein specif. Gew. = 2,039. Vor dem Löthrohr blähet es sich, unter Wasserverlust, auf und brennt sich zu Eisenoxyd. Nach Berzelius lässt es sich durch die Formel  $(3FeO + 2SO_3) + 3(Fe_2O_3 + 2SO_3) + 36H_2O$  bezeichnen. R.

**Botryolith (Chaux boratée siliceuse concretionnée. — Botryolite).** Ein massig-faseriges Mineral, von traubiger Aufsfläche, welches meist als drusiger Ueberzug von Kalkspathkristallen vorkommt.

Es ist als Datolith mit der doppelten Menge Wassers zu betrachten, und wird durch  $2(3\text{CaO} + \text{SiO}_3) + (3\text{BO}_3 + 2\text{SiO}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$  bezeichnet. Es findet sich auf Magnetisensteinslagern bei Arendal in Norwegen. R.

**Bournonit** (Schwarzspießglanzerz; Spießglanzbleierz; Rädelerz. — *Antimoine plombo-cuprifere*. — *Bournonite*). Ein Mineral, das dem französischen Mineralogen Grafen von Bournon zu Ehren benannt worden ist, und in Krystallen erscheint, die dem ein- und einaxigen Systeme angehören, jedoch auch massig, derb und eingesprengt vorkommt. Es ist metallglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz, hat ein specif. Gewicht = 5,79 und die Härte des Kalkspaths. Vor dem Löthrohr kommt es, unter Rauchen und unter Anlegen von Bleirauch auf der Kohle, zum Schmelzen. Es enthält Antimon, Blei und Kupfer in dem Verhältniss mit Schwefel verbunden, dass daraus die Formel  $(3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3) + 2(3\text{PbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3)$  hervorgeht. Es findet sich im Ganggebirge zu Cornwall, zu Neudorf und Andreasberg am Harz, zu Kapnik und Offenbanya in Siebenbürgen u. s. w. nicht sehr frequent vor. R.

**Bouteillenstein** (*Pseudo-Chrysolith*) nennen die Mineralogen ein dunkelbonteillengrünes, auf den Feldern bei Thein an der Moldau, in geschiebartigen, runden und eckigen Stücken sich findendes, dem Obsidian verwandtes Mineral. Nach Klaproth enthält es auf 88,50 Kieselsäure 5,75 Alaunerde, 2,00 Kalk und 1,75 Eisenoxyd. R.

**Brandsäure.** Unverdorben \*) schied aus verschiedenen brenzlichen Oelen, die bei der Destillation organischer Stoffe entstehen, eine ölige Flüssigkeit, die er Brandsäure nennt und für die Ursache des unangenehmen Geruchs der Brenzöle hält. Er beschreibt folgende Brandsäuren: Thierbrandsäure aus stinkendem Hirschhornöl; Quajacbrandsäure aus dem durch trockene Destillation des Quajacs erhaltenen Oel; Colophonbrandsäure, Bernsteinbrandsäure, Brandsäure der stinkenden Schleimharze.

Die Brandsäure wird erhalten, indem man ein brenzliches Oel mit  $\frac{1}{8}$  Kalihydrat und 6 Theilen Wasser destillirt, so lange ein riechendes Destillat erhalten wird. Der flüssige Theil des Rückstandes wird von dem Theer abgossen, mit 2 Theilen Wassers verdünnt, filtrirt, der Luft ausgesetzt, und unter erneuertem Wasserzusatz so lange abgedampft, bis er nicht mehr riecht, hierauf so lange mit Schwefelsäure vermischt, als diese schwarzen Theer niederschlägt. Die Flüssigkeit wird alsdann in einer Glasretorte der Destillation unterworfen und liefert die Brandsäure entweder auf dem Boden des wässrigen Destillats, oder auf dessen Oberfläche schwimmend.

Die Eigenschaften der Brandsäuren aus den verschiedenen Stoffen stimmen nicht vollkommen überein; sie sind ölige Flüssigkeiten, theils schwerer, theils leichter als Wasser, von gelblicher oder gelbbrauner Farbe, die an der Luft mehr oder weniger schnell dunkler, zuletzt schwarz werden, indem sie sich verdicken; sie haben einen brandigen, stechenden Geruch, der die Augen reizt, und einen stechend brennenden, nicht sauren Geschmack; sie sind löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen; der Dampf der Thierbrandsäure röthet Lackmus.

\*) Poggend. Ann. 8. 262 u. 402.

Die Brandsäuren zerlegen nicht die kohlen-sauren Alkalien. Wässriges Kali mit überschüssiger Thierbrandsäure eingedampft, giebt feine Krystalle und beim Eintrocknen eine weiße bröckliche Masse. Die Verbindung mit Ammoniak ist ölig. Die Brandsäuren verbinden sich mit Kalk, Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd u. a. m.; allein diese sämtlichen Verbindungen sind so unvollkommen charakterisirt, dass sie weder hinreichen, um die Brandsäuren von einander zu unterscheiden, noch überhaupt die Existenz derselben als Säuren festzustellen. Die Auflösungen der brandsauren Salze sollen sich an der Luft mit der Zeit in buttersaure Salze umwandeln. Es ist jedoch kein Versuch angeführt, der beweisen könnte, dass hierbei wirklich Buttersäure gebildet wird. S.

**Brandschiefer** (*Schiste bituminifera*. — *Bituminous Shale*) nennen die Geognosten einen an Bitumen reichen Kohlschiefer (Schieferthon, oder sandigen Thon von schiefrigem Gefüge). Seines Gehalts an Bitumen wegen brennt derselbe, zwischen Kohlen, mit blauer Flamme. Er kommt mit Kohlschiefer, oft das Dach von Kohlenflötzen ausmachend, vor und ist, gleich den Knochen bei abgehaltener Luft verkohlt, als Ersatzmittel der Thierkohle in Zuckerraffinerien in neuester Zeit empfohlen worden. R.

**Branntwein.** (*Eau de vie, brandy*.) Branntwein nennt man im Allgemeinen alle destillirten geistigen Flüssigkeiten, welche ohngefähr 50 Proc. Alkohol enthalten. (Siehe Alkohol.) Zur Darstellung des Branntweins, zum Branntweimbrennen, werden sehr verschiedenartige gegohrene Flüssigkeiten benutzt. In den Weinländern destillirt man Wein und Abfälle von der Weinbereitung und erhält so den Weinbranntwein (Franzbranntwein, Cognac, Sprit); in West- und Ostindien stellt man durch Destillation des gegohrenen Zuckerrohrsafte oder der gegohrenen Melasse den Rum dar; in Ostindien gewinnt man aus dem gegohrenen Saft der Blütenkolben der Arekapalme den Arack; im nördlichen Europa werden höchst beträchtliche Mengen von Branntwein aus gegohrener Getreide- und Kartoffelmeise erhalten (Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein); in der Schweiz gewinnt man aus Kirschen das Kirschwasser; in Ungarn aus Pflaumen den Slibowitz; die Tartaren, Kalmücken und Kirgisen bereiten aus gegohrener Kameel-Stuten- und Ziegenmilch (dem Kumysz), einen Branntwein, welcher nach seinem geringeren oder größeren Alkoholgehalte Aeriki, Arrack oder Aisa, Chonsa, Chor genannt wird; und so werden in verschiedenen Ländern noch sehr mannichfaltige, Zucker oder Stärkemehl enthaltende, Substanzen auf Branntwein verarbeitet.

Neben dem Alkohol finden sich in den verschiedenen Arten von Branntwein immer etwas Essigsäure und eine riechende Substanz, welche im gewöhnlichen Leben Aroma oder Fusel genannt wird, je nachdem ihr Geruch angenehm oder unangenehm ist. Von der Beschaffenheit dieser riechenden Substanz, welche die verschiedenen Arten des Branntweins vorzüglich charakterisirt, ist der Werth derselben oft mehr als von dem Alkoholgehalte abhängig.

Zur Gewinnung des Branntweins aus den gegohrenen (weingahren) Flüssigkeiten wird immer derselbe Weg eingeschlagen, man unterwirft sie nämlich der Destillation. Die Destillirapparate, welche man dabei benutzt, sind theils sehr rohe und einfache, theils sehr sinnreich construirte und complicirte, worüber die Artikel Destillation und Destillir-

apparate nachzusehen sind. Was die Darstellung der weingahren Flüssigkeit betrifft, so muss der Weg dazu nach der Beschaffenheit der, Zucker oder Stärkemehl enthaltenden, Materialien verschieden seyn. Aus den zuckerhaltigen Substanzen hat man durch Auflösen, Zerstampfen, Auspressen, Auskochen u. s. w. eine zuckerhaltige Flüssigkeit zu bereiten, und diese, wenn sie nicht von selbst schon in Gährung kommen kann, durch Zusatz von Ferment in Gährung zu bringen; aus den stärkemehlhaltigen Substanzen ist, nach einer zweckmäßigen Zerkleinerung, mittelst Diastase (Malzschrot) eine zuckerhaltige Masse zu bereiten, und in dieser, nach erforderlicher Verdünnung, durch Ferment der Gährungsprocess einzuleiten. Das Speciellere über das Verfahren bei der Darstellung der verschiedenen oben genannten Arten von Branntwein siehe in den einzelnen betreffenden Artikeln. 0.

### Braunbleierz s. Grünbleierz.

**Brauneisenstein** (*Fer oxydé hydraté. — Brown Iron Ore*) wird eine Mineralgattung genannt, die vorzüglich in chemischer Hinsicht übereinstimmende Mineralien einschließt, nämlich solche, denen entweder die Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusteht und also als Eisenoxydhydrat zu betrachten sind. Es gehören hierher:

1) der Göthit (Pyrosiderit, Rubin glimmer) =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Krystalinische, rothbraune, bei durchfallendem Lichte hyacinthrothe und diamantglänzende Blättchen. Er findet sich, auf faserigem Brauneisenstein, zu Eiserfeld im Nassau'schen.

2) Der Lepidokrokit (schuppig-faseriger Brauneisenstein) =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tropfsteinartig, mit kugelig, nierenförmiger oder traubiger Aufsfläche und strahlig-schuppig-faserigem Gefüge; röthlich- bis nelkenbraun, diamantglänzend; specif. Gewicht = 4; härter als Flussspath. — Er kommt zu Hollerter-Zug im Westerwald und im Siegenschen vor.

3) Stilpnosiderit (Pecheisenerz. — *Fer oxydé vitreux. — Compacte brown Iron Ore*) =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einigen Procenten phosphorsauren Eisenoxyds. Massig, derb, zuweilen nieren- oder röhrenförmig, gelblich- und nelkenbraun bis braunlichschwarz; wachsglänzend bis matt; Bruch muschlich. Er findet sich häufig in der Nachbarschaft der übrigen Brauneisensteinarten.

4) Faseriger Brauneisenstein (Schwarzer und brauner Glaskopf. — *Fer oxydé hématite. — Brown Hematite*) =  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Selten haarförmige Kristalle, meist tropfsteinartig, mit kugelig, traubiger oder nierenförmiger Aufsfläche, auch zackig und staudenförmig; Gefüge strahlig-faserig; braun bis schwärzlichbraun; fettglänzend bis schimmernd. — Er findet sich ziemlich frequent in Gängen und liegenden Stöcken im Siegenschen, Thüringen u. s. w.

Ferner gehört hierher der in Eisenoxydhydrat =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  umgewandelte Eisen- und Stahlkies (die sogenannten Brauneisenstein-Afterkrystalle) der verschiedenen Fundorte.

Die Brauneisensteinarten enthalten, mit Ausnahme der Afterkrystalle, noch Manganoxyd, und werden, als reiche und leichtflüssige Eisenerze, zum Ausbringen des Eisens sehr geschätzt. Wegen des Manganoxydgehalts eignet sich das davon fallende Eisen sehr zur Stahlbereitung. R.

Braunerz nennt man ein, im Rammelsberge bei Goslar vorkommendes, inniges Gemenge aus brauner Blende, Bleiglanz, Eisen- und Kupferkies. R.

**Braunit.** Ein Mineral, welches in Krystallen des zwei- und einaxigen Systems (in Quadratocäedern und davon ableitbaren Formen) oder in derben Massen mit körnigem Gefüge erscheint. Es ist undurchsichtig, metallglänzend, bräunlichschwarz, hat ein specif. Gewicht = 4,8 und ist so hart als Feldspath. Vor dem Löthrohr ist es für sich unerschmelzbar. Nach Turner besteht es aus reinem Manganoxyd und kann also durch  $Mn_2O_3$  bezeichnet werden. — Es findet sich im Porphyr bei Ilmenau und anderen Braunsteingruben Thüringens; dann im Mansfeldschen, zu Wunsiedel im Baireuthschen u. s. w.

R.

**Braunkalk s. Bitterkalk.**

**Braunkohle (Lignite. — Brown-Coal)** nennen die Geognosten ganz im Allgemeinen diejenige, mehr oder weniger chemisch veränderte (der unterirdischen Humusgährung unterlegene) Holzfaser, die in den secundären Gebirgsformationen, welche die Schichten Grobkalk und Kreide (s. d. Art. Gebirgsformation) ausmachen, vergraben und also fossil sich vorfindet. Diese Braunkohle bildet bald mächtige Lager, bald nur einige Zoll dicke Schichten von, zwischen Sand und Thon vergrabenen, Stämmen, Zweigen und Blättern, denen selbst Früchte, unter anderen von Coniferen, Palmen, Amentaceen, Najadeen etc. beigemischt sind, und bald ist die Holzfaser dieser Vegetabilien nur wenig verändert, die die Lager erfüllenden Stämme etc. noch mit völliger Holzstructur versehen, welche sich auch noch über Tage hält; bald ist nur noch geringe Holztextur und geringer Zusammenhang vorhanden, über Tage Sprünge und Risse annehmend; bald ist jede Spur von organischem Gefüge verwischt und die Massen entweder erdig oder compact. Hiernach findet man von den älteren Mineralogen folgende Braunkohlenarten bezeichnet:

1) **Bituminöses Holz (Holzige Braunkohle; Surturbrand. — Lignite fibreux. — Fibrous Brown-Coal).** Massen mit unverkennbarer Holztextur, oft Stämme, Aeste und Wurzelstücke, an denen noch Rinde und Jahrringe sich wahrnehmen lassen; holz- bis schwärzlichbraun; specif. Gewicht = 1 — 1,38.

2) **Bastkohle.** Bastartige Massen von verworrenem, zartfaserigem Gefüge; elastisch-biegsam; schwarzbraun. Offenbar von Baumrinde abstammend.

3) **Nadelkohle (Lignite bacillaire).** Nadelförmige, mehre Zoll lange, oft in parallelen Richtungen zu gröfseren Massen verbundene Stücke; elastisch-biegsam; schwarzbraun.

4) **Blattkohle (Papierkohle. — Disodil; Houille papyracée).** Massen von sehr dünnstiefrigem (papierartigem) Gefüge; schwärzlichbraun; Bruch derb, zuweilen erdig und weich; specif. Gewicht = 1,14 — 1,25. Hinterlässt beim Verbrennen viel Asche.

5) **Gemeine Braunkohle.** Derbe Massen, die hin und wieder noch deutliche Holztextur zeigen; dunkel- bis schwärzlichbraun; specif. Gewicht = 1,28.

6) **Moorkohle (Trapezoidal-Braunkohle. — Lignite ternè — Moor or trapezoedal Coal).** Derbe, an der Luft in Trapezoidal-Stücke zerspringende Massen; schwärzlichbraun bis pechschwarz; Bruch eben; specif. Gewicht = 1,2 — 1,3.

7) **Pechkohle (Gagat. — Lignite piciforme; Jaget; Jet. — Pitsch Coal)** Derbe, fettglänzende Massen; sammt- bis pechschwarz; Bruch

großmuschelich; specif. Gewicht = 1,29—1,35. Verbrennt, ohne in Fluss zu kommen oder sich aufzublähen.

8) Erdige Braunkohle (Erdkohle. — *Lignite terreux*. — *Earth Coal*). Erdige oder leichtzerreibliche Massen; schwärzlichbraun oder nelken- bis umbrabraun (Cölnische Umbra).

9) Alaunerde (*Aluminite bitumineux*. — *Alum-Earth*). Derbe Massen von erdigem Bruche; schwärzlichbraun; specif. Gewicht = 1,2 bis 1,74 (s. d. Art. S. 166).

Die Braunkohlenarten, vorzüglich gemeine Braunkohle, bituminöses Holz und Moorkohle, kommen ziemlich allgemein verbreitet vor. So in Thüringen, Sachsen, Hessen, am Niederrhein, auf dem Westerwalde, Irland (hier der sogenannte Sutorbrand) etc. Bastkohle findet sich zu Osenheim in der Wetterau; Nadelkohle zu Lobsann im Elsass; Blattkohle zu Rott bei Bonn; Umbra bei Cöln, und Disodil bei Mollini in Sicilien. Man benutzt die in einiger Mächtigkeit vorkommende Braunkohle als Brennmaterial. Ihres großen Gehalts an erdigen Beimengungen wegen, die selbst bei den besseren Sorten bis zu 18 Procent ansteigen, steht sie der Steinkohle sehr an Hitzkraft nach, und kann namentlich nicht zum Vercoaken und zu hüttenmännischen Zwecken benutzt werden. Die Pechkohle wurde früher zu Gegenständen des Schmucks verarbeitet. Die Umbra dient als braune Farbe und, wie man sagt, in Holland zum Versetzen des Schnupftabacks.

R.

Braunkohlenkämpfer [Bergtalg, Schererit (Stromeyer), Hatschetin (Conyhear), Naphthëin (Loubert h. Devaux), Ozokerit (Glerker)].

Formel:  $\text{CH}_4$ ? (Macaire-Princep).

Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . . . .	73
Wasserstoff . . . . .	25

97

Sämmtliche unter den angeführten Namen beschriebene Naturproducte gehören der Kohlenformation an, sind dem äußern Ansehen nach fettartige krystallinische Massen, die sich aber durch ihre Feuchtigkeit von dem eigentlichen Fette unterscheiden. Ursprünglich fand man eine Masse der Art in einem Braunkohlenwerke bei St. Gallen, der man den Namen Schererit gab. So wie sich dieselbe vorfindet, bildet sie weiße, durchscheinende, schwach perlmutterglänzende Zusammenhäufungen von Körnern und Blättchen, die zerreiblich und schwerer als Wasser sind. Bei 45° schmilzt dieselbe zu einem klaren, Fettflecken machenden Oel, welches beim Erkalten in Nadeln krystallisirt, was oft erst nach längerer Zeit, aber bei Erschütterung oder Berührung mit einem Glasstabe, ähnlich wie bei Schwefel und Phosphor, plötzlich eintritt. Bei einer über 100° liegenden Temperatur destillirt die Flüssigkeit unverändert über und sublimirt in Nadeln. Das Schererit ist schwer, selbst beim Durchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr nicht zersetzbar. Chlor wirkt heftig auf Schererit; bei der ersten Berührung wieder flüssig, absorbiert Chlor und gesteht in Folge dessen zu einer festen krystallinischen Masse, die leicht schmelzbar und im Weingeist löslich, nicht sublimirt, sondern bei höheren Temperaturen sich zersetzt. — Salpetersäure ist von geringer Wirkung, dagegen löst Schwefelsäure diesen Körper leicht, wahrscheinlich unter Zersetzung — In Weingeist sich lösend, widersteht er



dem Wasser, der Kalilauge und Essigsäure. Fette verhalten sich gegen ihn wie Weingeist (Stromeyer). — Der Bergtalg von Merthyr-Dydwil (Hatschetin) und der von Erch-Fyne scheinen mit dem Schererit identisch zu seyn, indessen wurde der Schmelzpunkt des erstern bei  $+ 76,6$  beobachtet, während dagegen der letztere bei  $+ 47^{\circ}$  schmilzt und bei  $+ 143^{\circ}$  flüchtig wird, was mit dem Schererit nahe übereinkommt. Häufig finden sich Cygnitstücke, welche, von Bergtalg durchdrungen, denselben an Alkohol leicht abgeben.

Das Naphthëin, im Dep. Marne et Loire zwischen Kalkspathkrystallen vorkommend, ist den anderen Bergtalgarten ähnlich, weniger consistent, nach Naphta riechend und höchst wahrscheinlich Bergtalg mit Naphta und einer Eisenoxydulverbindung verunreinigt.

Das Idrialin, bei Idria mit Lebererzen vorkommend, muss, sowie die nachfolgende Art, als vom Bergtalg verschieden angesehen werden. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwerlöslich in Alkohol und nur in heißem Terpentinöl löslich, woraus es krystallisirt erhalten wird; nahe über seinem Schmelzpunkt zersetzt es sich und ist mithin nicht sublimirbar. Nach Dumas enthält es 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was  $C_3H_2$  entspricht.

Noch mehr weicht der Ozokerit in seinen Eigenschaften von den erstbeschriebenen Bergtalgen ab und ist äußerlich, sowie jene dem Talg, mehr dem Wachse ähnlich, knetbar, dunkelgelb und durchscheinend. Sp. Gew. = 0,946 bei  $20,5$  (Malaguti). Sein Schmelzpunkt liegt bei  $84^{\circ}$  und bei  $400^{\circ}$  kömmt er ins Sieden. Am leichtesten löst er sich in fetten Oelen, schwer in Weingeist, Aether und gar nicht in Wasser. Bei Clanik in der Moldau wird er zu Lichtern verwendet, wo er derb in Massen vorkommt. Von Chlor- und Schwefelsäure wird er zerlegt. Nach Malaguti ist er ein Gemenge mehrerer Verbindungen, welche alle 85,8 Kohlenstoff und 13,95 Wasserstoff enthalten, mithin isomer sind.

Trommsdorff beschrieb einen Bergtalg, der sich in einem Torflager vorfindet, krystallinisch, fettig sich anfühlend. Es schmilzt derselbe erst bei  $107,5^{\circ}$  bei einem specif. Gewicht von 0,88, ist in Aether leichtlöslich und enthält 92,43 Kohlenstoff und 7,57 Wasserstoff. J. L.

Braun-Menakerz s. Titanit.

Braunspath s. Bitterkalk.

Braunstein (Glasmacherseife, *savon de verrerie*, *Glasmacher-soap*), ein Mineral des Handels von oft sehr verschiedener chemischer Natur. Gewöhnlich versteht der Chemiker darunter Manganüberoxyd (*Peroxide de Manganèse*) =  $MnO_2$ ; der Bergmann fördert aber unter dem Namen Braunstein fast sämtliche natürliche Oxyde des Mangans, selten für sich oder ausgehalten, meist, aus mineralogischer Unkenntniss oder Gewinnsucht, indem sich dieselben in einer und derselben Grube finden, im Gemenge mit einander, nämlich:

1) Pyrolusit (wahrer Braunstein, Graubraunsteinerz, z. Th. *Manganèse oxyde metalloide*, z. Th. *Grey oxyde of Manganèse*). =  $MnO_2$ .

2) Braunit (Brachytypes Manganerz, *Braunite*) =  $Mn_2O_3$ .

3) Manganit (Graubraunsteinerz, z. Th. Wad, *Manganèse oxyde hydraté*, *Acerdèse*) =  $Mn_2O_3 + H_2O$ .

4) Hausmannit (Schwarzmandanerz, pyramidales Manganerz,

*Oxyde Manganèse pyramidale, Black-Manganese-Ore* =  $MnO, Mn_2O_3$ .

5) *Psilomelan* (Schwarzeisenstein, *Manganèse oxyde barytiferè*) =  $3BaO, 4Mn_2O_3, 6H_2O$ .

Wir wollen hier erst die mineralogischen Unterschiede dieser verschiedenen Mineralien anführen, und dann bei der Anwendung des Braunsteins, die stets chemisch ist, nachweisen, wie derselbe auf seine chemische Natur zu prüfen ist.

Der *Pyrolusit* (von *πυρ*, Feuer, und *λυσις*, Zersetzung) hat metallischen Glanz, ist dunkel eisenschwarz von Farbe und liefert, mit einer Feile angestrichen, ein rein schwarzes Strichpulver. Er ist nicht so hart als Kalkspath und färbt auf Papier ziemlich leicht ab. Specif. Gewicht = 4,82 bis 4,94. Er ist selten krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von  $86^{\circ}20'$  und  $93^{\circ}40'$  Neigung der Seitenflächen. Diese Säulen sind niedrig und an den spitzen Ecken und den stumpfen Seitenkanten mit Abstumpfungsflächen versehen; meist nadelförmig und spiefsig. Oft findet er sich massig in stänglicher, faseriger und strahliger, seltner körniger Zusammensetzung, zuweilen in nierenförmigen und tropfsteinartigen Gestalten. Die Krystalle zeigen natürliche Spaltbarkeit, parallel den Seitenflächen der Säule; sonst ist der Bruch uneben. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, wird aber braunroth in starkem Reductionsfeuer. Mit Boraxglas schmilzt er leicht unter starkem Aufschäumen. — Der *Pyrolusit* findet sich auf Gängen in Porphyren von Manganit, *Psilomelan* und anderen Manganerzen, Brauneisenstein, Schwerspath, Kalk- und Flussspath begleitet; zu Oehrenstock bei Ilmenau, bei Saalfeld und anderen Orten Thüringens; dann auch in nicht zuverlässig bezeichneten Gebirgen (im Todtliegenden, Grauwacke u. s. w.), zu Crettnick bei Saarbrücken, zu Ilfeld am Harz, im Siegenschen, Böhmen, Mähren, Siebenbürgen, Frankreich, England u. s. w.

Der *Braunit* hat halbmethallischen (diamantartigen) Glanz, ist dunkel schwarzbraun von Farbe und liefert ein gleichgefärbtes Strichpulver. Er ist härter als Feldspath und schmutzt daher nicht auf Papier ab. Specif. Gew. = 4,818. Er findet sich meist in kleinen Krystallen, die einem Quadrat-Octaëder von  $109^{\circ}50'$  und  $108^{\circ}39'$  Neigung der Flächen entsprechen; dann auch massig und von fasrigblättrigem und körnigem oder erdigem Gefüge. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, wird rothbraun, mit Boraxglas zeigt er schwaches Aufschäumen. Als Fundorte werden bezeichnet: Oehrenstock bei Ilmenau, Friedrichsrode, Elgersburg u. a. O. in Thüringen, Leimbach im Mansfeldischen, Wunsiedel bei Bai-reuth, St. Marcel in Piemont u. s. w.

Der *Manganit* hat metallischen Glanz, ist stahlgrau bis eisenschwarz von Farbe; das Strichpulver ist aber dunkelbraun; er ritzt den Flussspath, ist also härter als dieser und färbt nicht auf Papier ab. Specif. Gew. = 4,312. Er erscheint häufig in langen, säuligen Krystallen, die einer geraden rhombischen Säule von  $99^{\circ}41'$  und  $80^{\circ}19'$  Neigung der Seitenflächen angehören, und nach der kleinen Diagonale leicht spaltbar, meist aber der Länge nach gestreift, nadelförmig und zu Büscheln und Drusen verbunden sind. Dann massig mit stänglichem, blättrigem, fasrigem, strahligfasrigem, körnigem, derbem und erdigem Gefüge; zuweilen mit kugeligem oder tropfsteinähnlicher Aufsfläche. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, wird aber rothbraun im Reductionsfeuer, mit Boraxglas schwach aufschäumend; im Kölbchen Wasser gebend.

Er findet sich, mit *Pyrolusit* und anderen Manganerzen, in Gängen

auf Porphyr, von Schwerspath und Kalkspath begleitet: zu Ilfeld am Harz, Oehrenstock bei Ilmenau, Eibenstock, Platten und Schwarzenberg im Erzgebirge, Arnsberg, la Romanèche in Frankreich, Graham in Aberdeenshire, Christiansand in Norwegen u. s. w.

Der Hausmannit hat halbmatalischen (diamantartigen) Glanz, ist bräunlichschwarz von Farbe und liefert ein kastanienbraunes Strichpulver. Er ist härter als Flussspath, färbt nicht ab; Specif. Gew. = 4,722. Die Krystalle gehören einem spitzen Quadrat-Octaëder von  $117^{\circ} 54'$  und  $105^{\circ} 75'$  Neigung der Flächen an, die parallel dem Rande und den Flächen des Octaëders schwierig spaltbar sind. Der Bruch ist sonst uneben. Auch findet er sich massig mit stängligem, blättrigem, körnigerdem und erdigem Gefüge. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar und unveränderlich in seiner Farbe; mit Boraxglas nicht aufschäumend. Er ist im Ganzen viel seltner als die vorhergehenden Manganerze. Auf einem Gange in Porphyr zu Ilfeld am Harz kam er früher vor; angeblich auch zu St. Marcel in Piemont, Johann Georgenstadt in Sachsen u. s. w.

Der Psilomelan ist nur schimmernd und matt von Glanz, bläulich schwarz bis stahlgrau von Farbe; das Strichpulver ist schwarz. Er ist etwas härter als Flussspath, schmutzt daher nicht ab; Specif. Gew. = 4,145. Er kommt nicht krystallisirt, sondern nur in stalaktitischen, trauben-, nieren-, kolben-, röhren- und staudenförmigen Massen von meist derbem, selten körnigem Gefüge vor. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, braunroth werdend, mit Boraxglas lebhaft aufschäumend. Die mittelst Salzsäure davon gewonnene Lösung liefert mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze versetzt einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Man findet ihn selten für sich, sondern meist von Pyrolusit begleitet und mit ihm in Lagen wechselnd oder regellos damit vermischt: so zu Hollerter-Zug auf dem Westerwalde, zu Eiserfeld u. a. O. im Siegenschen, Schmalkalden in Hessen, Arzberg im Baireuthischen, Brotteroda und Ilmenau in Thüringen, Langenberg in Sachsen, Schwarzenenthal in Böhmen, Neukirchen und Conradswaldau in Schlesien, in Steyermark, Ungarn, Cornwall, la Romanèche in Frankreich u. s. w.

Turner (*Poggend. Annal. XIV*, 197) hat sich mit der chemischen Untersuchung dieser Manganerze beschäftigt und wollen wir die von ihm gegebenen Analysen in folgender Tabelle zusammenstellen.

	Pyrolusit.	Braunit.	Manganit.	Hausmannit.	Psilomelan.
Roths Manganoxyd = $Mn_2O_3$ —	86,055	93,484	86,850	98,098	69,795
Sauerstoff . . . . .	11,780	3,307	3,050	0,215	7,364
Baryt . . . . .	0,532	2,260	— —	0,111	16,365
Wasser . . . . .	1,120	0,949	10,000	0,435	6,216
Kieselerde . . . . .	0,513	Spuren	— —	0,337	0,260
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Da Turner seine Arbeit (a. a. O.) in Gesellschaft eines ausgezeichneten Mineralogen (des Herrn Haidinger) ausführte, so darf kein Zweifel darin obwalten, dass die betreffenden Mineralien mineralogisch richtig bestimmt waren, und dass also oben angegebene chemische Formeln den durch die mineralogische Beschreibung bezeichneten Mineralien angehören. In der Glühhitze entwickeln diese Manganerze den

Sauerstoff, den sie über das rothe Oxyd enthalten, d. h. sie zerlegen sich in Sauerstoffgas und Manganoxyd. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, zersetzen sie sich zu schwefelsaurem Manganoxydul und entweichendem Sauerstoffgas. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, verwandeln sie sich in Einfachchlormangan, indem der dadurch abgeschiedene Sauerstoff den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs oxydirt und in dem Maasse Chlor frei wird, als sie mehr Sauerstoff als Manganoxydul enthalten. Aehnlich wirken sie auf andere oxydirbare Körper, verwandeln, namentlich in der Hitze, Eisenoxydul in Eisenoxyd, oxydiren den Kohlenstoff u. s. w.

Der Braunstein wird vorzüglich zur Darstellung von Sauerstoff und Chlorgas verbraucht. Ausserdem aber zum Zusatz bei den Glassätzen, um vorhandenes Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, Kohlentheile zu entfernen und das Glas also dadurch zu entfärben (daher der Name Glasmacherseife), und ferner, um eine schwarze Glasur auf Töpferzeug oder eine violette (Amethyst-) Farbe auf irdenen Waaren zu erhalten. In den meisten dieser Fälle zeichnet sich der Pyrolusit seines größeren Sauerstoffgehaltes wegen am vortheilhaftesten aus, in keinem ist er von Nachtheil, daher er allein als der ächte Braunstein anzusehen ist. Kämen nun diese verschiedenen Manganerze unvermischt unter dem Namen Braunstein im Handel vor, so würde es leicht seyn, stets den ächten an seinen mineralogischen Eigenschaften erkennen zu können. Auf der Grube selbst aber hat schon eine absichtliche Mischung der mit einander brechenden Erze statt, wie wohl unterrichtete Grubenbesitzer auch den Pyrolusit für sich aushalten und ihn unter dem Namen Braunstein-Stuff zu höheren Preisen in den Handel bringen. Am gewöhnlichsten ist die Vermischung mit Psilomelan und Manganit, welche beide zuweilen auch für sich allein als Braunstein in den Handel kommen. Seltener sind Beimischungen von Braunit und Hausmannit. Ausserdem enthält aber selbst der ausgehaltene Pyrolusit noch Baryt, Schwerspath und andere beibrechende Gang- und Gesteinarten. Es geht hieraus hervor, dass vorzüglich bei der Anwendung zur Darstellung von Chlor der Braunstein genau untersucht werden muss. Zunächst müssen Fabrikanten dafür sorgen, so viel als möglich unvermischten Pyrolusit (Stoffbraunstein) im nicht pulverisirten Zustande zu erhalten. Alsdann ist neben der mineralogischen Ueberzeugung, dass die Stücke wirkliche Pyrolusit sind, noch zu untersuchen, wie groß der Gehalt an erdigen Beimischungen ist) was dadurch geschieht, dass man ein Fass voll davon gröblich zermahlen lässt und eine Probe davon der chemischen Untersuchung unterwirft, um nicht zu viel Säure und Kochsalz damit zu vermischen. Hat man es aber, wie dies gewöhnlich der Fall ist, mit vermischtem Braunstein zu thun, so bleibt nur übrig, nachdem er fassweise gut gemischt ist, direct die chemische Probe damit vorzunehmen. Mit dieser unerlässlichen chemischen Prüfung des Braunsteins haben sich besonders Turner (a. a. O.), Berthier (*Annales de Chim. et Phys.* LI, p. 79), Duflos (*Neue Jahrbücher der Chem. und Physik* IV, p. 81), Zenneck (*Erdmanns Journ.* Bd. 18. p. 75), und vorzüglich Gay-Lussac (s. Chlorometrie) beschäftigt. Turner giebt an, den Braunstein mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zu behandeln, das davon sich entbindende Chlor in Wasser in einer umgestülpten schmalen Glocke aufzusammeln und darauf zu bestimmen, wie viel von einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, von bestimmtem Salzgehalt, zersetzt wird,

um allen Chlorgeruch wegzunehmen. Aus der verbrauchten Menge der Salzlösung schließt man auf den Chlorgehalt der Flüssigkeit. Die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul muss zuvor mit reinem und mineralogisch bestimmtem Pyrolusit graduirt seyn. Duflos fängt auf ähnliche Weise das, sich aus einer gegebenen Menge mit Salzsäure behandelten Braunsteins entbindende, Chlor in Wasser auf, und gießt zu dem so gewonnenen wässerigen Chlor so lange eine Flüssigkeit, die auf 12 C. Z. 120 Gr. krystallisirtes Chlorbarium enthält und mit schwefeliger Säure gesättigt ist, als noch Bildung von schwefelsaurem Baryt statt hat. Je mehr von der Flüssigkeit verbraucht worden, desto sauerstoffreicher muss der Braunstein seyn, und entsprechen namentlich  $4\frac{1}{2}$  C. Z. der Probedüssigkeit 16 Gran reinen Manganüberoxyds. — Zenneck zerlegt eine gegebene Menge Braunstein ebenfalls durch Salzsäure, fängt das Chlor davon über einer gesättigten Kochsalzlösung auf und bestimmt dessen Volumens-Menge. 91,8 C. Z. bei 10° R. und 28 P. Z. Barometerstand entsprechen 100 Gran reinem Manganüberoxyds. Auch leitet Zenneck das Chlor in einen Ueberschuss von verdünntem wässerigen Ammoniak und schließt aus der dabei freiwerdenden Menge Stickstoffgas auf die Menge des Chlors. 0,3 C. Z. Stickstoffgas entsprechen 1 Proc. Sauerstoff im Braunstein. — Berthier zerreibt 1 Thl. des gegebenen Braunsteins und kocht ihn mit 5 Thln. krystallisirter Kleesäure und Wasser, wobei sich 1 Thl. der letztern auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs im Oxyde zu Kohlensäure oxydirt, die er in Barytwasser leitet. Von dem dadurch gefällten kohlen-sauren Baryt entsprechen 24,66 Thl. einem Thl. Sauerstoff im Braunstein.

Diese mehr oder weniger umständlichen Untersuchungsarten passen sämmtlich nur für mit erdigen Stoffen nicht verunreinigte Manganerze, und haben daher für die praktischen Chemiker wenig oder gar keinen Werth. Denn nicht allein die Sauerstoffmenge, die im Braunstein wirksam ist, ist für die Anwendung wichtig, sondern vorzüglich auch die Säuremenge, die nöthig ist, um diesen Sauerstoff wirksam auftreten zu lassen; so enthält ein Gemenge von 88,34 Manganit und 21,84 Pyrolusit so viel wirksamen Sauerstoff, und giebt so viel freies Chlor, wie ein Gemisch von 65,51 Pyrolusit mit 44,67 von Säuren nicht zersetzbaren erdigen Stoffen, während ersteres Gemenge beinahe noch einmal so viel Säure zur Zersetzung erfordert, als das letztere.  $2(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 + 5\text{SO}_3$  geben so viel Sauerstoff, oder für die entsprechende Menge Salzsäure, so viel Chlor, wie  $3\text{MnO}_2$  mit 40 Proc. erdiger Beimischung und mit  $3\text{SO}_3$ .

Das zweckdienlichste Verfahren, den Braunstein chemisch zu prüfen, scheint daher das zu seyn, dass man: 1) mittelst des Gay-Lussac'schen Chlorometers (s. Art. Bleichkalk) bestimmt, wie viel Chlor aus einer gegebenen Menge zu erhalten ist, und 2) wie viel Säure zu seiner Zersetzung erforderlich ist. Zu dem Ende wägt man 3,909 Grammen des gegebenen Braunsteins genau ab, übergießt ihn mit Salzsäure, deren Säuregehalt man genau ermittelt hat und nicht über 18 Proc. geht (wovon man 60 bis 80 Grammen nöthig hat, wenn die Säure 18 bis 16 Proc. wasserfreie Säure enthält), in einem passenden Kolben, versieht denselben mit einem Gasleitungsrohr, erwärmt nach und nach bis zum Kochen und leitet das freiwerdende Chlor in  $\frac{3}{4}$  Liter schwacher Kalkmilch unter den beim Bleichkalk angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Nachdem aller Braunstein zersetzt und gelöst worden, ergänzt man die Kalkmilch mit reinem

Wasser, bis ihr Volumen genau 1 Liter beträgt, und untersucht sie jetzt mittelst der chlorometrischen Flüssigkeit auf ihren Chlorgehalt. Zeigt sich der von 3,909 Grammen Braunstein gewonnene flüssige Bleichkalk 100grädig, so hat man es mit wirklichem, auch von erdigen Beimischungen freien Pyrolusit zu thun; in jedem andern Falle muss zur folgenden zweiten Probe geschritten werden. Hierzu ist eine Salzsäure nöthig, deren Gehalt an wasserfreier Salzsäure genau ermittelt ist, welches am einfachsten auf folgende Weise ausgeführt werden kann. Reine Salzsäure verdünnt man so lange mit reinem Wasser, bis sie 10 bis 12° Baumé zeigt oder ein spec. Gewicht = 1,07 bis 1,09 erlangt hat. Hiervon wägt man genau 10 Grammen ab, verdünnt sie mit einer gleichen Menge Wassers und wirft ein genau abgewogenes Stück festen Kalkpaths oder carrarischen Marmors von ungefähr 8 bis 10 Grammen hinein. Unter Bildung von sich lösendem Chlorcalcium erfolgt schwaches Aufbrausen von entweichender Kohlensäure; nachdem dieses vorüber und die Säure völlig vom Kalk neutralisirt worden ist, gießt man die Lösung vom zurückgebliebenen Kalksteinstück ab, bringt dieses auf ein Filter, wäscht es mit reinem Wasser ab, trocknet und wägt es. 5,058 Grammen Gewichtsverlust am Marmorstück entsprechen genau 3,64 Gewichtstheilen wasserfreier Säure. Hat man z. B. ein Kalksteinstück von 8,5 Grammen in 10 Grammen der Säure, die mit 10 Grammen Wasser verdünnt war, gebracht, und hat dasselbe nach der Sättigung der Säure noch ein Gewicht von 6,0 Grammen, d. h. hat es einen Gewichtsverlust von 2,5 Grammen erfahren, so ist

$$5,058 : 2,5 = 3,64 : 1,798,$$

und also in den 10 Grammen der gegebenen Säure 1,798 Grm. wasserfreier Säure, oder in 100 Grm. 17,98 Grm. enthalten. Sind nun mit 60 Grm. einer so bestimmten Säure 3,909 Grm. Braunstein behandelt worden, und hat man den davon erhaltenen Bleichkalk z. B. 59,8 grädig gefunden, so wirft man in den Rückstand des Kolbens ein Stück Marmor von 15 Grm. und lässt dasselbe so lange darin, bis alle freie Säure neutralisirt ist. Es ist begreiflich, dass die Säure, die zu Chlor zersetzt worden, welches letztere theils mit Mangan verbunden, theils als freies Chlor entwichen ist, jetzt nicht mehr auf den Kalk einwirken kann. Sämmtliche 60 Grm. Säure würden nämlich, da

$$10 : 60 = 2,5 : 15$$

sämmtlichen Kalkstein lösen; blieb aber ein Rückstand, so entspricht dieser der Menge der zersetzten oder gebundenen Säure. Das rückständige Stück Kalkstein wiege 7,25 Grm., so sind 7,75 davon durch die überschüssige Säure zersetzt worden; da aber in 60 Grm. Säure (von 17,98 Proc. Gehalt an wasserfreier Säure) 10,788 wasserfreie Säure enthalten sind und 7,75 kohlenaurer Kalk 5,577 wasserfreie Säure zersetzen, so sind 10,788 — 5,577 = 5,211 Grm. wasserfreier Säure zersetzt worden. Bester Braunstein würde zwar 6,52 wasserfreie Säure zersetzt, dagegen 100grädigen Bleichkalk geliefert haben. In Wahrheit verhält sich also der gegebene Braunstein zu dem reinen und echten (dem Pyrolusit), wie 59,8 : 100, was die Chlormenge betrifft, die er geben kann, hinsichtlich der verbrauchten Säure aber wie 6,52 : 5,211. Die Anwendung hiervon ist nun folgende:

Um 100 Liter Chlorgas aus bestem Braunstein darzustellen, sind 390,9 Grm. nöthig und werden dazu 652 Grm. Salzsäure erfordert; um

mittelst des untersuchten Braunsteins aber 100 Liter Chlorgas zu entwickeln, sind nöthig, da

$$59,8 : 100 = 390,9 : 653,7$$

653,7 Grammen, und bedarf man dazu, da

$$390,9 : 521,1 = 653,7 : 871,5$$

871,5 Grammen wasserfreier Salzsäure. Da 2 Liter Chlorgas stets 1 Liter Sauerstoffgas entsprechen, so ist aus der Menge Chlor auch die Menge des Sauerstoffes gegeben, die der Braunstein bei Behandlung mit Schwefelsäurehydrat liefern würde. Da aber beim Glühen 2 Mn O<sub>2</sub> sich in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O zerlegen, so lässt sich aus obigem Versuche nicht unmittelbar bestimmen, wie viel Sauerstoff ein gegebener Braunstein beim Glühen abgeben wird, und ist darüber ein besonderer Versuch anzustellen; hingegen lässt sich aus obigem Resultate ferner bestimmen, wie viel Kochsalz und Schwefelsäure zu einer gegebenen Menge des untersuchten Braunsteins anzuwenden sind. Die Menge des anzuwendenden Kochsalzes muss sich nämlich immer nach der Menge Chlor richten, die durch den Braunstein gewonnen werden kann. Geben nämlich 390,9 Grm. Braunstein 59,8 Liter Chlorgas, so sind dazu, da 1 Liter Chlorgas von 0° R. und 0,76 Druck 3,17017 Grm. wiegt und so viel Chlor in 5,683 Grm. Kochsalz enthalten ist,  $59,8 \times 5,683 = 339,84$  Grm. erforderlich. Die Menge Schwefelsäure, die zur Zersetzung nöthig ist, berechnet man aus der zersetzten Salzsäure und dem freigewordenen Chlor; 390,9 Grm. des untersuchten Braunsteins z. B. zersetzten 521,1 Grm. wasserfreier Salzsäure; davon fielen 59,8 Liter Chlor ab, welche, da ein Liter Chlor 3,26 Grm. wasserfreier Salzsäure entspricht,  $59,8 \times 3,26 = 194,94$  Grm. erfordern; es ist somit das Chlor von  $521,1 - 194,94 = 326,16$  Grm. Säure vom Mangan gebunden worden, und davon entsprechen 36,4 Grm. 49 Grm. Schwefelsäurehydrat, folglich

$$(36,4 : 326,16 = 49 : 439,1)$$

sind 439,1 Grm. Schwefelsäurehydrat zu obiger Menge Braunstein nöthig, wozu noch die Menge zu rechnen, die für die Zerlegung des Kochsalzes erforderlich ist, nämlich:

$$58,67 : 339,84 = 2 \times 49 : 567,8$$

567,8 Grammen zusammen also  $439,1 + 567,8 = 1006,9$  Grm. Nach dem Obigen sind also 390,9 Grm. des untersuchten Braunsteins mit 339,84 Grm. Kochsalz zu mischen und das Gemisch durch 1006,9 Schwefelsäurehydrat (mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt) zu zersetzen.

Will man statt Kochsalz Salzsäure zur Darstellung von Chlor verwenden, so bestimmt man das specif. Gew. derselben und daraus den Gehalt an wasserfreier Salzsäure. Es entspricht jedes Liter Chlorgas, die 390,9 Grm. Braunstein nach obigen Prüfungsverfahren geben, 3,257 Grm. wasserfreier Salzsäure. Zu obigem Braunstein, wovon 390,9 Grm. 59,8 Liter Chlorgas gaben, sind also  $59,8 \times 3,257 = 194,769$  wasserfreie Salzsäure erforderlich. Hat man eine Salzsäure von 22° B. oder 1,21 specif. Gew., so enthalten 100 Grm. davon 42,43 Grm. wasserfreier Säure, daher, indem

$$42,43 : 194,769 = 100 : 459,03$$

459,03 der concentrirten Säure zu der Menge des untersuchten Braunsteins nöthig sind, vorausgesetzt, dass man diese Säure mit der oben berechneten Menge Schwefelsäurehydrats, das zuvor mit seiner doppelten Menge Wasser verdünnt wurde, versetzt hat, nämlich mit 439,1 Grm. Soll der Braunstein blofs mit Salzsäure zersetzt werden, so muss dazu so

viel genommen werden, als zum freiwerdenden Chlor nöthig und eben berechnet worden ist, und außerdem noch das Quantum, welches der Schwefelsäure entspricht, wie oben schon ausgeführt worden ist.

Die angeführten Untersuchungen sind keineswegs schwierig und weiltäufig, und die darauf sich stützende Rechnung noch leichter auszuführen; ferner ist es dabei gleichgültig, ob der Braunstein erdige Beimischungen, kohlsauren Kalk, Baryt, Chlor oder Fluorverbindungen u. s. w. enthält. Eine Mischung von mehreren Fässern auf einmal erfordert nur eine genaue Untersuchung, die alsdann für längere Zeit, bis zur Consumption der Mischung nicht wiederholt zu werden braucht. Versäumt es der Chlorfabrikant, den Braunsteinsorten diese Aufmerksamkeit zu widmen, so wird er nicht nur allein nie auf zuverlässige Resultate zählen können, sondern oft auch Gefahr laufen, statt Chlor Salzsäure zu erhalten; und solchen Versäumnissen (meist wohl aus Unkenntniß) ist es zuzuschreiben, wenn das Bleichen mit Chlor missglückt und deshalb noch immer im Misskredite beim Publikum steht. M.

Braunstein, piemontesischer, s. Epidot.

Braunsteinblende s. Manganglanz.

Braunsteinkies s. Manganglanz.

Braunsteinschaum s. Wad.

Brechweinstein, weinsaures Antimonoxyd-Kali; *tartras stibico kalicus*; *tartarus stibiatus*; *émétique*. Entdeckt von Mynsicht 1631, zuerst untersucht von Wallquist. Formel:  $T, Sb_2 O_3, KO + 2aq$ .

Zusammensetzung:

	In 100 Theilen.
1 At. Weinsäure . . . . .	1661,4 . . . . . 37,85
1 At. Kali . . . . .	589,9 . . . . . 13,44
1 At. Antimonoxyd . . . . .	1912,9 . . . . . 43,58
1 At. kryst. Brechweinstein	4389,1 . . . . . 100,00
oder:	
1 At. wasserfr. Brechweinst.	4164,2 . . . . . 94,88
2 At. Wasser . . . . .	224,9 . . . . . 5,12
1 At. kryst. Brechweinstein	4389,1 . . . . . 100,00

**Eigenschaften.** Der Brechweinstein ist in Wasser löslich und zwar, nach Brandes bei 7° R. in 18,994 Theilen, bei 17° in 12,658 Thln., bei 25° in 8,256 Thln., bei 30° in 7,092 Thln., bei 48° in 5,600 Thln., bei 50° in 4,830 Thln., bei 60° in 3,210 Thln., bei 70° in 3,020 Thln., bei 80° in 2,780 Thln. Eine kochendheisse Auflösung, bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet, giebt demnach nahe  $\frac{6}{7}$  ihres anfänglichen Gehaltes an Brechweinstein in Krystallen ab; es erscheinen dieselben scharf ausgebildet, farblos und anfangs von vollkommener Durchsichtigkeit, welche an der Luft sehr bald durch oberflächliche Verwitterung verschwindet, so dass das Salz dadurch porcellanartig wird, ohne seinen Zusammenhang einzubüßen. Die Form der Krystalle ist eine Combination der rechteckigen Säule mit einem Octäeder, dessen Flächen über die der ersteren meist sehr überwiegend sind. Nach Bernhardt ist die Grundgestalt ein rhombisches Octäeder. Auf die Zunge gebracht, erregt der Brechweinstein anfangs einen eigenthümlich süßlichen, dann einen widrig-metallischen Geschmack und hinterlässt eine ziemlich anhaltende,





polverbindung, welche der Weinstein mit Borsäure bildet, ein ganz gleiches Verhalten in der Hitze beobachtete; auch aus dieser Verbindung treten in höherer Temperatur zwei Atome Wasser aus, die, da man keine Reduction der Borsäure hier annehmen kann, auf Kosten der Elemente der Weinsäure gebildet werden müssen. Welche Ansicht man darüber auch haben mag, soviel ist gewiss, Brechweinstein und Borsäure-Weinstein enthalten bei 100° getrocknet 2 Atome Sauerstoff mehr, als die andern neutralen weinsäuren Salze, und werden in Beziehung auf ihren Sauerstoffgehalt diesen gleich, wenn beide auf 300° erhitzt werden. Der Brechweinstein ist ein basisches Salz oder auch eine Verbindung von neutralem weinsäurem Kali mit basisch weinsäurem Antimonoxyd, insofern die Weinsäure jederzeit nur 2 At. Sauerstoff in den Basen der neutralen Salze voraussetzt. — Wird die bei 300° zurückbleibende Verbindung ( $C_8H_4O_8, Sb_2O_3, KO$ ) in Wasser gebracht, so nimmt sie davon soviel auf, als erforderlich ist, um wieder  $C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO$  zu bilden.

Eine Auflösung von Brechweinstein röthet Lackmus und wird von Alkohol vollkommen niedergeschlagen. Bei der Glühhitze in verschlossenen Gefäßen trocken erhitzt, zerlegt er sich vollkommen unter Hinterlassung von Antimon-Kalium. — Die stärkeren Mineralsäuren schlagen aus der concentrirten wässrigen Lösung basisch schwefel- etc. saures Antimonoxyd mit basisch weinsäurem Antimonoxyd nieder, indem neutrales weinsäures Antimonoxyd-Kali gelöst bleibt. Kohlensäure Alkalien bewirken erst nach einiger Zeit, Kalkwasser sogleich eine Fällung. Schwefelwasserstoff fällt Antimonsulfürhydrat und Weinstein. Weinsäurelösung vermag eine beträchtlich größere Menge Brechweinstein aufzunehmen, als bloßes Wasser; er nimmt dabei ein zweites Atom Säure auf und verwandelt sich in neutrales weinsäures Antimonoxyd-Kali:  $2T, KO, Sb_2O_3; H_4O_2 + 5aq.$  Chinarindeabsud fällt den Brechweinstein ebenfalls.

**Darstellung.** Der Brechweinstein entsteht im Allgemeinen, wenn Antimonoxyd für sich oder antimonoxydhaltige Antimonpräparate, wie Crocus, Spießglanglas, Spießglangasche, Algarothpulver und basisch schwefelsaures Antimonoxyd mit Weinstein und Wasser entweder erhitzt, oder auch nur digerirt werden. Seitdem man Kenntniss von der Zusammensetzung des Brechweinsteins besitzt, hat man die älteren empirischen und zum Theil abentheuerlichen Vorschriften verlassen und verfolgt den rationellen Weg. Als die besten Verhältnisse, von Bucholz angegeben, werden jetzt beinahe ausschließend die nachstehenden befolgt. Es werden nach ihm 3 Theile fein zerriebenes, reines Antimonoxyd mit 4 Theilen Weinsteinrahm (der Theorie nach sollten auf 3 Theile des ersteren 3,7 Theile des letzteren kommen) mit Wasser zu einem dünnen Brei sorgfältig gemischt und, unter fortwährender Ersetzung des verdunsteten Wassers, mehrere Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr 70° erhalten. Wenn der Weinstein gebunden und das Gemisch aufgehört hat, sich sandig anzufühlen, setzt man soviel kochendes Wasser zu, als nöthig, um das gebildete Salz aufzulösen, nämlich 6—8 Theile, läßt das Ganze einige Minuten aufsieden, bringt es heiß auf ein Filter und läßt die klare Auflösung krystallisiren. Die Mutterlauge wird so lange wiederholt abgedampft, als sie noch Brechweinstein liefert und sämmtlich erhaltene Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Man sollte aus obigen 6,7 Theilen Gemisch nahe 6,9 Theile Brechweinsteinkrystalle erhalten, die Ausbeute fällt aber jederzeit, abgesehen von dem Arbeitsverluste, geringer aus. Der Brechweinstein ist nämlich nicht das einzige Product

der Einwirkung des Antimonoxyds auf Weinstein. Wie jedem Pharmaceuten bekannt ist, bleibt zuletzt eine an Antimonoxyd und Kali reiche Mutterlauge von saurer Reaction übrig, aus welcher man nur sehr schwierig und erst nach langem Stehenlassen zuweilen (von denen des Brechweinsteins verschiedene) Krystalle erhält. Wird die Mutterlauge geradezu abgedampft, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer amorphen gummosen Salzmasse von meist stark ins braune ziehender Farbe, deren Gewicht etwa  $\frac{1}{7}$  von dem des Brechweinsteins beträgt. Versetzt man etwas von der Mutterlauge mit einem Ueberschuss von Weingeist, so fällt ein krystallinischer Niederschlag, welcher Brechweinstein ist, während die Flüssigkeit antimon- und kalifreie Weinsäure zurückbehält. Es ist demnach das in der Mutterlauge enthaltene Salz ein Brechweinstein mit mehr Weinsäure als der gewöhnliche; er kann sehr rein erhalten werden, wenn man Weinsäure und Brechweinstein zusammen auflöst und die Lösung abdampft. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

2 $\bar{T}$	=	3322,8 . . .	54,92
2 $H_2O$	=	224,9 . . .	3,72
KO	=	289,9 . . .	9,75
$Sb_2O_3$	=	1912,9 . . .	31,61
		6050,5 . . .	100,00

und seine rationale Formel  $\bar{T}, Sb_2O_3, KO + \bar{T}, 2 aq.$ , d. h. es ist neutraler Brechweinstein, wenn man den gewöhnlichen als basisches Salz betrachtet. Das gleichzeitige Auftreten des neutralen Brechweinsteins mit dem gewöhnlichen, scheint mit dessen Zusammensetzung auf den ersten Blick nicht vereinbar. Das Salz der Mutterlauge enthält nämlich im Verhältniss ein Atom Kali weniger als der Weinstein, welches man im Brechweinstein nicht wieder findet. Das überschüssige Antimonoxyd, welches vor der Krystallisation abfiltrirt wird, enthält aber Antimonoxyd-Kali, und giebt somit über jenen Verlust Aufschluss. Die Formeln zeigen sehr einfach, dass aus Weinstein und Antimonoxyd ausser Brechweinstein bei Bildung von jenem Salze noch Antimonoxyd-Kali entstehen müsse.

3 At. Weinst. u. 3 At. Antimonoxyd =  $3\bar{T} + 3KO + 3Sb_2O_3 + 3 aq.$  wenig.  
 1 At. neutralen Brechweinstein . . =  $2\bar{T} + KO + Sb_2O_3 + 2 aq.$

$\bar{T} + 2KO + 2Sb_2O_3 + aq.$  weniger

---

1 At. Brechweinstein . . . . . =  $\bar{T} + KO + Sb_2O_3$

giebt 1 At. Antimonoxyd-Kali . . . . .  $KO + Sb_2O_3$

Die Brechweinstein-Mutterlauge ist nicht immer von derselben Art. Zuweilen findet man anstatt des neutralen Brechweinsteins, unter Bedingungen, die man übrigens nicht genau kennt, ein andres höchstlösliches, aber leicht in sternförmig gruppirten Nadeln anschießendes Salz, welches man auch aus neutralem Brechweinstein darstellen kann. Zu dem Ende verdampft man eine Lösung davon zur Syrupconsistenz und lässt rasch erkalten. Die anfangs durchsichtige Masse gerinnt zu einer weissen undurchsichtigen unter Ausscheidung eines neuen schwerlöslichen Salzes. Wenn man die Hälfte einer Lösung von neutralem Brechweinstein mit kohlen-sauren Kali genau neutralisirt und dann zur andern fügt, so entsteht es ebenfalls. Es ist dieses Salz nach der Formel  $\bar{T}, KO, Sb_2O_3 + 3\bar{T}, 3KO, 3 aq.$  zusammengesetzt; eine Verbindung also von 1 At. Brechweinstein mit 3 At. sauren weinsäuren Kali. Fügt man nun so lange kohlen-saures Kali zu demselben, als noch Aufbrausen entsteht, so ver-

wandelt es sich in jenes sehr lösliche, krystallisirbare, welches bisweilen in den Mutterlaugen vorkommt.

Wenn dieselben, wie in den meisten Fällen, aus neutralem Brechweinstein bestehen, so lässt sich dieser dadurch wieder zu Gute machen, dass man ihn mit kohlensaurem Kali behandelt, wobei Brechweinstein und Weinstein entstehen.

Stellt man Algarothpulver durch Fällen eines aus käuflichem Schwefelantimon und gewöhnlicher Salzsäure dargestellten Antimonchlorürs dar, so erhält man es in einem für die Bereitung von Brechweinstein sehr geeigneten Zustande der Reinheit, indem die fremden Metalle, besonders das Arsen, in der Flüssigkeit zurückbleiben. Am besten kocht man (nach Henry) auf 2 Theile Algarothpulver 5 Theile Weinstein mit einer hinreichenden Menge Wassers einige Zeit hindurch und lässt alsdann krystallisiren.

Die Pharmakop. Edinbrg. enthält eine in ökonomischer Beziehung vortheilhafte Vorschrift, gemäß welcher man gleiche Gewichtstheile basisch-schwefelsaures Antimonoxyd (samt dem etwa beigemengten Schwefel, welcher zurückbleibt) und Weinstein nach der vorhin beschriebenen Art behandelt und das angeschossene Salz durch Umkrystallisiren reinigt.

Die ältesten Vorschriften bedienen sich des sogenannten Spießglanzglases (*vitrum ant.*), bekanntlich ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Antimonoxyd und Schwefelantimon, dessen Anwendbarkeit davon abhängt, dass das Oxyd unter den geeigneten Umständen zum Theil ausgezogen und *Crocus Antimonii* abgeschieden wird. Vor seiner Anwendung muss es, seines compacten, dichten Zustandes wegen, aufs feinste zerrieben und mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen Weinstein gemengt werden. Sein Gehalt an Eisen, welches ein dem Brechweinstein analoges Salz als Oxyd zu bilden vermag, machen es nicht sehr empfehlenswerth.

Da die Spießglanzasche vermöge ihrer Darstellung wenig Antimonoxyd, sondern hauptsächlich antimonige Säure enthält, so kann Geigers Erfahrung, nach welcher dieses Präparat eine arme und unreine Ausbeute liefert, nicht auffallend erscheinen.

Außer den erwähnten Antimonpräparaten hat man endlich noch den *Crocus Antimonii*, wie in der früheren schwedischen Pharmakopöe, angewendet und denselben mit Weinstein gekocht, filtrirt und zur Trockne verdampft, eine Operation, die nothwendig ein unreines, wechselndes und also schlechterdings verwerfliches Präparat bedingt. Neuere Apothekerbücher gestatten daher der pharmazeutischen Praxis nur krystallisirten Brechweinstein, als von constanter Zusammensetzung und stets frei von Arsenik (*Serullas*).

Es leuchtet von selbst ein, dass in den zuletzt angeführten Fällen, wo man nicht reines Oxyd, sondern oxydhaltige Präparate anwendet, alle fremden Metalle, Arsenik etc., so wie die Säuren in der Mutterlauge, zurückbleiben und diese zur weiteren Verwendung untauglich machen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen in freiem Weinstein, Eisen und Arsenik. In Gegenwart des ersteren erzeugt zugesetzter Schwefelwasserstoff sogleich rothe Flecken, welche sich sonst erst nach Stunden langsam absetzen. Ferrocyankalium beweist das Vorhandenseyn von Eisen durch die bekannte blaue Farbe. Von dem Arsenikgehalt überzeugt man sich auf die gewöhnliche Weise (vergl. Art. Arsen, Entdeckung dess.).

Man hat angefangen, sich des Brechweinsteins als Mordant in der Färberei zu bedienen, ohne großen Einfluss auf die Consumtion; aber

ungleich wichtiger ist seine medicinische Anwendung; er ist eins der allerunentbehrlichsten Mittel. In den gewöhnlichen Dosen von 1—4 Gran wirkt er anfangs (auf Thiere, besonders Pferde, ausschließend) schweißtreibend, in größerer Gabe als energisches Brechmittel. Weiterhin wird seine Wirkung gefährlich und, zu  $\frac{1}{2}$  Unze gegeben, tödtlich. Chinadekotte sind wirksame Gegengifte.

J. L.

## Brein s. Arbol-a-Brea-Harz.

Breislakit hat man, zu Ehren des italienischen Mineralogen Breislak, ein in zart haarförmigen Krystallen auf Blasenräumen und Wandungen von vesuvischer Lava vorkommendes und oft von kleinen Nephelin-Krystallen begleitetes Mineral genannt. Es ist metallglänzend, röthlich bis bräunlich, auch grau. Vor dem Löthrohr schmilzt er zur schwarzen, fast metallisch glänzenden Schlacke, die dem Magnete folgsam ist. Mit Phosphorsalz giebt es eine Kupferreaction. Eine nähere Untersuchung fehlt noch darüber.

R.

Bremergrün, bläulich grüne Farbe des Handels, ähnlich dem Braunschweigergrün. Der Hauptbestandtheil des Bremergrüns ist basisch kohlensaures Kupferoxyd. Außerdem enthält es noch kohlen saure Bittererde, oder kohlen sauren Kalk und Thonerde, so dass es scheint, als ob es durch Niederschlagung einer Auflösung von Kupfervitriol, Bittersalz und Alaun durch Kali oder Natron bereitet werde. Die Thonerde und die Bittererde geben der Farbe Lockerheit. Nach der Angabe von Bley wird ein schönes, blaugrünes Bremergrün erhalten, wenn 1 Th. Kupfervitriol in 10 Th. Wassers gelöst, mit etwas Salpetersäure versetzt, 8 Tage lang an der Luft ruhig stehen gelassen wird, worauf man filtrirt, frisches Kalkwasser hinzusetzt, mit filtrirter Potaschelösung niederschlägt und dem ausgewaschenen Niederschlage mit Gummiwasser Glanz ertheilt.

J. L.

Brennbarkeit, Die Eigenschaft eines Körpers, zu brennen, d. h., sich, unter Entwicklung von Licht und Wärme, mit einem andern Körper zu verbinden, vorzugsweise mit Sauerstoff, weshalb man unter brennbaren Körpern gemeinlich solche versteht, die sich bei Zutritt von atmosphärischer Luft entzünden lassen. Siehe Feuer, Flamme, Verbrennung.

P.

Brennstahl, durch Glühen mit Kohle, bei Abschluss der Luft, in Stahl verwandeltes Stabeisen. S. Cämentstahl.

Brennstoffe, Brennmaterial, Heitzmittel, werden diejenigen brennbaren Körper genannt, welche zur Hervorbringung und Unterhaltung der für die Zwecke der Haushaltung und vieler Gewerbe erforderlichen Wärme und Hitze dienen. Die wichtigsten derselben sind: Das Holz und die Holzkohle, die Steinkohle und die Coaks, die Braunkohle und der Torf.

Von untergeordneter Bedeutung sind eine Anzahl von Brennstoffen, die entweder nur im Kleinen oder, wegen ihres seltenen Vorkommens, nur an wenigen einzelnen Orten angewendet werden. Hierher gehören: der Weingeist, der Holzgeist, und die mehr zur Erleuchtung dienenden Stoffe, wie thierische und vegetabilische Fette, Oele und Wachs, sodann die brennbaren Gase, wie Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas, aus welchem letzterem viele der natürlichen Quellen von brennbaren Gasen, namentlich die der heiligen Feuer von Baku in Indien, bestehen. Auch das Steinöl und der Asphalt, so wie bituminöse und kohlenreiche Schiefer und Mergel, Moose, getrocknete Seepflanzen und

getrockneter Mist, werden an manchen Orten als Brennmaterial benutzt.

Das Holz ist, insofern es sich stets auf die unmittelbarste Weise der Anwendung darbietet, das wichtigste aller Brennmaterialie. Seine Bestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und eine kleine Menge unverbrennlicher anorganischer Stoffe, die man in der Asche findet, welche, im Durchschnitt nicht mehr als 1—3 Procent betragend, von keinem Einfluss auf den Brennwerth des Holzes ist. Derselbe ist daher abhängig von den Verhältnissen, in welchen die genannten Bestandtheile darin enthalten sind, denn je mehr brennbare Stoffe dasselbe enthält, je mehr Sauerstoff es folglich zur Verbrennung aus der Atmosphäre aufnehmen muss, desto größer ist sein absoluter Brennwerth. Aus den weiter unten angeführten Bestimmungen geht nun hervor, dass die verschiedenen Holzarten bei gleichen Gewichten so ziemlich gleiche Zusammensetzung und folglich einen annähernd gleichen absoluten Brennwerth besitzen.

Das specifische Gewicht der Holzarten ist außerordentlich verschiedenen, weshalb für gleiche Raumtheile der aus der chemischen Zusammensetzung einer Holzart hervorgehende Brennwerth außerordentlich geändert wird, indem es klar ist, dass die dichteren Holzarten in gleichem Raume mehr brennbare Stoffe enthalten, als die minder dichten.

Aus der genauen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des specifischen Gewichts der Holzarten, lassen sich demnach die absoluten Brennwerthe, sowohl für gleiche Gewichte, als auch für gleiche Maasse derselben, theoretisch ableiten. Die Anwendungen, welche diese theoretisch gefundenen Werthe in der Praxis durch verschiedene Umstände erleiden, und wonach die Holzarten einen relativen Brennwerth erhalten, sollen später betrachtet werden.

Das specifische Gewicht des künstlich luftfrei gemachten Holzes ist 1,46 bis 1,53. Im gewöhnlichen Zustande schließt das Holz bei seiner großen Porosität eine beträchtliche Menge von Luft ein und hat daher ein geringeres specifisches Gewicht, als das Wasser. Es beträgt 0,387 bei dem leichtesten Holze, dem Pappelholze, und 0,872 bei dem Pflaumen- und 0,942 bei dem Buchsbaumholze, dem schwersten der inländischen Holzarten. Einige amerikanische Hölzer sind schwerer, als Wasser, wie Guajakholz, das 1,263 und Ebenholz, das 1,213 wiegt. Nach Bull wiegt je ein Kubikmeter der folgenden Holzarten an Kilogrammen: Eiche 479, amerikanische Eiche 431, Buche 404, Birke 299, Kiefer 250, Pappel 221. Diese verschiedene Dichte der Holzarten ist in der Praxis längst erkannt, und dieselben darnach in schwere oder harte, und in leichte oder weiche Hölzer unterschieden worden.

Die chemische Zusammensetzung der Holzarten lässt sich zum Theil aus den Analysen der reinen Holzfasern von Gay-Lussac und Thénard erschließen, weil dieselbe bei allen Holzarten einerlei Zusammensetzung hat und da sie im Durchschnitt 96 Procent, oder die Hauptmasse alles Holzes macht, so wird daraus wahrscheinlich, dass der Brennwerth der verschiedenen Holzarten annähernd gleich ausfällt. Dies bestätigten auch die Analysen von Petersen und Schoedler, welche 24 Holzarten in dem Zustande analysirten, wie sie zum Brennen verwendet werden, folglich mit Einschluss der darin etwa abgelagerten weiteren Stoffe, wie Zucker, Stärke, Harze, Gummi u. s. w.

In der folgenden Tabelle sind nun zusammengestellt: In der ersten Kolonne die Namen der Holzarten; in der zweiten die specifischen Gewichte nach den Bestimmungen von Karmarsch, in der dritten ihr Gehalt

an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 100 Theilen nach *Petersen* und *Schoedler*. Die analysirten Holzarten waren zu Ende des Winters gehauen und nach dem Pulvern bei 100° von allem hygroskopischen Wasser befreit. Diese Abtheilung zeigt, dass bei allen Holzarten der Kohlenstoffgehalt 48 bis 50 Procent beträgt und dass dieselben Sauerstoff und Wasserstoff in dem Atomverhältniss von 1:2 enthalten, so dass das Holz als eine Verbindung von Wasser mit Kohle angesehen werden könnte. Bei mehren Holzarten ist der Wasserstoff in einem kleinen Ueberschuss vorhanden. — In der vierten Kolonne ist diejenige Menge von Sauerstoff angegeben, welche die in 100 Theilen einer Holzart enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen zum vollständigen Verbrennen, der Rechnung nach, erfordern, nachdem man den im Holze selbst enthaltenen Sauerstoff, der an der Verbrennung ebenfalls Theil nimmt, abgezogen hat. Diese Kolonne drückt also den absoluten Brennwerth der Holzarten, bei gleichem Gewichte, aus. Die fünfte Kolonne enthält die absoluten Brennwerthe der Holzarten bei gleichem Volumen, welche berechnet wurden, indem man das specifische Gewicht eines jeden Holzes mit dem in der vierten Kolonne für dasselbe angegebenen Brennwerthe multiplicirte.

I. Holzart.	II. Specifisches Gewicht.	III. 100 Theile enthalten im Mittel aus 2 nahe übereinstimmenden Analysen:			IV.   V. Absoluter Brennwerth für gleiche Gewichte   gleiche Maaße	
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	gleiche Gewichte	gleiche Maaße
Linde. <i>Tilia europaea</i> . .	0,559	49,408	6,861	43,731	140,523	78,552
Korkulme. <i>Ulmus suberosa</i> . . . . .	0,568	50,486	6,425	43,389	139,408	78,982
Weißstanne. <i>Pinus Abies</i> .	0,481	49,946	6,407	43,647	138,377	65,539
Lärche. <i>Pinus Larix</i> . .	0,565	50,406	6,310	43,584	138,082	77,916
Roskastanie. <i>Aesculus Hippocastanum</i> . . . . .	0,551	49,077	6,714	44,209	138,002	76,039
Buchsbaum. <i>Buxus sempervirens</i> . . . . .	0,942	49,368	6,521	44,111	137,315	129,349
Ahorn. <i>Acer campestris</i> .	0,654	49,803	6,307	43,890	136,960	89,563
Kiefer. <i>Pinus sylvestris</i> .	0,763	49,937	6,250	43,813	136,931	104,475
Fichte. <i>Pinus picea</i> . . .	—	49,591	6,384	44,025	136,886	—
Pappel. <i>Populus alba</i> . .	0,387	49,699	6,312	43,989	136,628	52,874
Birnbaum. <i>Pyrus communis</i> . . . . .	0,732	49,395	6,351	44,254	135,881	100,195
Wallnuss. <i>Juglans regia</i> .	0,660	49,113	6,443	44,444	135,690	89,555
Erle. <i>Betula Alnus</i> . . . .	0,538	49,196	6,217	44,587	133,953	72,055
Weide. <i>Salix fragilis</i> . .	—	48,839	6,360	44,801	133,951	—
Eiche. <i>Quercus Robur</i> .	0,650	49,432	6,069	44,499	133,472	86,756
Aepfelbaum. <i>Pyrus Malus</i> .	0,734	48,902	6,267	44,831	133,340	97,871
Esche. <i>Fraxinus excelsior</i> .	0,670	49,356	6,075	44,569	133,251	89,278
Birke. <i>Betula alba</i> . . . .	0,738	48,602	6,375	45,023	133,229	98,320
Kirschbaum. <i>Prunus Cerasus</i> . . . . .	—	48,824	6,276	44,900	133,139	—
Akazie. <i>Robinia pseudacacia</i> . . . . .	—	48,669	6,272	45,059	132,543	—
Pflaumenbaum. <i>Prunus domestica</i> . . . . .	0,872	49,311	5,964	44,725	132,088	115,190
Weißbuche. } <i>Fagus syl-</i>	0,728	48,533	6,301	45,166	132,312	96,322
Rothbuche. } <i>vatica</i> . . . . .	0,725	48,184	6,277	45,539	130,834	94,853
Ebenholz. <i>Diospyrus Ebenum</i> . . . . .	1,213	49,838	5,352	44,810	128,478	155,842

Die Dichte des Holzes modificirt ferner dessen Verbrennung noch auf besondere Weise dadurch, dass bei den leichteren Holzarten die größeren Zwischenräume der Holzfaser einen leichteren Luftzutritt gestatten, woher eine vollkommene Verbrennung stattfinden kann, indem das Holz durch den Verbrennungsprocess fast vollständig in brennbare Gase (Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas verwandelt wird, so dass die leichten Holzarten mit ausgezeichnet starker Flamme und Hinterlassung von sehr wenig Kohle verzehrt werden. Umgekehrt verhalten sich die dichten Holzarten; sie verbrennen fast nur an der äußern Oberfläche, und die Flamme, die sie bilden, wird hauptsächlich von den aus dem innern Kerne gleichsam abdestillirten gasförmigen Producten genährt, bis dieser endlich nur noch aus reiner Kohle besteht und als solche endlich, glühend werdend, eine starke Kohlengluth, mit geringer Flamme, verbreitet. Die Verbreitung der Hitze beim Verbrennen der Brennstoffe geschieht aber auf zweierlei Weise, einmal durch die erwärmt entweichende Luft und dann durch die Wärmestrahlung, welche von der Flamme und der Kohle ausgeht. Da aber nach den Beobachtungen von Pécllet die strahlende Wärme der Flamme  $\frac{1}{4}$ , dagegen die der glühenden Kohle  $\frac{1}{3}$  der ganzen beim Verbrennen entwickelten Wärmemenge beträgt, so ist dies eine weitere Ursache, dass die schweren Holzarten bei gleichem Volumen mehr Wärme entwickeln, als die leichten.

Der Werth des Holzes wird in der Praxis ferner noch bedingt durch den Wassergehalt desselben, denn bei frischem (grünem) Holze wird der Brennwerth vermindert durch die Vermehrung seines Gewichtes durch das einer nicht brennbaren Substanz, des Wassers, sodann durch den Verlust desjenigen Theils der Wärme, der auf Verdampfung dieses Wassers verwendet wird und durch die, in Folge der daher entstehenden Temperaturerniedrigung, unvollkommener stattfindende Verbrennung, welche der entweichende Rauch zu erkennen giebt, der als reiner Verlust zu betrachten ist. Der Wassergehalt der frisch gefällten Holzarten ist sehr verschieden. Er beträgt bei der Hainbuche 20, der Birke 30, Eiche 35, Buche und Kiefer 39, Erle 41, Tanne 45 und bei der Weide und Pappel 50 Procent. Beim Austrocknen des geschlagenen und gescheiterten Holzes enthält dasselbe nach Jahresfrist noch 20 bis 25 Procent Wasser, welches unter den günstigsten Umständen nicht unter 12 bis 10 Procent oder diejenige Menge fällt, die auch das durch künstliche Wärme ausgetrocknete Holz an der Luft wieder annimmt. Als Mittel aus vielen Versuchen wird angenommen, dass ein Pfund durch künstliche Wärme ausgetrockneten Holzes 35 Pfund Wasser, und dass ein Pfund des gewöhnlichen, 20 bis 25 Proc. Wasser haltenden Holzes 26 Pfund Wasser von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  zu erhitzen vermag. Ein Gewichtstheil feuchtes Holz ist demnach als Brennmaterial nur  $\frac{2}{3}$  weniger Werth, als ein gleiches Gewicht des getrockneten Holzes. Da jedoch das Holz meist nach dem Maafse, und nicht nach dem Gewichte verkauft wird, so ist für den Consumenten z. B. eine Klafter grünes Holz und eine Klafter lufttrocknes Holz derselben Art gleich viel werth, wenn er das erstere vor seinem Gebrauche trocken werden lassen kann.

Die Bedingungen endlich, unter welchen die Verbrennung stattfindet, ändern sehr den relativen Werth derselben. In sehr fein zerspaltenen Stücken (Hobelspännen) verbrannt, zeigen die dichten Hölzer dasselbe Verhalten, wie die leichten, und wiederholte Versuche haben gelehrt, dass, wenn Spähne der verschiedensten Holzarten unter gleichen



Umständen vollkommen verbrannt werden, gleichen Gewichten derselben gleiche Heizkraft zukommt. In allen Fällen, wo man die Wirkung des Feuers in einiger Entfernung von der Feuerstelle anwenden will, wie bei den Backöfen, Reverbir-, Porcellan- und anderen Flammöfen, wird dies am besten mittelst der Flamme geschehen, weshalb für diesen Zweck die leichten, stark flammenden Holzarten vorgezogen werden. Bezweckt man dagegen eine Erwärmung der nächsten Umgebung der Feuerstelle, z. B. eines Kessels, so eignen sich dazu am besten die schweren Hölzer, durch die starke Wärmestrahlung ihrer Kohlengluth. Diese ist namentlich bei mehr allmählichen und lange andauernden Erwärmungen von Vortheil. Die Anwendung des wasserhaltigen, grünen Holzes kann sich mitunter zweckmäßig erweisen, z. B. in Vermischung mit Kohlen, wo alsdann die aus ersterm entwickelten Wasserdämpfe zerlegt werden, indem sie in Berührung mit glühenden Kohlen kommen, und Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bilden, wodurch ein stärkeres Flammfeuer gebildet werden kann. Von wesentlicher Bedeutung für das durch ein Brennmaterial erzeugte Resultat ist auch die Temperatur der Verbrennung unterhaltenden Luft. Da nämlich die aus dem Rauchfange entweichende Luft stets eine höhere Temperatur hat, als die unten zuströmende, so geht immer eine gewisse Wärmemenge der Anwendung verloren. Die Luft trete z. B. mit einer Temperatur von  $0^{\circ}$  an das Feuer und entweiche mit  $100^{\circ}$ , so wird alle Wärme unbenutzt bleiben, die erforderlich war, die Luft von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  zu erhitzen. Der Verlust ist um so größer, je mehr der Unterschied der Temperaturen der speisenden und entweichenden Luft beträgt. Er wird vermindert, wenn die erhitzt entweichende Luft zu einer zweiten Wärmung benutzt werden kann, oder wenn man die zutretende Luft durch den Wärmeverlust des eignen oder eines andern Feuers benutzen kann, wie dies bei der Benutzung der Gichtflamme der Hochöfen zum heißen Gebläse geschieht. Die Speisung mit der bis zur Entzündungstemperatur des verbrennenden Stoffes erhitzten Luft, gewährt noch den besondern Vortheil, dass an der Stelle, wo die Verbrennung stattfindet, durchaus keine Wärme zur Erhitzung der Luft abgegeben wird, sondern dass sie nur zur vollständigsten Verbrennung des Heitzmittels dient, so dass die entweichende Luft, ihres Sauerstoffs fast absolut beraubt, nicht im Stande ist, eine unvollkommene Verbrennung des Brennmaterials an solchen Stellen zu bewirken, wo dieselbe für den Zweck der Operation ganz verloren seyn würde (Hochofenfeuerung).

Endlich ist noch zu bemerken, dass auch geschwemmtes Holz, Floss- und Treibholz, durch den Verlust seiner in Wasser löslichen brennbaren Theile eine beträchtliche Verminderung seines Brennwerthes erleidet, so dass bei gleichem Umfange das geschwemmte Holz bis 20 Procent weniger Brennstoff enthalten kann, als ungeschwemmtes derselben Gattung.

Die Holzkohle hinterlässt nach dem Verbrennen  $1-1\frac{1}{2}$  Proc. Asche. Sie nimmt an der Luft 10 bis 12 Procent hygroskopisches Wasser auf. Der absolute Brennwerth der Kohle wird durch die Sauerstoffmenge ausgedrückt, welche ihr Procentgehalt an Kohlenstoff zur Verwandlung in Kohlensäure erfordert, der für gleiche Gewichte jeder Kohlenart fast derselbe ist. Außerdem wechselt der Brennwerth der Kohle, wie der des Holzes, nach Wassergehalt und Dichte derselben. Wasserhaltige Kohle verbrennt mit größerer Flamme, als vollkommen trockne. Die Dichte der Kohle ist abhängig von der Holzart, die sie lieferte, und von der Verkohlungsweise. Schweres, ungeschwemmtes Holz liefert eine

dichtere, mithin vorzüglichere Kohle, als leichtes oder geschwemmtes Holz; die Kohle des Astholzes ist dichter, als die des Stammholzes. Die Kohle ist ferner dichter, wenn sie in gemauerten, verschlossenen Behältern gewonnen wurde, wo fast nur ein Abdestilliren von Wasser und wenig Kohle haltenden Producten stattfindet, als die in Meilern erzeugte Kohle; bei der immer ein Theil des Kohlenstoffs verbrennt, wodurch dieselbe poröser ausfällt. Die glühende Kohle besitzt ein großes Wärmestrahlungsvermögen. Die von derselben durch Ausstrahlung verbreitete Wärme beträgt nach Péclet ein Drittel von der beim Verbrennen der Kohle überhaupt erzeugten Wärmemenge. Sie wird daher hauptsächlich da angewendet, wo in einem verhältnissmäßig kleinen Raume eine starke Hitze auf die nächste Umgebung gerichtet werden soll.

Die Steinkohlen. Zu den Steinkohlen werden hier, mit Ausschluss des Anthracits, nur die schwarzen Kohlen der Kohlenformation gerechnet, welche keine Spur pflanzlicher Organisation zeigen. Sie werden im Allgemeinen auch Schwarzkohlen genannt und sind nächst dem Holz das wichtigste aller Brennmaterialie. Sie bieten eine außerordentliche Verschiedenheit in Ansehn und Verhalten dar, und die Arten derselben haben an den Orten, wo sie vorkommen, die verschiedensten Benennungen erhalten, welche, hier anzuführen, um so unnöthiger ist, als alle Steinkohlensorten sich nach ihrem Verhalten in der Hitze in drei Gruppen bringen lassen, welche in den Gewerben durch die Namen der Backkohlen, Sandkohlen und Sinterkohlen unterschieden werden.

Zur Bestimmung des Brennwerthes der Steinkohle ist ihre Zusammensetzung von Richardson, Regnault und Karsten untersucht worden (s. Steinkohle). Die Analysen derselben zeigen, dass alle Steinkohlenarten in 100 Theilen mehr Kohlenstoff enthalten, als das Holz, und der Betrag desselben wechselt zwischen 76 bis 87,9 Procent, weshalb der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff geringer ausfallen muss, als bei dem Holze. Der Wasserstoffgehalt bleibt sich bei allen Steinkohlenarten ziemlich gleich und beträgt 4 bis 5 Procent, während der Sauerstoff von 3 bis 16 Procent veränderlich ist, jedoch stets bedeutend weniger ausmacht, als zur Verbrennung des Wasserstoffs erforderlich seyn würde. Außerdem enthalten die Steinkohlen eine kleine, nicht genau bestimmbare Menge von Stickstoff, welche die Höhe von 1,5, höchstens 2 Proc. derselben erreichen kann. Der Aschengehalt beträgt in der Regel 1 bis 5 Procent, bei einzelnen Steinkohlenarten ist er jedoch auf 13 bis 14 Procent steigend gefunden worden. Findet sich in dieser Asche Eisenoxyd, so lässt sich darauf rechnen, dass die Kohle Schwefelkies enthielt, welcher ihrer Anwendbarkeit nachtheilig ist. War die Asche reich an Thonerde, so ist anzunehmen, dass der in der Analyse gefundene Wasserstoffgehalt etwas zu hoch ist, da die Thonerde eine kleine Menge Wasser hartnäckig zurückhält und erst beim Glühen verliert. Das specifische Gewicht der Steinkohlen liegt sehr gleichbleibend innerhalb der Grenzen von 1,28 bis 1,35.

Dichte und Zusammensetzung verleihen demnach der Steinkohle einen sehr bedeutenden Brennwerth, wie bei der unten folgenden Zusammenstellung mit anderen Brennstoffen gezeigt werden soll. Wegen ihrer großen Dichte erfordern sie jedoch eine sehr hohe Entzündungstemperatur und einen starken Luftzug. Sie bilden beim Verbrennen eine mehr oder weniger starke Flamme, was vornehmlich durch ihren Gehalt an Wasserstoff bedingt wird. Wasserdämpfe, die mit glühender Steinkohle in Berührung kommen, vermehren durch ihre Zersetzung die Flamme,

weshalb Steinkohlen häufig stark angefeuchtet in das Feuer gebracht werden. Die glühende Steinkohle besitzt ein außerordentlich großes Wärmestrahlungsvermögen und übertrifft darin die Holzkohle.

Wegen der großen Verschiedenheit der Steinkohlenarten ist es unmöglich, die Heizkraft derselben, durch die Erhitzung von Wasser, im Allgemeinen auszudrücken. Als Mittelwerth ergeben die vorhandenen Versuche, dass ein Pfund trockner Steinkohlen 60 Pfd. Wasser, von 0° bis 100° zu erhitzen vermag.

Bei der trocknen Destillation liefern die Steinkohlen flüchtige Producte und als Rückstand eine Kohle, welche Coak (spr. Coak) genannt wird. Dabei verändern einige Steinkohlen ihre Form nur wenig, indem dieselbe mit vermindertem Volum, als eine leicht bröckelnde Masse von pulvrigem Ansehen, hinterbleibt. Diese Kohlen werden Sandkohlen genannt. Sinterkohlen heißen diejenigen Arten, welche beim Erhitzen zu einem Klumpen zusammenfritzen oder sintern, was namentlich bei ungleichartigen Steinkohlen der Fall ist, die Braunkohle eingeschlossen enthalten. Backkohlen (Caking-Coal) werden diejenigen Steinkohlen genannt, welche beim Erhitzen sich aufblähen, gleichsam kochen und zusammenbacken.

Die Backkohlen sind die an Wasserstoff reicheren Steinkohlen. Sie brennen daher mit starker, weißer Flamme und werden vorzugsweise zur Gasbereitung gebraucht, weshalb eine Sorte derselben den Namen Candle-Coal (Lichtkohle) erhalten hat. Für Rostfeuer sind sie häufig wegen des Zusammenbackens nicht anwendbar. Dagegen eignen sie sich vorzüglich zu Schmiedefeuern, daher sie auch besonders Schmiedekohlen (Charbons de forge) genannt werden.

Die Sand- und Sinterkohlen sind die kohlenstoffreicheren Arten. Ihre Flamme ist weniger stark und lebhaft und von bläulicher Farbe, wozu auch der größere Gehalt an Schwefel beiträgt, den sie namentlich durch eingemengte Braunkohle häufig führen. Diese Kohlenarten eignen sich mehr zum Brennen von Kalk, Ziegeln, Töpferwaren, und für Stuben- und Kesselheizung.

Coaks. Die Steinkohlen werden entweder in kleinen Meilern oder in eisernen Retorten (bei der Gasbeleuchtung) verkohlt. Nicht alle Arten eignen sich zur Vercoakung. Die Sandkohlen und Sinterkohlen, die reich sind an Spalten und Rissen, zerfallen in kleine Stücke, die in Schachtöfen nicht gebraucht werden können. Nur wenn sie Backkohlen eingemengt enthalten, lassen sie sich zur Bereitung von Coak benutzen. Die Backkohle liefert dagegen, durch das Zusammenhängen der einzelnen Stücke in der Hitze, große und poröse Coaks, welche leichter entzündlich sind, als die Coaks der übrigen Steinkohlen. Nach Lampsadius hängt diese Fähigkeit der Backkohle von ihrem Gehalte an einer eigenthümlichen, schwarzen Harz- oder pechähnlichen Substanz ab, die durch Aether, absoluten Alkohol und Schwefelkohlenstoff der Backkohle entzogen werden kann, welche 3 bis 5 Procent davon enthält. Steinkohlen, welchen man diese Substanz entzogen hat, sollen ihre Fähigkeit, Coak zu bilden, gänzlich verlieren.

Die Coaks enthalten nur Kohle und den Aschengehalt der Steinkohle, der bei guten Coaks nicht über 5 Procent betragen soll. Da der Aschengehalt der Holzkohle meist geringer ist, so besitzt sie bei gleichem Gewichte einen größeren Brennwerth, als die Coaks, welche dagegen wegen ihres bedeutend größeren specifischen Gewichtes bei gleichem Volum eine bedeutend stärkere Heizkraft entwickeln und vorzüglich zur Hervorbringung einer sehr intensiven Hitze in kleinem Raume,

in Schmelz- und Windöfen, angewendet werden. Die Heizkraft guter Coaks verhält sich zu der von Steinkohlen im Mittel wie 75 : 69. Ein Pfund derselben erwärmt 65 Pfund Wasser von 0° auf 100°, wonach ihre Heizkraft nahezu 0,9 von dem der Holzkohle beträgt. Der Anthracit, der gegen 95 Procent Kohlenstoff enthält, stellt natürliche, jedoch wegen seiner Dichte höchst schwer entzündliche Coaks dar.

**Braunkohle.** Die der Tertiärformation angehörige Braunkohle bildet Uebergänge von den eigentlichen Steinkohlen, bis zu dem bituminösen Holze mit vollkommen erhaltener Holzfaser. Nach den Analysen von Regnault und Kühnert (s. Braunkohle.) nähert sich ihre Zusammensetzung in dem Maasse der des Holzes, als dies mit ihrem aufseren Ansehen der Fall ist. Die schwarze Pechkohle, welche den Steinkohlen am ähnlichsten ist, enthält in 100 Theilen 56 bis 75 Kohlenstoff, 4 bis 5 Wasserstoff und 27 bis 17 Sauerstoff. Bei der holzartigen Braunkohle fällt der Kohlenstoffgehalt herunter bis auf 50 Proc., während der Wasserstoff 4 bis 5 und der Sauerstoff 21 bis 30 Proc. beträgt. Der Gehalt der Braunkohlen an Asche ist ebenfalls grossem Wechsel unterworfen und beträgt 11 bis 13 Proc. Sämmtliche Braunkohlen enthalten Wasser und verlieren davon, bis auf 100° erhitzt, 7 bis 16 Proc. Fast immer führen sie Schwefelkies und manche derselben in solcher Menge und so fein zertheiltem Zustande, dass beim Oeffnen der Gruben, durch den Zutritt der Luft, eine lebhafte Oxydation eintritt, welche oft den Brand ganzer Lager veranlasst. Wegen dieses Schwefelgehaltes ist die Braunkohle zur Eisenbereitung meist untauglich, dagegen anwendbar zu Stubenfeuern, Kesselfeuern, zu Kalk- und andern Brennöfen. Die Braunkohle liefert beim Verkohlen eine Kohle, die abgesehen von ihrem grösseren Aschenhalte der Holzkohle sehr ähnlich ist. Eine Vergleichung des Brennwerthes der Braunkohle mit andern Brennstoffen folgt weiter unten.

**Torf.** Der Torf besteht entweder aus noch wenig veränderten Pflanzentheilen und ist dann leicht und schwammig, oder er ist compact schwer und schwarz von Farbe, indem seine Theile bereits eine steinkohlenartige Veränderung erlitten haben. Im erstern Falle ist er mehr den oberen Schichten, im letztern mehr der Tiefe angehörig. In Beziehung auf seinen Werth als Brennmaterial wird vorausgesetzt, dass er vollkommen lufttrocken ist. Alsdann ist die Bestimmung seines Aschengehaltes die wichtigste, denn derselbe wechselt von 3 Proc. bis auf  $\frac{1}{2}$  seines ganzen Gewichtes. Nach Regnaults Analyse enthielt ein Torf, der 4 bis 5 Proc. Asche lieferte, in 100 : 57 bis 58 Kohlenstoff, 5 bis 6 Wasserstoff und 30 bis 31 Sauerstoff; das Atomverhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff ist hier fast genau wie 3 : 1, während es im unzersetzen Holze 2 : 1 ist. Ein Pfund Torf erhitzt 20 bis 25 Pfd. Wasser von 0° auf 100°, so dass dem Gewichte nach sein Brennwerth ohngefähr die Hälfte des für die Steinkohle angenommenen beträgt. Der Torf verbrennt bei gewöhnlichem Luftzutritt langsam und giebt eine gleichförmige, für Stubenfeuerung besonders geeignete Wärme. Die besseren Sorten können jedoch bei verstärktem Luftzug auch zu Flammenöfen, Porcellanöfen und Kesselfeuern benutzt werden. Die durch Verkohlung des Torfes gewonnene Kohle verhält sich wie Holzkohle. Ihr Brennwerth wird lediglich durch den Aschengehalt bedingt. Ein Pfund Torfkohle von 18 Proc. Aschengehalt erhitzt 64 Pfd. Wasser von 0° auf 100°. Beim Torf und der Torfkohle ist nach Pécle's Versuchen das Verhältniss der strahlenden Wärme zu der ganzen Wärmemenge wie 1 : 3.

Vergleichung der theoretisch gefundenen Brennwerthe verschiedener Brennstoffe.

Brennstoff	Specif. Gew.	Zusammensetzung in 100 Theilen.			Asche.	Brennwerth	
		Kohlenst.	Wasserst.	Sauerstoff.		für gleiche Gewichte.	für gleiche Volumina.
<b>Steinkohlen.</b>							
Caking-Kohle von Newcastle . . . . .	1,280	87,952	5,239	5,416	1,393	266,7	341,37
Cannel-Kohle von Lancashire . . . . .	1,319	83,753	5,660	8,039	2,548	256,4	338,18
Steinkohle von Blanzay . . . . .	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	241,8	328,32
Cannel-Kohle von Edinburg . . . . .	1,318	67,597	5,405	12,432	14,566	217,6	286,79
<b>Braunkohlen v. Kurhessen.</b>							
Glanzkohle vom Hirschberg (Kurhessen) . . . . .	1,335	66,11	4,82	18,51	2,76	193,07	257,75
Pechkohle vom Meißner Holzartige Kohle vom Hirschberg . . . . .	1,378	56,60	4,75	27,15	2,43	158,99	219,09
Holz.	1,279	51,70	5,25	30,37	1,29	146,66	187,58
Buchsbaum . . . . .	0,942	49,368	6,521	44,111	—	137,315	129,349
Buche . . . . .	0,728	48,533	6,301	45,166	—	132,312	96,322
Weißtanne . . . . .	0,481	49,946	6,407	43,647	—	138,377	65,539
Pappel . . . . .	0,387	49,699	6,312	43,989	—	136,628	52,874
Torf von Long in Frankreich . . . . .	—	58,09	5,93	31,37	4,61	151,9	—

Uebersicht der Brennwerthe verschiedener Brennstoffe nach Bestimmungen mit dem Kalorimeter von Rumford.

Brennstoff.	Maximum der Pfunde Wasser, die durch 1 Pfd. des Brennstoffs von 0° auf 100° erhitzt werden.	Maximum der Pfunde Wasser von 100°, welche durch 1 Pfd. des Brennstoffs verdampft werden.	Minimum der atmosphärisch. Luft von 0°, welche zur Verbrennung von 1 Pfd. des Brennstoffs erforderlich ist, in Pfunden.
Völlig trocknes Holz . . . . .	35,0 Pfd.	6,36 Pfd.	5,96 Pfd.
Holz im gewöhnlich trocknen Zustande . . . . .	26,0 "	4,72 "	4,47 "
Holzkohlen . . . . .	73,0 "	13,72 "	11,46 "
Steinkohlen . . . . .	60,0 "	10,90 "	9,26 "
Cook . . . . .	65,0 "	11,81 "	11,46 "
Torf . . . . .	30,0 "	5,45 "	4,60 "
Torfkohle . . . . .	64,0 "	11,63 "	9,86 "
Kohlenwasserstoffgas . . . . .	76,0 "	13,81 "	14,58 "
Öel, Wachs, Talg . . . . .	78,0 "	14,18 "	14,58 "
Weingeist von 33° bei 15° . . . . .	52,60 "	9,56 "	11,60 "

(Aus Prechtle's techn. Encycl.)

Ueber die Bestimmung des Brennwerthes der Brennstoffe durch die Erhitzung von Wasser siehe Kalorimeter. S.

## Brennstoff s. Phlogiston.

**Brenzöl.** Brenzliches Oel; Brandöl. (*Oleum empyreumaticum.*) Product der trocknen Destillation organischer Stoffe.

Wenn organische Stoffe der trocknen Destillation unterworfen werden, so erhält man eine geringe Menge einer anfangs farblosen, dann braun gefärbten wässrigen Flüssigkeit und später ölarartige Producte. (S. Destillation, trockne.) Die ersten Tropfen dieser letzteren erscheinen farblos; allein bald beginnen sie, sich gelb, braun und immer dunkler zu färben, bis endlich der letzte Theil schwarz und dickflüssig wird und nur durch Erwärmen aus dem Halse des Destillirapparates in die Vorlage gebracht werden kann. Dort löst sich dieser pechähnliche Theil in dem früher übergegangenen Oele auf und stellt mit der wässrigen Flüssigkeit vermischt die rohen Brenzöle dar. Solche sind unter anderen das Bernsteinöl, das Brenzweinsteinöl, der Holz- und Steinkohlentheer, das brenzliche Thieröl.

Die anfangs auftretende wässrige Flüssigkeit ist bei der Destillation vegetabilischer Stoffe stets sauer, indem sie fast immer Essigsäure, zuweilen auch andere Säuren, wie in den oben erwähnten Oelen, Brenztraubensäure oder Bernsteinsäure, oder in den Brenzölen der fetten Körper flüchtige Fettsäuren, enthält. Wenn die Pflanzenstoffe Stickstoff enthielten, so ist ein Theil der Essigsäure an Ammoniak gebunden in der Flüssigkeit. Sehr stickstoffreiche Pflanzenstoffe, wie Kleber, Eiweiß liefern dieselben Producte, welche man bei der Destillation thierischer Stoffe in der Flüssigkeit findet. In diesem Falle reagirt sie alkalisch von aufgelöstem kohlenurem Ammoniak. Auch enthält sie zuweilen kleine Mengen von Schwefelammonium; und nach Döbereiner enthält das stinkende Thieröl Blausäure (Cyanammonium). Von diesen wässrigen Flüssigkeiten lassen sich die Brenzöle abscheiden, allein sie halten stets einen Theil der Bestandtheile derselben zurück. Es gelingt nicht, die Brenzöle durch die Destillation für sich zu reinigen, denn wiewohl dabei die ersten Producte farblos auftreten, so beginnt doch mit der steigenden Temperatur Färbung und Verdickung des Destillats, ganz wie bei der ersten Darstellung. Ihr Verhalten ist hierin dem der natürlichen Balsame sehr ähnlich, welche ebenfalls im Fortschreiten der Destillation eine Veränderung erleiden. Wie jene müssen daher die Brenzöle zu ihrer Reinigung mit Wasser destillirt werden. Dabei werden dieselben in ein dünnflüssiges, gelbliches Oel zerlegt, welches Berzelius Brandöl (Pyrelain und Pyrostearin) nennt, und in einen schwarzen, harzartigen Rückstand, von demselben Brandharz (Pyrretin) genannt. Das Pech ist der Typus des letzteren.

Die also gereinigten Brenzöle, welche nun Brandöle genannt werden, sind je nach den Stoffen, woraus man sie erhalten hat, sehr verschieden in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Im Allgemeinen sind sie, nach mehrmaliger Destillation mit Wasser, dünnflüssig und farblos, oder nur schwach gelblich gefärbt. Ihr Geruch ist in der Regel sehr unangenehm, brandig, lange haftend; ihr Geschmack ist eigenthümlich, widrig, brennend. Sie sind leicht entzündlich und verbrennen mit heller, rufsender Flamme. Sie verdunsten in der atmosphärischen Luft, die mit dem Dampf derselben gemengt beim Ausströmen aus einer feinen Oeffnung sich entzünden lässt und brennt. Diese Eigenschaft ist bei einigen der neueren Beleuchtungsmethoden benutzt

worden. An der Luft werden manche der Brandöle durch Oxydation verharzt und allmählig in ein schwarzes Harz verwandelt. Diese Verwandlung geschieht augenblicklich, wenn dieselben mit einer concentrirten verdünnten Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd geschüttelt werden unter Reduction des Oxyds zu Oxydul. Andere Brandöle zeigen diese Eigenschaft nicht, indem sie weder an der Luft, noch durch Eisenoxysalz verharzt werden. Die Brandöle sind leicht löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen; in Alkohol sind einige derselben schwer löslich. Mit Schwefelsäure, worin sie löslich sind, bilden sie Verbindungen, von der Natur der Aetherschwefelsäure. Durch Salpetersäure werden sie in harzähnliche Körper umgewandelt (künstlicher Moschus). Von Alkalien werden manche aufgelöst, andere nicht; mit Ammoniak bilden sie längere Zeit haltbare Emulsionen.

Die näheren chemischen Eigenschaften einiger Brandöle wurden von Reichenbach (s. Theer), von Runge (s. Steinkohlentheer), und von Unverdorben (s. Thieröl) genauer untersucht. Dabei sind sehr mannigfaltige, zum Theil höchst merkwürdige Stoffe erhalten worden, welche theils als Bestandtheile, theils als Producte aus den Brandölen oder den harzhaltigen rohen Brenzölen durch die Einwirkung starker Agentien anzusehen sind.

Die rohen und gereinigten Brenzöle haben in der Technik verschiedene Anwendung gefunden. Zu Firnissen sind sie, obgleich sie die Harze auflösen, ihres Geruchs wegen wenig geeignet. Die reinen Brandöle, die an der Luft nicht verharzen, werden, wie z. B. das Steinkohlentheeröl, zum Auflösen des Caoutchuks benutzt. In Schweden liefert der Theer den wohlfeilsten Stoff zur Gasbeleuchtung.

In der Medicin waren und sind sie zum Theil noch, besonders in der Thierheilkunde, unter dem Namen der empyreumatischen Oele gebräuchlich, so z. B. das brenzliche Weinsteinöl, das Bernsteinöl; das aus fettem Oele durch trockne Destillation erhaltene Philosophenöl; das Wachsöl, das Asphalt- und Steinkohlenöl und das brenzliche Thieröl, sowohl im rohen Zustande, als Hirschhornöl, als auch gereinigt unter dem Namen von Dippel's Thieröl.

Das Steinöl ist ein natürliches Brenzöl und der Asphalt sein entsprechendes Brandharz.

J. L.

Brenzsäuren, Brenzliche Säuren. *Acida Pyrogenia.*  
*Acides pyrogènes.*

Eigenthümliche Säuren, welche nur als Zersetzungsproducte gewisser organischer Säuren durch die trockne Destillation unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser erhalten werden.

Brenzliche Säure wird in unbestimmter Weise, zuweilen wohl auch die saure Flüssigkeit genannt, welche man bei der trocknen Destillation irgend eines organischen Stoffes erhält, und die gewöhnlich aus Essigsäure besteht, welche durch Brenzöl braun gefärbt ist und brenzlich riecht.

Die Beobachtung, dass bei der trocknen Destillation mancher organischer Säuren neben anderen Producten eine neue Säure gebildet wird, ist schon von Scheele gemacht worden, der die Pyrogallussäure entdeckte. Dagegen ist der Zusammenhang der ursprünglichen Säuren mit den neugebildeten und gleichzeitig auftretenden Producten erst durch neuere Beobachtungen, namentlich durch die von Pelouze über die

Zersetzung der Gerbsäure und Gallussäure bei der trockenen Destillation nachgewiesen und erklärt worden.

Die organischen Säuren verhalten sich, der trocknen Destillation unterworfen, wie die übrigen organischen Stoffe, ja sie sind es, die den Vorgang derselben zumeist erklärt und eine richtige Vorstellung der sie begleitenden Erscheinungen gegeben haben (s. Destillation, trockne).

Im krystallisirten Zustande bis  $100^{\circ}$  erhitzt, verlieren sie zuerst Krystallwasser, dann Hydratwasser. Ueber  $100^{\circ}$ , bis etwa  $200^{\circ}$  erhitzt, verlieren manche Säuren auch basisches Wasser und stellen alsdann Säuren dar, die sich mit einer geringeren Anzahl von Atomen der Salzbasen verbinden, als die mehrbasische Säure, aus welcher sie entstanden sind. Durch Wiederaufnahme dieses Wassers können sie wieder in die ursprüngliche Säure übergehen. Dieses Verhalten zeigt die Aepfelsäure, aus welcher beim Erhitzen zwei Säuren entstehen, die Pelouze Malein- und Paramaleinsäure genannt hat, und die identisch sind mit der Fumar- und Equisetsäure; aus der Weinsäure entstehen beim Erhitzen die Tartrel- und Tartrilsäure. Unter den anorganischen Säuren zeigt die Phosphorsäure das nämliche Verhalten. Die Einwirkung der Wärme auf organische Säuren, die einfach nur auf einer Abscheidung von Wasser beruht, kann zum Theil durch Einwirkung von Salzbasen, namentlich des Silberoxyds und Bleioxyds vertreten werden. Diese Producte werden nicht Brenzsäuren genannt.

Beim weiteren Erhitzen (über  $200^{\circ}$ ) destilliren die organischen Säuren entweder unverändert, oder sie werden zersetzt, indem Kohlensäure und Wasser abgeschieden werden und eine neue Säure entsteht. Die unter diesen Umständen gebildeten Säuren sind die eigentlichen Brenzsäuren. Die Einwirkung der Hitze lässt sich durch kein anderes Mittel ersetzen. Es ist nicht gelungen, die Brenzsäuren wieder in ihre ursprüngliche Säuren zurückzuführen. —

Die Brenzsäuren werden theils als Destillat, theils als Sublimat oder als Rückstand bei einer bestimmten Temperatur erhalten. Einige derselben werden bei stärkerem Erhitzen weiter zersetzt, indem abermals Kohlensäure und Wasser abgeschieden werden und eine neue Brenzsäure gebildet wird. Bei ungleicher Erhitzung können diese beiden Brenzsäuren gleichzeitig erhalten werden.

Man bezeichnet die Brenzsäuren mit dem Namen der ursprünglichen Säure, indem man ihre Entstehung durch Vorsetzung der Silben »Brenz-« oder »Pyro-« andeutet. Daher Schleimsäure, Brenz- oder Pyroschleimsäure. Bei Säuren, aus welchen zwei Brenzsäuren entstehen, wird der Name der zuerst entstehenden entweder aus dem Namen der ursprünglichen Säure mit der Vorsilbe »Meta-« oder durch Versetzung der Buchstaben des Namens dieser gebildet. Die zweite Brenzsäure wird mit Brenz- oder Pyro- bezeichnet. Z. B. Meconsäure, Komensäure oder Metameconsäure, Brenz- oder Pyromeconsäure; Gallussäure, Ellagsäure oder Metagallussäure, Brenz- oder Pyrogallussäure.

Die Brenzsäuren enthalten stets eine geringere Anzahl von Atomen, als die Säuren, woraus sie entstanden sind. Eben so enthalten sie eine geringere Anzahl von Sauerstoffprocenten als jene.

Je größer die Anzahl von Atomen ist, aus welchen das Atom einer organischen Säure besteht, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit des Entstehens von Brenzsäuren bei der Destillation derselben. Die einfach-

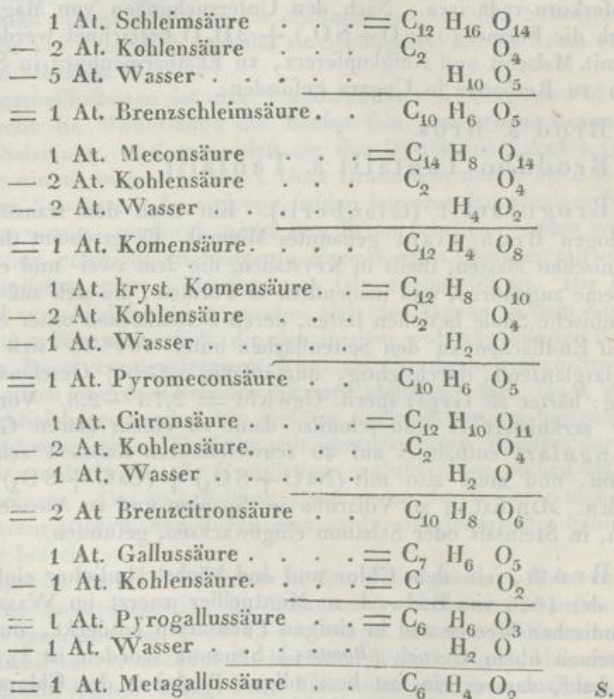


sten Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure liefern keine Brenzsäuren, da sie selbst die flüchtigen Endproducte sind, welche bei der vollständigen Zersetzung aller organischen Stoffe entstehen können. Sie werden nicht Brenzsäuren genannt.

Die aus einbasischen Säuren entstehenden Brenzsäuren sind stets wieder einbasische Säuren. Aus den zweibasischen Säuren entstehen entweder eine oder zwei Brenzsäuren, die einbasisch sind.

Die dreibasischen Säuren liefern zwei einbasische oder eine zweibasische und eine einbasische Brenzsäure.

Die Entstehung der Brenzsäuren wird am deutlichsten aus der folgenden Uebersicht, der am besten untersuchten Brenzsäuren:



### Breunerit s. Magnesitspath.

**Brewsterit.** Ein zu Ehren des englischen Naturforschers Brewster benanntes Mineral. Es kommt theils massig, theils in Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems vor, die sich auf eine schiefe rechteckige Säule beziehen, deren Endflächen sich zu den Seitenflächen unter  $93^\circ 40'$  neigen. Es ist glas- und auf den, den schmalen Seitenflächen der rechteckigen Säule entsprechenden, Theilungsebenen perlmutterglänzend, durchsichtig, nur zufällig gefärbt; hat ein specif. Gewicht = 2,12—2,20 und kommt dem Apatit an Härte gleich. Vor dem Löthrohr wird es undurchsichtig, schäumt auf und schmilzt schwierig zu einem blasigen Glase. Nach A. Connell enthält es in 100 Thln 55,67 Kieselsäure, 17,49 Alaunerde, 8,32 Strontian, 6,75 Baryt, 1,35 Kalk, 12,58 Wasser und eine Spur von Eisenoxyd, und kann somit

durch  $(3 \frac{\text{SrO}}{\text{BaO}}) + \text{SiO}_3 + 4 (\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_3) + 18 \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt werden. Man hat es, von Strontian begleitet, zu Strontian in Argyleshire aufgefunden. R.

**Brochantit.** Ein zu Ehren des französischen Mineralogen Brochant benanntes Mineral. Es kommt in kleinen, dem ein- und einaxigen Systeme angehörigen Krystallen vor, namentlich in Formen, die sich auf eine gerade rhombische Säule von  $117^\circ$  beziehen lassen. Es ist durchsichtig, glasglänzend, smaragdgrün, härter als Kalkspath und hat ein specif. Gewicht = 3,80 — 3,87. Vor dem Löthrohr kommt es, unter Wasserverlust, zum Schmelzen und lässt sich auf der Kohle zu einem Kupferkorn reduciren. Nach den Untersuchungen von Magnus kann es durch die Formel  $(3 \text{CuO} + \text{SO}_3) + 3 \text{H}_2\text{O}$  bezeichnet werden. Man hat es, mit Malachit und Rothkupfererz, zu Ekatharinenburg in Sibirien und auch zu Rezbanya in Ungarn gefunden. M.

Brod s. Brot.

Broddbo-Tantalit s. Tantalit.

**Brongniartit (Glauberit).** Ein nach dem französischen Mineralogen Brongniart genanntes Mineral. Es erscheint theils in krystallinischen Massen, theils in Krystallen, die dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören, und namentlich in Formen, die sich auf eine schiefe rhombische Säule beziehen lassen, deren Seitenflächen unter  $83^\circ 20'$  und deren Endflächen zu den Seitenflächen unter  $104^\circ 15'$  sich neigen. Es ist glasglänzend, durchsichtig, nur zufällig gefärbt; Geschmack schwach salzig; härter als Gyps; specif. Gewicht = 2,73 — 2,8. Vor dem Löthrohr zerknistert es und schmilzt dann zu einem klaren Glase. Nach Brongniart enthält es auf 49 schwefelsauren Kalk 51 schwefelsaures Natron, und muss also mit  $(\text{NaO} + \text{SO}_3) + (\text{CaO} + \text{SO}_3)$  bezeichnet werden. Man hat es zu Villaruba in Spanien und zu Aussee in Oesterreich, in Steinsalz oder Salzthon eingewachsen, gefunden. R.

**Brom,** ein dem Chlor und Jod höchst ähnlicher einfacher Körper, der 1826 von Balard zu Montpellier zuerst im Wasser des Mittelländischen Meeres und in einigen Fucusarten entdeckt, und in Bezug auf seinen übeln Geruch (*Βρωμος*) benannt worden ist \*). Es zeigte sich bald, dass es ein fast beständiger Begleiter des Chlors ist. Wie dieses, kommt es nur in Verbindung mit basenbildenden Metallen vor. Außer in dem Wasser des Mittelländischen Meeres, ist es gefunden worden in dem des Adriatischen Meeres, der Ost- und der Nordsee, in der reichlichsten Menge in dem des todtten Meeres, ferner in allen auf seine Gegenwart untersuchten Salzsoolen, namentlich in deren Mutterlaugen, in allen salzreichen Mineralwassern, im Badeschwamm, im Sphärococcus crispus (Carraghen), im Leberthran, in den Häringen, in verschiedenen andern Seethieren und Seepflanzen.

Zeichen: Br. Atomgewicht = 489,15, Aequivalent,  $\text{Br}_2$  = 978,31. (Berzelius.)

\*) Annal. de Chim. et de Ph. XXXII. 337. Poggend. Annal VIII. 114. Ferner: Löwig, das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1839.

**Darstellung.** Sie beruht im Allgemeinen darauf, dass man auf das Wasser, welches eine Bromverbindung enthält, freies Chlor wirken lässt, wodurch das Brom frei wird, sich durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, und entweder durch Destillation oder durch Schütteln mit Aether, welcher das Brom auflöst und sich damit abscheidet, isolirt wird. Aber nur das Wasser des todtten Meeres ist so reich daran, dass es in seinem natürlichen Zustande so behandelt werden kann. Alle anderen Wasser müssen zuvor durch Abdampfen bedeutend concentrirt und von dem sich dabei absetzenden Kochsalze so viel wie möglich befreit werden. Zur Darstellung des Broms wendet man also stets sogenannte Mutterlaugen an, in denen sich der Gehalt von Bromverbindungen, wegen ihrer Leichtlöslichkeit, concentrirt hat. Am gewöhnlichsten nimmt man dazu die Mutterlaugen von den Salinen, unter denen die bei Kreuznach und die zu Schönebeck die an Brom reichsten zu seyn scheinen.

Am vortheilhaftesten ist das Verfahren von Löwig und Mohr. Man vermischt die Mutterlauge mit höchst fein geriebenem Braunstein und roher Salzsäure, und unterwirft sie der Destillation. Auf 4 Quart Mutterlauge nimmt man ungefähr 1 Unze Braunstein und 5 bis 6 Unzen concentrirter Salzsäure. Zu viel von beiden letzteren hat weniger Nachtheil, als zu wenig, wodurch nicht alles Brom erhalten werden würde. Die Destillation geschieht am besten in einem Kolben, welcher mit einem langen, möglichst engen Kühlrohre von Glas verbunden ist. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, wobei sich der Raum in dem Kolben bald mit rothen Dämpfen erfüllt, die sich in dem wohl abgekühlten Rohre zu liquidem Brom condensiren, welches als ein dunkelrother Streifen mit dem zugleich überdestillirenden Wasser abfließt. Man fängt es in einem verschließbaren, schmalen Gefäße auf und lässt am besten, für die Aufbewahrung, einen Theil des mit überdestillirten Wassers darüber stehen. Man unterbricht die Destillation, sobald keine rothen Dämpfe mehr erscheinen. Das so erhaltene Brom kann durch Chlor und Salzsäure verunreinigt seyn, von denen man es durch wiederholtes Schütteln mit Wasser befreit.

**Eigenschaften.** Das Brom ist eine Flüssigkeit; in dickeren Lagen schwarz, undurchsichtig, in dünneren hyacinthroth, durchsichtig. Es hat 2,98 spec. Gew. bei  $+15^{\circ}\text{C}$ . (Löwig), es sinkt in Wasser unter, ohne sich damit zu vermischen. Es hat einen höchst heftigen, chlorartigen Geruch und sein Dampf bringt beim Einathmen dieselben nachtheiligen Wirkungen wie Chlor hervor. Sein Geschmack ist brennend und zusammenschrumpfend. Es färbt organische Substanzen, z. B. die Oberhaut, Holz, Kork u. s. w. gelb oder braun, und bewirkt in größerer Menge selbst eine Zerstörung der ersteren und Entzündungssymptome. Innerlich wirkt es als heftiges Gift. Zwischen  $-20$  und  $25^{\circ}$  geht es in den festen Zustand über und erstarrt zu einer harten, krystallinischen Masse, die an manchen Stellen ein bleigraues, metallisches Ansehen besitzt, und von der ein Theil selbst bei  $-12^{\circ}\text{C}$ . noch fest bleibt. Es ist sehr flüchtig und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft mit Leichtigkeit in rothen Dämpfen. Sein Siedepunkt ist  $= 47^{\circ}\text{C}$ . (Balard),  $= 45^{\circ}$  Löwig; sein Dampf hat fast die Farbe des salpêtresäuren Gases. Das spec. Gewicht desselben ist 5,3933 nach der Rechnung, oder 5,54 nach dem Versuche (Mitscherlich). Er kann die Verbrennung nicht unterhalten; eine brennende Kerze erlöschet darin

bald, indem sich ihre Flamme, gleichwie im Chlor, vorher an der Basis grün, an der Spitze röthlich färbt. Wasserfreies Brom ist ein Nichtleiter der Electricität; dagegen ist seine wässrige Auflösung ein guter Electricitätsleiter, wiewohl dabei nur das Wasser zersetzt wird, ohne dass sich Bromsäure oder Bromwasserstoffsäure bilden.

In Wasser ist das Brom nur wenig löslich; nach Löwig erfordert 1 Th. Brom bei 15° C. 33,3 Theile Wasser, und bildet eine intensivrothe Auflösung, welche den Geruch des Broms, einen herben Geschmack besitzt, noch bei — 20° sich flüssig erhält, aber durch Verdunsten besonders in höherer Temperatur leicht alles Brom verliert. Nach einiger Zeit, vorzüglich aber im Sonnenlicht, wird das Wasser zersetzt, und, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Bromwasserstoffsäure, aber keine Bromsäure gebildet (Löwig). Ausserdem geht das Brom mit dem Wasser eine feste Verbindung ein (s. Bromhydrat).

Auch in Alkohol und leichter noch in Aether ist es auflöslich, wobei es aber allmähig auf die Zusammensetzung dieser Körper wirkt und Verbindungen eingeht (s. Bromäther, Bromal u. s. w.). Pflanzenfarbstoffe werden davon gebleicht. Stärke wird davon intensiv orange-gelb gefärbt.

**Brom, Auffindung und Bestimmung desselben.** Die bloße Nachweisung der Gegenwart des Broms in Salzgemengen, die selbst nur eine kleine Menge einer Bromverbindung enthalten, ist sehr leicht. Man leitet in die möglichst concentrirte Salzlösung, z. B. in die Mutterlauge einer Salzsoole oder eines Mineralwassers, in langsam folgenden Blasen Chlorgas, oder man vermischt sie nach und nach mit concentrirtem Chlorwasser. Ist Brom vorhanden, so nimmt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger tiefe gelbe Farbe an, ganz verschieden von der des Chlorwassers. Man hört mit dem Einleiten des Chlors auf, sobald die Flüssigkeit sich dadurch nicht tiefer färbt. Der Versuch geschieht am besten in einem hohen und möglichst schmalen Glascylinder. Alsdann gießt man auf die Flüssigkeit Aether, etwa  $\frac{1}{5}$  oder  $\frac{1}{6}$  ihres Volums, verschließt das Gefäß und schüttelt es sehr heftig um. Der Aether nimmt dabei das Brom auf und scheidet sich in der Ruhe bald wieder ab, mehr oder weniger gelb oder selbst tief hyacinthroth gefärbt. Diese Reaction ist schon hinreichend beweisend für die Gegenwart des Broms. Will man es in Substanz darstellen, so trennt man den Aether sogleich von der Flüssigkeit und schüttelt ihn in einem verschließbaren Gefäße mit etwas kautischem Ammoniak, welches das Brom aufnimmt und damit Ammoniumbromür bildet. Man darf ihn nicht vorher längere Zeit stehen lassen, weil er sich sonst entfärbt, indem das Brom auf seine Zusammensetzung wirkt und andere Verbindungen eingeht. Die Ammoniaklösung wird dann durch Abdampfen concentrirt und in einem kleinen Kolben, der mit einer gebogenen engen Ableitungsröhre, zur Condensation des Broms, versehen ist, mit etwas sehr feinem Braunsteinpulver und concentrirter Salzsäure vermischt und zum Sieden erhitzt, so lange als noch Tropfen von Brom überdestilliren.

Viel schwieriger ist es, aus einem großen Ueberschuss von Chlorverbindungen das Brom quantitativ abzuscheiden. Bei sehr kleinen Mengen ist es bis jetzt ganz unmöglich, auch ist es dann ziemlich zwecklos. Man fällt aus der Flüssigkeit, welche ein Bromür mit Chlorüren vermischt enthält, alles Brom und Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd. Der

Niederschlag, ein Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber, wird nach dem Auswaschen und Trocknen geschmolzen und gewogen. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel, als sich ablösen lässt, wiegt die Masse in einer Kugelhöhre ab und schmilzt sie darin, während man einen Strom von Chlorgas darüber leitet. Hierdurch wird das Brom ausgeschieden und die Masse ganz in Chlorsilber verwandelt. Man wiegt dann wieder; die Masse hat nun an Gewicht verloren und man berechnet aus der Gewichts-Differenz den relativen Gehalt an Brom und Chlor in dem angewandten Silber-Niederschlag. Der Gewichtsunterschied zwischen 1 Aequivalent Chlor und 1 Aeq. Brom verhält sich nämlich zu 1 Aeq. Brom, wie sich der gefundene Gewichtsverlust verhält zur gesuchten Menge des Broms. Diese Methode ist zuerst von H. Rose zur quantitativen Scheidung von Chlor und Jod angewendet worden (s. ferner Chlor, Trennung von Brom).

Die quantitative Bestimmung von freiem Brom und von Brom in Verbindungen geschieht im Allgemeinen auf folgende Weise: Freies Brom wird in Wasser aufgelöst, oder unter Wasser vorsichtig mit überschüssigem Ammoniak behandelt, wobei es sich, unter Entwicklung von Stickgas, vollständig in Bromammonium verwandelt. Die hinreichend verdünnte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure übersättigt, und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das niedergefallene Bromsilber wird nach dem Auswaschen und Trocknen geschmolzen und hierauf gewogen. 100 Theile Bromsilber entsprechen 41,989 Th. Brom.

Ganz ähnlich verfährt man bei der Bestimmung von Bromwasserstoffsäure und von auflöselichen Brommetallen, deren Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird, worauf man etwas freie Salpetersäure hinzusetzt. In Wasser unauflöseliche Brommetalle werden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Oft ist es indessen zweckmäßiger, die Menge des Metalles zu bestimmen, was auf mehrfache Weise, z. B. durch Erhitzen der Verbindung mit Schwefelsäure, geschehen kann, wodurch man ein schwefelsaures Salz erhält, und das Brom aus dem Verlust berechnet.

Dieser letzteren Methode muss man sich auch in der Regel bei der Analyse bromsaurer Salze bedienen, da die Bromsäure mit keiner Base, selbst nicht mit dem Silberoxyd, eine ganz unlösliche Verbindung bildet. Oft kann man die Zusammensetzung dieser Salze auch durch Erhitzen ausmitteln, wenn der Rückstand nämlich aus reinem Brommetall oder aus Metalloxyd besteht.

**Bromacetyl.** a) Acetylbromür, Bromaldehyden, Aldehydbromür, Bromätheroid. Von Regnault entdeckt.

Man kann diesen Körper betrachten, als die dem Aldehyd proportionale Brom-Verbindung des Essigsäure-Radicals.

Formel:  $C_4H_6Br_2$ .

Zusammensetzung (Regnault):		Berechnet.	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff . . . . .	305,740 . . . . .	23,136 . . . . .	22,474
6 " Wasserstoff . . . . .	37,438 . . . . .	2,833 . . . . .	2,923
2 " Brom . . . . .	978,300 . . . . .	74,031 . . . . .	74,603
<hr/>			
1 At. Acetylbromür . . . . .	1661,478 . . . . .	100,00 . . . . .	100,00
1/2 Vol. Acetylgas . . . . .		0,9460	
1/2 " Bromgas . . . . .		2,6967	
1 Vol. Acetylbromürgas =		3,6427	

Um es darzustellen, vermischt man eine alkoholische Auflösung von Elaylbromür (die Verbindung von Brom mit ölbildendem Gas) mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol, wodurch ein Niederschlag von Chlorkalium entsteht, und die Flüssigkeit, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches, von selbst ins Sieden geräth. Man operirt daher in Destillationsgefäßen, und erhält die Mischung in einer Temperatur von 30 — 40°, wobei sich das Acetyl bromür in Gestalt eines knoblauchartig riechenden Gases verflüchtigt. Um es von beigemengtem Alkoholdampfe zu reinigen, darf man sich nicht der concentrirten Schwefelsäure bedienen, von der es zersetzt wird, sondern es geschieht dies dadurch, dass man es durch eine kleine Quantität Wasser und alsdann durch ein langes Chlorcalciumrohr streichen lässt.

Es ist minder flüchtig, als das Acetylchlorür, und lässt sich sehr leicht in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz verdichten, wobei es als eine farblose, äußerst bewegliche Flüssigkeit erscheint, welche etwa eben so flüchtig, wie das Aethylchlorür ist. Ihr specifisches Gewicht ist ungefähr = 1,52, spec. Gewicht des Gases = 3,691 (Versuch von Regnault) = 3,6427 (berechnet). Der Geruch ist knoblauchartig, aber nicht unangenehm; schon bei gewöhnlicher Temperatur geräth sie ins Kochen und bildet ein in Wasser ziemlich leichtlösliches Gas.

b) Acetyl bromid,  $C_4H_6Br_6$ , oder die der Essigsäure proportionale Brom-Verbindung des Acetyls, erhielt Regnault aus dem Bromür, indem er dasselbe, mit Brom vermischt, in einer Glaskugel mehrere Tage dem Sonnenlichte aussetzte. Beim Oeffnen des Gefäßes entwich eine große Menge Bromwasserstoffgas, und als die Flüssigkeit mit alkalischem Wasser gewaschen wurde, um das überschüssige Brom wegzunehmen, so fiel eine ölarartige Flüssigkeit zu Boden, welche Regnault anfangs für Elaylbromür hielt, mit dem sie große Aehnlichkeit besitzt. Sie ist schwerer als Wasser und Schwefelsäure, kocht bei mehr als 100°. Dies Freiwerden von Bromwasserstoffsäure bei ihrer Bildung erklärt sich aus der Einwirkung des überschüssigen Broms auf dieselbe.

Chlor- und Bromwasserstoffsäure zersetzen das Acetyl bromür nicht, was aber durch Chlor und Brom geschieht, welche schwere ätherartige Flüssigkeiten abscheiden, die Regnault für Elaylchlorür und -Bromür hält, die aber im ersten Falle, nach Berzelius, ein Gemenge von 1 At. Acetyl bromid und 2 At. Acetylchlorid seyn muss. Kalium zerlegt das Acetyl bromid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, weil das sich bildende Bromkalium jede fernere Einwirkung hindert; beim Erhitzen hingegen ist die Wirkung sehr heftig, das Kalium wird glühend und es scheidet sich Kohle ab. Es gelingt nicht auf diese Art, das Acetyl abzuscheiden; eben so wenig durch erhitztes metallisches Eisen, wobei sich gleichfalls Kohle absetzte, indem Kohlenwasserstoffgase sich entwickelten. (*Annal. de Ch. et de Ph.* LVIII. 301. u. LX. 326. Auch *Annal. der Ph.* XV. 63 und XVIII. 165.)

Bromäther (schwerer Bromäther), eine noch nicht mit Sicherheit bekannte Verbindung. Wenn man, nach Löwig, wasserfreien Aether mit Brom sättigt, die Auflösung 10 bis 12 Tage in einem verschlossenen Gefäße stehen lässt, und alsdann der Destillation unterwirft, so geht ein Gemenge von Aethyl bromür, Bromäther, Bromwasserstoffsäure und Ameisensäure über, während Bromal, mit Bromäther und Bromwasserstoffsäure gemischt, zurückbleibt. Löwig schied

den Bromäther aus diesem Rückstande, indem er ihn, mit Wasser vermischt, in einem flachen Gefäße 24 Stunden stehen liefs, wobei Bromhydrat krystallisirte. Der auf solche Art erhaltene Bromäther ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, angenehmen Geruche und intensiv süßem Geschmacke. Er ist schwerer, als die Schwefelsäure, und diese Eigenschaft zeichnet ihn vor den übrigen Producten, welche mit ihm gleichzeitig entstehen, ganz besonders aus. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt er sich, und während Brom frei wird, destillirt eine farblose Flüssigkeit über. Durch Schütteln mit Kalilauge und durch Destillation über Aetzkalk läßt er sich wasserfrei darstellen. Dampfförmig über glühenden Kalk geleitet, bildet er ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, Bromcalcium und Kohle. Mit verdünnter Kalilauge gekocht, liefert er Formylbromid, Bromkalium und ameisensaures Kali. Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist er ein Gemenge mehrerer Verbindungen. (*Annal. der Pharm.* III. 288. *Pogg. Ann.* XXXVI. 554.)

R.

## Bromätherin s. Elaylbromür.

Bromäthyl (Aethylbromür; Bromwasserstoffäther; Hydrobromnaphta).

Formel:  $C_2H_5Br$ .

## Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff . . . . .	305,75 . . . . .	22,71
10 » Wasserstoff . . . . .	62,39 . . . . .	4,63
2 » Brom . . . . .	978,31 . . . . .	72,66
	<hr/>	
	1346,45 . . . . .	100,00

Serullas, der diese Verbindung entdeckte, hat zu ihrer Darstellung folgende Vorschrift gegeben: Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte 40 Theile Alkohol von 0,84 und 1 Th. Phosphor, und fügt durch den Tubulus 7 bis 8 Theile Brom in kleinen Portionen hinzu. Dabei verbindet sich das letztere mit dem Phosphor unter lebhafter Wärmeentwicklung. Man unterwirft dann dieses Gemisch einer gelinden Destillation, sammelt das Destillat in einer gut abgekühlten Vorlage und scheidet daraus durch Wasser das Aethylbromür ab, welches die untere Schicht bildet. Da die Bildung des Bromphosphors immer von einer heftigen Reaction begleitet ist, so schlägt Serullas vor, sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu bewirken. Wenn der abgeschiedene Aether sauer seyn sollte, so muss er mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit geschüttelt werden.

Das Aethylbromür bildet sich auch bei directer Einwirkung des Broms auf Alkohol und Aether, wiewohl es in diesem Falle von den anderen zugleich auftretenden Producten nicht gut getrennt werden kann. Bonnet hat es indessen durch Destillation von Alkohol mit Brom und Antimon erhalten, indem er es aus dem Destillat durch Wasser abschied und über Chlorcalcium rectificirte.

Das Aethylbromür ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol und Aether auflöst, schwerer als Wasser ist, indem sie nach Bonnet bei  $10^\circ$  ein spec. Gew. = 1,355 besitzt, und bei  $41^\circ$  kocht. Unter Wasser läßt es sich ohne Veränderung aufbewahren.

R.

Bromal,  $C_4H_2O_2Br_6$ , von Löwig zuerst dargestellt. Seine Bildung ist ganz analog der des Chlorals. Man fügt zu 1 Th. wasserfreiem Alkohol, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, welche mit einer gleichfalls tubulirten Vorlage und einem pneumatischen Apparat verbunden ist, allmählig mittelst eines bis in den Alkohol reichenden Trichters 13,8 Theile Brom, während man Retorte und Vorlage mit einer Kältemischung umgiebt. Vor jedem neuen Zusatz lässt man die durch die heftige Reaction besonders im Anfange entwickelte Wärme erst wieder zu der anfänglichen Temperatur sinken, erwärmt aber nach geschehener Mischung die Retorte, damit Bromwasserstoffsäure und Bromäthyl, die gleichzeitig entstanden waren, sich verflüchtigen, und führt zuletzt einen Strom trockner Luft hindurch, damit die erstere vollkommen entfernt werde. Die Retorte enthält dann hauptsächlich Bromalhydrat, aus welchem man durch Destillation mit dem dreifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure das Bromal abscheidet, das zur Befreiung von anhängender Säure und Wasser über gebranntem Kalk rectificirt wird.

Nach Aimé soll man Bromal auch erhalten, wenn man Alkohol und Salpetersäure mischt, und alsdann Brom hinzufügt, wobei sich Stickstoffoxydgas entwickelt. (*Ann. de Chim. et Phys.* 1837. *Feor.* p. 217.)

Das reine Bromal ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich etwas fettig anfühlt, und auf Papier einen später wieder verschwindenden Fettfleck macht; ihr spec. Gew. ist = 3,34, und ihr Siedepunkt liegt über  $100^\circ$ , wobei sie unverändert überdestillirt. Sie besitzt einen stark brennenden, scharfen und lange anhaltenden Geschmack, und einen durchdringenden Geruch, welcher die Augen heftig zu Thränen reizt. In Wasser ist das Bromal leicht löslich, und ebenso in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen seinen Geruch und Geschmack, reagiren neutral und fällen auch Silbersalze nicht. Auch Brom, Schwefel und Phosphor löst es auf. Chlor, so wie rauchende Salpetersäure, zersetzen es, während Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure keine Wirkung äußern. Löwig giebt als ein Kennzeichen seiner Reinheit an, dass es, mit Schwefelsäure vermischt, nicht rauchen dürfe, was, im Fall dies stattfände, einen Gehalt an schwerem Bromäther anzeigen würde. Von wasserfreien Metalloxyden erleidet es keine Veränderung, wasserhaltige zersetzen es jedoch schon in gelinder Wärme, wobei ein Brommetall, Ameisensäure und Bromformyl gebildet werden.

Berzelius betrachtet das Bromal als eine Verbindung von Formylbromid und Bromkohlenoxyd; =  $(C_2H_2 + Br_2) + 2(CO + Br_2)$ .

R.

Bromalhydrat. Formel:  $C_4H_2O_2Br_6 + 4 aq.$  (Löwig). Man erhält es leicht, wenn man Bromal in einer Schale der feuchten Luft aussetzt, wobei es sich in kurzer Zeit vollständig in blendendweiße Krystalle des Hydrats verwandelt. Fügt man zu Bromal eine kleine Menge Wasser, so setzen sich aus der klaren Flüssigkeit nach 8 Tagen oder länger sehr große wasserhelle Krystalle ab, welche in der Form denen des Kupfervitriols ähnlich sind. Sie haben ganz den Geruch und Geschmack des Bromals, und sind in Wasser leicht auflöslich. Schwefelsäure zersetzt sie, und scheidet flüssiges Bromal daraus ab. Sie schmelzen schon in der Wärme der Hand.

R.

Bromaldehyden s. Bromacetyl.

Bromalkalien s. Unterbromigsaure Salze.



**Bromammonium** (bromwasserstoffsäures Ammoniak),  $N_2H_5Br$ . Dieses Salz kann theils durch directe Vereinigung von gleichen Volumen Bromwasserstoff- und Ammoniakgas, oder durch Sättigung der flüssigen Säure mit flüssigem Ammoniak, theils durch Zusammenbringen von Brom und Ammoniak erhalten werden, wobei im letzteren Falle sich Stickgas entwickelt. Es ist eine feste weisse Salzmasse von scharfem salzigem Geschmack, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol löst, und daraus in Würfeln krystallisirt; an feuchter Luft wird es gelb und reagirt dann sauer. Es ist ohne Zersetzung flüchtig. Durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure wird es in eine gelbe Masse verwandelt, während Brom frei wird (H. Rose). R.

**Bromamyl, Amylbromür, bromwasserstoffsäures Amilén**,  $C_{10}H_{22}Br$ , von Cahours dargestellt und analysirt. Es entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Kartoffelöl, welches von Cahours als ein dem Alkohol analoger Körper betrachtet wird und aus  $C_{10}H_{22}O + aq.$  bestehen soll. Das Radical dieser Verbindung nennt er Amilén. Das Bromür wird auf dieselbe Art erhalten, wie das Bromäthyl. Es ist flüchtig, farblos, flüchtig, schwerer als Wasser, besitzt einen scharfen Geschmack und einen zugleich knoblauchartigen und pikanten Geruch. Am Licht, selbst im Sonnenlichte, verändert es sich nicht; durch einen brennenden Körper lässt es sich, wiewohl schwierig, entzünden, und brennt mit einer grünlichen Flamme. Durch kaustische Alkalien wird es langsam zersetzt, wobei sich Brommetalle bilden. In Alkohol und Aether ist es auflöslich. R.

#### Bromarsin s. Kakodylbromür.

**Brombenzoësäure**,  $C_{28}H_{18}Br_2O_8 + 2 aq.$ , von Peligot entdeckt und analysirt, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf benzoësäures Silberoxyd. Hierbei bildet sich Bromsilber und Bromwasserstoff, indem der Sauerstoff des Silberoxyds in 2 Atomen Salz zu der Zusammensetzung der Säure tritt, von welcher zugleich, unter Abscheidung von 1 Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Brom aufgenommen wird. Die Einwirkung ist so heftig, dass bei unmittelbarer Berührung des Salzes mit dem Brom Entzündung und Zerstörung eintritt. Am besten ist es, in ein verschließbares Gefäß, auf dessen Boden das Silbersalz liegt, eine offene Röhre mit Brom zu stellen und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Die gebildete Säure zieht man nachher mit Aether aus, wobei das Bromsilber zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie als ein Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt. Zur vollständigen Reinigung ist es am besten, sie an Kali zu binden, die Lösung durch Thierkohle zu entfärben und die Säure dann durch Salpetersäure abzuscheiden.

Die Brombenzoësäure ist farblos, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei  $100^\circ$  und verflüchtigt sich bei  $250^\circ$  fast ganz unzersetzt. Ihr Dampf verbrennt mit grüner, rauchender Flamme. Ihre wässrige Lösung giebt mit Silbersalzen kein Bromsilber. Durch Chlor wird sie in keiner Form zersetzt. Mit den Basen bildet sie, ohne sich zu zersetzen, zum Theil krystallisirbare Salze, die auf 1 Atom Säure 2 At. Basis enthalten. (*Annal. der Pharm.* XXVIII. 246.) R.

**Bromcyan**. Formel  $C_2N_2Br_2$ . Zusammensetzung: Brom 74,78, Cyan 25,22. Von Serullas entdeckt und beschrieben. Man erhält

es auf folgende Weise: Man bringt in eine kleine Tubulatretorte oder auch in ein langes Glasrohr zwei Theile getrockneten Cyanquecksilbers, taucht das Gefäß in kaltes Wasser oder in eine künstliche Kältemischung, und fügt einen Theil Brom hinzu. Die Wirkung ist sehr lebhaft, und ohne sorgfältige Abkühlung würde die Temperatur so hoch steigen, dass ein großer Theil des Broms sich verflüchtigen würde. Es entsteht Bromquecksilber und Bromcyan, welches letztere sich bald in langen Nadeln sublimirt und durch gelinde Erwärmung in eine kalt gehaltene Vorlage getrieben wird.

Nach Löwig erhält man es auch, wenn man so lange Brom in sehr kleinen Antheilen mit Cyanwasserstoffsäure vermischt, als noch seine Farbe verschwindet und bis die Flüssigkeit anfängt, röthlich zu werden, während man die Mischung sorgfältig abkühlt. — Während dieser Operation bilden sich weiße nadelförmige Krystalle, durch deren zunehmende Menge das Ganze sehr bald zu einer dicken Masse geseht. Man presst dieselben nun entweder aus, oder besser, man erwärmt sie zur Austreibung des Bromcyans sehr gelinde.

Das Bromcyan ist im Aeufseren dem Jodcyan höchst ähnlich, doch besitzt jenes einen noch durchdringenderen stechenden Geruch als dieses und ist noch flüchtiger, denn schon bei 15° C. nimmt es Gasform an (nach Bineau ist es jedoch bei 40° noch fest); beim Erkalten krystallisirt es augenblicklich; auch löst es sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als Jodcyan. Es ist äußerst giftig, entfärbt Lackmus- und Kurkumapapier, und seine wässerige Auflösung röthet das erstere nicht.

Mit Phosphor langsam erwärmt, bildet es Bromphosphor, wiewohl der größte Theil sich unzerstört verflüchtigt. Erhitzt man Antimon in seinen Dämpfen, so erhält man Bromantimon und Cyan. Wird eine concentrirte Auflösung mit Quecksilber behandelt, so sind die Producte gleichfalls Bromquecksilber und Cyan. Die wässerige Auflösung des Bromcyans hinterlässt beim langsamen Verdunsten einen Rückstand von Brom- und Cyanammonium, gemengt mit bromsaurem Ammoniak. Mit wässriger schwefeliger Säure liefert es Schwefelsäure, Brom- und Cyanwasserstoffsäure. Von Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure wird es ohne Zersetzung aufgelöst. Mit einer Auflösung von Kali giebt es, nach Serullas, Cyankalium und Bromkalium. Die gesättigte Flüssigkeit entfärbt Lackmus, und entwickelt durch Zusatz von Säuren den Geruch des Bromcyans. Mit Eisenoxydsalzen giebt es einen grünen Niederschlag.

Nach den Versuchen von Bineau enthält es im gasförmigen Zustande ein halbes Volumen Cyangas, und das specif. Gew. seines Gases ist demnach = 3,607.

R.

**Bromcyan - Ammoniak.** Nach den Untersuchungen von Bineau vereinigen sich beide Körper mit einander in zwei Verhältnissen, zu einer festen und einer flüssigen Verbindung.

a) Flüssiges,  $C_2N_2Br_2 + 6N_2H_6$ , erhält man, wenn man Bromcyan in Ammoniakgas bringt, wobei in den ersten Momenten eine sehr lebhaft absorbirt des letzteren stattfindet. Wenn dieselbe so vollständig als möglich erfolgt ist, so hat sich das Bromcyan in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Diese Verbindung riecht nach Ammoniak, welches beim Zutritt der Luft zum Theil entweicht, bei gelindem Erwärmen aber (schon durch die Wärme der Hand) mit Aufbrausen sich ent-

wickelt. In allen diesen Fällen verwandelt sich die Verbindung in die feste Verbindung.

b) Festes,  $C_2N_2Br_2 + 2N_2H_6$ . Es wird auf die bei a) angeführte Art erhalten. Es erscheint in farblosen Nadeln oder als weißse pulverige Masse, ist geruchlos, aber von äußerst scharfem Geschmack. In Wasser löst es sich leicht auf. Es kann durch Behandlung mit Ammoniakgas wieder in die flüssige Verbindung verwandelt werden. An der Luft verändert es sich nicht. Aus seiner Auflösung fallen Silbersalze einen gelblichweißen, in Ammoniak, nicht aber in Salpetersäure, löslichen Niederschlag. Von Salpetersäure wird es im festen Zustande gleichwie in der Auflösung zersetzt, indem sich Brom entwickelt, und Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure haben eine ähnliche Wirkung. Dampft man die wässrige Auflösung ab, so erhält man die Verbindung ohne Zersetzung wieder. Dies Bromcyan-Ammoniak schmilzt bei anfangender Glühhitze und geräth ins Sieden durch Entwicklung von Ammoniak; dann sublimirt sich Bromammonium, und bei Rothglühhitze bleibt Mellon zurück.

R.

Bromhydrat, von Löwig entdeckt, erhält man theils beim Zusammenbringen von Brom mit wenig Wasser, und Aussetzen des Gemenges einer Temperatur von  $0^\circ$ , theils beim Hindurchleiten von Bromdämpfen durch mit Wasser befeuchtete Gefäße bei  $+4$  bis  $5^\circ C$ . Es erscheint im ersten Falle in regulären Octaëdern von rother Farbe, im letzten als eine blättrige krystallinische Masse; über  $15^\circ C$ . zersetzt es sich. Seine Atom-Zusammensetzung ist noch nicht bekannt.

R.

Bromige Säure. Die Darstellung einer niedrigeren Oxydationsstufe als die Bromsäure gelang weder Löwig noch Balard. Der Erstere behandelte theils Brom mit Chloroxyd, was auch Balard versuchte, theils destillirte er Bromkalium mit Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, theils löste er Brom in Bromsäure auf. Auch durch die Einwirkung von Superoxyden entsteht aus dem Brom nur Bromsäure. Dennoch zeigt die Existenz bleichender Verbindungen des Broms, dass, wenn man dieselben analog den Chlorverbindungen betrachtet, es wohl eine bromige oder unterbromige Säure geben dürfte. S. unterbromigsäure Salze.

R.

Bromindoptén. Feuchtes Indigblau, mit Brom behandelt, liefert eine gelbe Masse, welche bei der Destillation Bromindoptén giebt. Dasselbe gleicht ganz dem Chlorindoptén, besitzt aber einen angenehmeren süßen Geruch, und ist wahrscheinlich jenem entsprechend zusammengesetzt. Mit Kali behandelt liefert es Bromindatmit, welches entweicht, und bromindoptensäures Kali, welches in Wasser schwerer auflöslich ist, als die entsprechende Chlorverbindung.

R.

Bromisatin. Durch Auskochen des mit Brom behandelten Indigs erhält man ein Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin. Es bleibt eine kleine Menge harzähnlicher Substanz zurück. Das Bromisatin gleicht dem Chlorisatin. Erdmann fand darin 44,1 Proc. Kohlenstoff. Nach Analogie der Chlorverbindung ist es  $= C_{16}H_8N_2O_4Br_2$ . Gegen Kali verhält es sich wie Chlorisatin. Die Bildung von bromisatinsäurem Kali erfolgt schon in der Kälte bei längerem Stehen.

Erdmann über diese Verbindungen im *Journ. f. pract. Chem.* XIX, 358.

R.

**Bromjod.** a) Jodbromür erhält man nach Balard, wenn man Brom mit überschüssigem Jod erhitzt. Es geht dabei eine feste Verbindung über, welche sich in rothbraunen Dämpfen verflüchtigt, die sich zu kleinen farrenkrautähnlichen Krystallgruppen von brauner Farbe verdichten. Serullas giebt an, dass sich beim Zusammenbringen von Brom mit Formylsuperjodid ein Bromjod bilde, welches bei der Zersetzung durch kaustisches Kali eine Abscheidung von Jod wahrnehmen lasse. b) Jodbromid entsteht aus dem vorigen durch einen Zusatz von Brom, erscheint als eine dunkelbraune, in Wasser auflösbare Flüssigkeit, welche Lackmuspapier bleicht, widerlich riecht und einen zusammenschumpfenden Geschmack besitzt. Durch den Einfluss des Sonnenlichts bildet es Jodsäure und Bromwasserstoffsäure, und durch Alkalien wird es unter Bildung von jodsauren Salzen und Brommetallen zersetzt. Dem elektrischen Strom ausgesetzt, wird es in seine Elemente zerlegt, von denen das Brom am positiven, das Jod am negativen Pole sich sammelt, ohne dass sich eine Säure derselben bildet. Löwig hat ein Hydrat des Jodbromids beschrieben, welches man durch Zusammenbringen der Bestandtheile mit Wasser bei  $-2^{\circ}$  oder  $-3^{\circ}$  erhält. Es bildet braungelbe Krystalle oder krystallinische Massen von herbem Geschmack und Geruch, welche bei  $+4^{\circ}$  schmelzen, und zwei Schichten bilden, wovon die eine Bromjod, die andere eine gesättigte Auflösung desselben in Wasser ist. Nach Versuchen von Löwig soll diese Verbindung aus 1 At. Jod, 1 At. Brom und 5 At. Wasser bestehen, was nicht richtig seyn kann, wenn sich bei der Zersetzung des Bromids durch Alkalien nur jodsaures Salz und Brommetall bildet, und weder Jod noch Brom abgeschieden werden. Sie würde danach auf 1 At. Brom 5 At. Jod enthalten. R.

**Bromkiesel,  $\text{SiBr}_6$ .** Von Serullas zuerst dargestellt, wird ganz nach derselben Methode, wie das Aluminiumchlorid erhalten, indem man nämlich Bromdampf über ein glühendes, inniges Gemenge von Kohle und Kieselsäure leitet. Der gebildete Bromkiesel wird in einer mit Eis abgekühlten Vorlage condensirt. Man bringt ihn dann in eine Retorte, und schüttelt ihn, zur Entfernung von freiem Brom, mit Quecksilber; die Temperatur steigt dabei, und das Ganze verwandelt sich in einen dicken Brei. Hierauf destillirt man, wobei der reine Bromkiesel übergeht. Bei dieser Einwirkung des Broms auf das kohlige Gemenge bildet sich gleichzeitig etwas Bromkohlenstoff.

Der Bromkiesel ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft dicke weisse Dämpfe verbreitet und von beigemengtem Bromkohlenstoff etwas ätherartig riecht. Sie erstarrt bei  $-12^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  C., und siedet bei  $148^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  C.; sie sinkt in Schwefelsäure unter und zerfällt dabei nach einiger Zeit in Kieselsäure und Brom, welches letztere aus der durch die Schwefelsäure zersetzten Bromwasserstoffsäure entsteht. Vom Wasser wird der Bromkiesel rasch und unter starker Erhitzung zersetzt, mit Kalium erwärmt, erfolgt seine Zerlegung unter Detonation. R.

**Bromkohlenstoff.** Die Verbindungen zwischen beiden Elementen sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Was Serullas unter dem Namen »liquider Bromkohlenstoff« beschrieben hat, ist oder enthält wahrscheinlich Formylbromid ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_6$ ). Er erhielt ihn durch Einwirkung von Brom auf Formyljodid (*Poggend. Annal.* IX 339 u. XV. 70). Nach Löwig erhält man einen festen Bromkohlenstoff, wenn man Brom

bis zur Sättigung in Alkohol löst und dann bis zur Entfärbung eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol zumischt. Nach dem Vermischen mit Wasser und gelindem Verdunsten bleibt die Verbindung als ein Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt. In reichlicherer Menge erhält man sie, wenn man Brom längere Zeit auf Aether wirken lässt und dann partiell destillirt. Es geht Bromwasserstoffsäure und ein farbloses Oel über. Zu dem bräunlichen Rückstande mischt man eine Lösung von Kalihydrat, wobei sich eine weisse voluminöse Masse abscheidet, die man mit Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme schmilzt.

Dieser Körper bildet weisse, kampherartige, fettig anzufühlende, leicht zerreibliche Schuppen, riecht sehr gewürzhaft, schmeckt scharf brennend, hintennach kühlend und anhaltend süß. Er schmilzt unter Wasser bei 50°, ist sehr flüchtig und sublimirt sich in perlmutterglänzenden Nadeln. In Wasser ist er wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Er wird weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt. Nach Löwig's nicht hinreichend stimmender Analyse soll er  $\text{CBr}_2$  seyn (Poggend. *Annal.* XVI. 376.). Völckel erhielt auf dem von Löwig angegebenen Wege keinen Bromkohlenstoff. Anders gelang es nicht, diesen Körper zu erhalten. (*Annal. d. Chem. u. Pharm.* XLI.) R.

#### Bromkohlenwasserstoff s. Elaylbromür.

**Brommetalle.** Die einzelnen siehe unter dem Namen der einzelnen Metalle.

Die Verbindungen des Broms mit den Metallen haben in vieler Hinsicht große Aehnlichkeit mit den Chlormetallen. Mehrere Metalle vereinigen sich mit dem Brom schon bei bloßer Berührung, und oft steigert sich die dabei erfolgende Einwirkung beider Körper auf einander bis zu einer lebhaften Feuererscheinung. Von dieser Art sind Kalium, Arsenik, Antimon, Zinn. Zuweilen ist es indessen nöthig, damit eine Verbindung entstehe, eine erhöhte Temperatur anzuwenden; so muss man Eisen, Wismuth, Quecksilber mit Brom erhitzen, wenn sie sich mit ihm verbinden sollen; und endlich giebt es Metalle, wie z. B. Silber, Gold, Platin, welche sich auch unter Anwendung von Wärme nicht auf directem Wege mit Brom verbinden lassen. Auch bei dem Contact von Brom mit Metalloxyden, theils auf trockenem, theils auf nassem Wege, erfolgt die Bildung von Brommetallen. Im ersteren Falle wird dabei der Sauerstoff des Oxyds in Freiheit gesetzt, wie es beim Silberoxyde schon in gewöhnlicher Temperatur, bei den Alkalien und alkalischen Erden in der Glühhitze der Fall ist; im letzteren hingegen tritt er an einen Theil des Broms, bildet Bromsäure, und es entsteht also neben dem Brommetall gleichzeitig ein bromsaures Salz. Auf manche Metalloxyde hat indessen das Brom keine Wirkung, oder die Wirkung wird erst durch die Gegenwart von Wasser hervorgebracht und liefert dann andere Producte, als die zuvor erwähnten (s. Brom, Verhalten zu Metalloxyden). Selbst schwächere Säuren vermag das Brom aus ihrer Verbindung mit Basen zuweilen auszutreiben; so fand Balard, dass es im Glühen die kohlen-sauren Alkalien zersetzt, welche bei dieser Gelegenheit ein aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff bestehendes Gasgemenge liefern. Endlich — und dies ist der gewöhnliche Weg zur Hervorbringung der meisten Brommetalle — gehen sie aus der directen Vereinigung der Bromwasserstoffsäure mit Metalloxyden hervor.

Die Brommetalle sind größtentheils in Wasser auflöslich, und dann

in gewöhnlicher Temperatur fest, in der Regel krystallisationsfähig. Häufig sind sie in der Wärme schmelzbar, und dies ist besonders bei denjenigen der Fall, deren Metalle zu den elektro-negativen gehören; diese sind dann ziemlich flüchtig, doch immer weniger, als die entsprechenden Chlormetalle. Wie es scheint, so sind die Brommetalle mit den Chlormetallen isomorph.

In ihren Auflösungen werden Niederschläge hervorgebracht durch Silber-, Blei- und Quecksilberoxydauflösungen. Chlor zersetzt sie; es entstehen Chlormetalle und Brom oder Chlorbrom. Aehnlich wirkt Salpetersäure, welche die farblosen Auflösungen der Brommetalle beim Erwärmen gelb färbt, und aus ihnen das Brom im freien Zustande entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt gleichfalls Brom aus ihnen, gemengt mit Bromwasserstoffgas und schwelliger Säure, wiewohl einige, z. B. Quecksilberbromid, durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden. Chlorwasserstoffgas zersetzt sie in der Glühhitze. Nach Balard werden sie von unterchloriger Säure so zerlegt, dass sich Chlorbrom, ein Chlormetall und ein bromsaures Salz bilden.

Die Brommetalle vereinigen sich zuweilen mit Bromwasserstoffsäure und bilden damit saure Salze, wie dies beim Kupferbromür, Bromsilber, Antimonbromid u. s. w. der Fall ist. Andererseits bilden sie mit Metall-oxiden basische Salze, Oxybromüre, welche in manchen Fällen durch Wasser zersetzt werden. Nach Serullas geben die Oxybromüre vom Arsenik und Antimon, wenn man sie auch bei einer Temperatur, wobei schon ihre Zersetzung beginnt, getrocknet, bei fernerm Erhitzen dennoch Wasser, Oxyd und Brommetall, woraus derselbe geschlossen hat, dass das Wasser in ihnen nicht ein Hydrat bilde, sondern dass diese Verbindungen wirklich basische bromwasserstoffsäure Salze seyen, eine Annahme, die durchaus nicht zulässig ist, Serullas in den *Ann. Chim. Phys.* XXXVIII. 318. *Poggend. Ann.* XIV. 114.

Die Brommetalle bringen Doppelsalze hervor, indem sie sich unter einander verbinden. So kennt man Verbindungen der alkalischen Bromüre mit Brom Eisen, Brommagnesium, Bromblei, Bromquecksilber, Bromsilber, Bromgold. Sie sind besonders von Löwig und von Bondorff untersucht worden.

Bromnaphtalase u. Bromnaphtalin s. Naphtalinbromür.

Bromoform s. Formylbromid.

Bromosamid s. Salicylbromid.

Bromphosphor. Das Brom bildet mit dem Phosphor zwei Verbindungen.

a) Phosphorsuperbromür  $P_2Br_6$  (Bromphosphor im Minimum,) bildet sich bei einem Ueberschusse von Phosphor. Das Brom wirkt auf den Phosphor bei bloßer Berührung sehr lebhaft ein, so dass gewöhnlich eine Feuererscheinung die Verbindung beider Körper begleitet. Die beste Methode, das Superbromür darzustellen, hat H. Rose angegeben. Man bringt nämlich Brom in ein Glas mit weiter Oeffnung, die durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, und stellt dann Glasröhren hinein, welche unten zugeschmolzen und mit trockenem Phosphor gefüllt sind. Man verschließt das Glas, und stellt es längere Zeit hin. Man findet dann nach einigen Wochen das Phosphorsuperbromür in hinreichender Menge gebildet, und hat es nur noch durch mehrmalige Destillation

von aufgelöstem Phosphor zu befreien. Nach Löwig bringt man in den unteren verschlossenen Theil einer Glasröhre Phosphor, darüber Quecksilberbromür oder Bromid, erhitzt letzteres zuerst und dann den Phosphor, worauf man das Superbromür in einer abgekühlten Vorlage aufhängt.

Es bildet eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft starke weiße Dämpfe ausstößt, wie Bromwasserstoffsäure riecht, im wasserfreien Zustande Lackmus nicht röthet, und bei  $-15^{\circ}$  noch nicht erstarrt.

Nach Balard wirkt diese Verbindung sehr heftig auf Wasser, entwickelt viel Wärme und liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Nach Löwig hingegen geht ihre Zersetzung in Wasser von  $8^{\circ}$  nur langsam von Statten; sie sinkt in Gestalt eines Oels darin unter und erst durch langes Schütteln wird die Zersetzung vollständig. In Wasser von  $25^{\circ}$  zersetzt sie sich aber sehr lebhaft und in kurzer Zeit. Das Brom kann durch Chlor ausgeschieden werden. Phosphor ist in dieser Verbindung auflöslich, und liefert eine Flüssigkeit, welche brennbare Körper entzündet.

b) Phosphorsuperbromid  $P_2Br_{10}$  (Bromphosphor im Maximum) entsteht durch Hinzutreten von Brom zu dem vorigen. Es ist fest, citronengelb, schmilzt in der Wärme zu einer rothen Flüssigkeit, und verflüchtigt sich in Dämpfen von gleicher Farbe. Es kann auch durch Erkalten der geschmolzenen oder dampfförmigen Substanz krystallisirt erhalten werden. An der Luft raucht es und zersetzt das Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Von Metallen und Metalloxyden wird es zersetzt, indem sich Brommetalle und Phosphormetalle oder phosphorsaure Salze bilden.

R.

**Bromphosphor-Ammoniak** (Phosphorsuperbromür-Ammoniak). Von H. Rose entdeckt und näher untersucht. Wird flüssiges Phosphorsuperbromür mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so bildet sich unter starker Erwärmung eine weiße pulverige Masse, welche in allen Eigenschaften dem Phosphorsuperchlorür-Ammoniak ähnlich ist. Wird bei ihrer Bereitung durch künstliche Abkühlung jede Erhitzung möglichst vermieden, so löst sie sich, wenn auch langsam, doch vollständig in Wasser auf. Durch die Auflösung entsteht phosphorigsaures Ammoniak und Bromammonium. Beim Ausschlusse der Luft, z. B. in einer trocknen Atmosphäre von Kohlensäuregas erhitzt, verwandelt sie sich in Phosphorstickstoff, Bromammonium, freies Ammoniak, Phosphordampf und Wasserstoffgas.

Nach H. Rose's Analyse enthält diese Verbindung 66,9 Procent Brom. Wenn sie, wie schon aus ihrem Verhalten zum Wasser hervorgeht,  $= P_2Br_6 + 5 N_2H_6$  ist, so muss sie aus 66,71 Brom, 8,92 Phosphor, und 24,37 Ammoniak bestehen.

R.

**Bromsäure,  $Br_2O_5$ .**

Zusammensetzung:

Brom . . . . .	66,177
Sauerstoff . . . . .	33,823

100,000

Die Bromsäure ist die einzige bis jetzt mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufe des Broms; sie wurde von Balard entdeckt. Um sie dar-

zustellen, verschafft man sich bromsauren Baryt (s. dieses Salz), reibt ihn mit Wasser an, und fügt auf 50 Th. desselben 12 Th. englischer Schwefelsäure, welche zuvor mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnt wurde, hinzu, worauf man das Ganze einige Zeit in Digestion setzt. Die so erhaltene Säure enthält aber stets Schwefelsäure, selbst wenn man weniger von der letzteren angewendet hatte, als zur Zersetzung erforderlich ist, und andererseits bleibt eine entsprechende Menge bromsauren Baryts unzersetzt. Man fügt daher zu dem Ganzen nach hinreichender Digestion so lange eine Auflösung von Barythydrat, als noch eine Trübung entsteht, lässt klar absetzen, und gießt die Flüssigkeit sodann vom schwefelsauren Baryt ab. Das Filtriren durch gewöhnliches Fließpapier muss man vermeiden, da sich die Säure dadurch gelb färbt. Durch gelindes Verdampfen kann man die Säure concentriren, doch darf dies nicht zu weit getrieben werden. Balard giebt an, dass man sie dabei von Syrupconsistenz erhalten könne; ich bemerkte eine schon viel früher anfangende Zersetzung. Nach jenem Chemiker lässt sie sich auch im luftleeren Raume nicht sehr stark concentriren, ohne sich zu zersetzen.

Man kennt die Bromsäure nur im wasserhaltigen Zustande als eine farblose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier anfänglich röthet, aber dann bleicht. Sie schmeckt rein sauer und riecht gewöhnlich entfernt nach Brom. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Brom und Sauerstoffgas, doch soll nach Balard ein kleiner Theil überdestilliren. Von verdünnten Sauerstoffsäuren wird sie nicht zersetzt, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure, welche ihr das Wasser entzieht, sowie von den Wasserstoffsäuren, selbst von der Bromwasserstoffsäure. Auch schwellige und phosphorige Säure oxydiren sich auf ihre Kosten zu Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Ihre Sättigungscapacität ist = 6,764 oder  $\frac{1}{5}$  von ihrem Sauerstoffgehalte.

Die Verwandtschaft des Broms zum Sauerstoff ist sehr schwach, und die Bromsäure übertrifft in der Leichtigkeit, mit welcher sie sich zersetzt, fast noch die Chlorsäure. Dies geht aus neueren Untersuchungen von Balard sowohl, als aus den von mir in dieser Beziehung angestellten hervor. Balard versuchte viele Mittel, das Brom zu oxydiren, ohne bei der Mehrzahl ein günstiges Resultat zu erhalten. Brom und Sauerstoff verbinden sich unmittelbar nicht mit einander; dagegen geschieht dies mit Hilfe der Volta'schen Säule. Trennt man die beiden Schenkel eines Hebers durch einen kleinen Stöpsel von Fließpapier, füllt den einen mit einer Auflösung von Bromkalium, den andern mit reinem Wasser, und setzt jene mit dem positiven, dieses mit dem negativen Pole in Berührung, so enthält das Wasser, nachdem die Wirkung der Säule einige Zeit gedauert hat, etwas Bromsäure, wie man leicht findet, wenn das freie Brom durch Aussetzen an die Luft daraus verdunstet ist. Dessen ungeachtet entwickelt sich bei diesem Prozesse eine reichliche Menge Sauerstoffgas am positiven Pole, ein Beweis, dass nur ein geringer Theil zur Bildung der Bromsäure verwendet worden ist. Unterwirft man eine wässrige Bromlösung der Einwirkung der Volta'schen Säule, so entwickeln sich Sauerstoff- und Wasserstoffgas, nach de la Rive in dem Verhältniss von 1 : 2, nach Balard bildet sich jedoch stets etwas Bromwasserstoffsäure, niemals aber Bromsäure.

Auch durch Salpetersäure lässt sich Brom nicht oxydiren, wie dies beim Jod der Fall ist. Setzt man concentrirte Chlorsäure mit Brom in



Berührung, so findet selbst nach längerer Zeit keine Einwirkung Statt; erhitzt man, so entwickelt sich nur Brom. Auch Chloroxyd, im gasförmigen sowohl, wie im aufgelösten Zustande, übt keine Wirkung auf Brom aus. Dagegen hat aber, nach Balard, die unterchlorige Säure die Fähigkeit, das Brom in Bromsäure zu verwandeln. (Ueber die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung des Broms auf Metalloxyde siehe Brom, Verhalten desselben zu Metalloxyden.)

Die von mir über das Verhalten des Broms zum Sauerstoff angestellten Versuche hatten vorzugsweise den Zweck, die Existenz einer der Ueberchlor- und Ueberjodsäure proportionalen Oxydationsstufe des Broms auszumitteln, weshalb ich zunächst zu den Methoden, nach welchen jene beiden Säuren erhalten werden können, meine Zuflucht nahm.

Erhitzt man bromsaurer Kali, und steigert die Temperatur allmählig, so beginnt bald eine Entwicklung von Sauerstoffgas, und nachdem dieselbe eine Zeitlang gedauert hat, geräth plötzlich die geschmolzene Salzmasse von einem Punkte aus in das lebhafteste Glühen, und bewirkt dadurch eine so stürmische Gasentwicklung, dass bei Anwendung enger Leitungsröhren das Gefäß zersprengt wird. Im Augenblick des Aufhörens dieser Feuererscheinung erstarrt die flüssige Masse zu festem Salze, und die Menge desselben sowohl, als sein Verhalten zu Reagentien, setzen es jedesmal außer Zweifel, dass es in nichts anderem, als in Bromkalium bestehen konnte.

Diese Methode, welche beim Chlor Ueberchlorsäure liefert, ist also nicht geeignet, beim Brom eine entsprechende Verbindung zu erzeugen.

Erhitzt man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Bromkalium bis zum Schmelzen, so enthält die Masse kein bromsaurer Kali.

Setzt man eine Auflösung von bromsaurem Kali der Einwirkung des Chlors aus, so färbt sich die Flüssigkeit in geringem Grade gelb, indem das Chlor einen kleinen Theil des Broms austreibt. Beim Abdampfen erhält man nur bromsaurer Kali mit unveränderten Eigenschaften. Das Resultat ist auch nicht anders, wenn man die Flüssigkeit während dem Hindurchleiten des Chlors erhitzt, oder wenn man sie zuvor mit freiem Alkali versetzt.

Bromsäure, an und für sich der Destillation unterworfen, zerfällt vollständig in Brom und in Sauerstoffgas.

Ueberjodsaures Kali hat keine Wirkung auf Bromkalium. Quecksilberbromid und unterchlorigsaures Natron geben beim Vermischen einen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid.

Während die jodsauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk beim Erhitzen sich in basisch überjodsaure Salze verwandeln, zerfallen die bromsauren Verbindungen dieser Basen unmittelbar in Brommetalle und Sauerstoffgas.

Auch vermittelt Uebermangansäure kann Bromsäure nicht höher oxydirt werden. Eine Ueberbromsäure lässt sich also, wenigstens auf dem angedeuteten Wege, nicht darstellen. R.

**Bromsaure Salze.** Die meisten Verbindungen der Bromsäure mit den Basen sind in Wasser leicht auflöslich; keine einzige ist in Wasser vollkommen unauflöslich, und ihre Verbindungen mit Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd, Baryterde und Kali sind nur schwerlöslich in Wasser, eine Eigenschaft, die den beiden zuerst genannten noch am meisten zukommt, während Blei-, Baryt- und Kaliauflösungen nur im con-

centrirten Zustände von anderen bromsauren Salzen gefällt werden können. In der Hitze zerfallen die bromsauren Salze theils in Brommetalle und Sauerstoffgas (Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontium-, Calcium-, Silbersalz), theils liefern sie Oxyde, unter Entwicklung von Brom und Sauerstoffgas (Magnesium-, Zinksalz), theils erhält man als Rückstand ein Gemenge von Oxyd und Bromür (Kupfer- u. Bleisalz). Ganz allein steht das Ammoniaksalz, welches in Brom, Stickgas, Sauerstoffgas und Wasser zerfällt.

Mengt man bromsaure Salze mit brennbaren Körpern, Schwefel, Kohle u. s. w., so detonirt das Gemenge durch den Schlag oder durch Erhitzen, und auch beim Befeuchten mit rauchender Schwefelsäure erfolgt Entzündung.

Fast von allen, selbst verdünnten und sauerstoffhaltigen Säuren werden sie zersetzt, wobei Brom und Sauerstoffgas frei werden, wiewohl auch Ausnahmen von dieser Regel, insbesondere bei den schwerlöslichen Salzen, vorkommen (die Säure der bromsauren Baryterde erleidet durch verdünnte Schwefelsäure keine Zerlegung). Natürlich bewirken Wasserstoffsäuren nur eine Entwicklung von Brom.

#### Zusammensetzung einiger bromsauren Salze.

Formel.	Atomgewicht.	Säure.	Base.	Wasser.
$N_2H_3O. Br_2O_5$	1805,26	81,89	18,11	
$AgO. Br_2O_5$	2929,91	50,46	49,54	
$BaO. Br_2O_5 + aq.$	2547,67	58,02	37,56	4,42
$CaO. Br_2O_5 + aq.$	1946,81	75,93	18,29	5,78
$CuO. Br_2O_5 + 5 aq.$	2536,41	58,29	19,55	22,16
$KO. Br_2O_5$	2068,22	71,48	28,52	
$MgO. Br_2O_5 + 6 aq.$	2411,54	61,30	10,71	27,99
$NaO. Br_2O_5$	1869,20	79,09	20,91	
$PbO. Br_2O_5 + aq.$	2985,29	49,52	46,71	3,77
$SrO. Br_2O_5 + aq.$	2238,08	65,60	28,92	5,48
$ZnO. Br_2O_5 + 6 aq.$	2656,42	55,65	18,94	25,41

Bromsaures Ammoniak,  $N_2H_6 Br_2O_5 + H_2O$ , erhält man entweder direct oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryt (Kalk, Bleioxyd) durch kohlenensaures Ammoniak. Beim Verdampfen seiner Auflösung schießt es in weissen, körnigen Krystallen, welche wahrscheinlich Würfel bilden, an. Dieses Salz ist durch seine Eigenschaft, sich ganz ohne äussere Veranlassung unter starker Detonation zu zersetzen, sehr ausgezeichnet; es theilt dieselbe mit dem chloresauren Ammoniak. Ebenso verpufft es bei gelindem Erhitzen. Die Producte sind in beiden Fällen Brom, Stickgas, Sauerstoffgas und Wasser. Durch Chlorwasserstoffsäure in der wässerigen Auflösung zerlegt, bildet es fast gar kein Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Bromsaurer Baryt,  $BaO. Br_2O_5 + aq.$  Fügt man zu Barytwasser Brom so lange, als die Farbe desselben noch verschwindet, so scheidet sich in kurzer Zeit bromsaurer Baryt in Krystallen aus, welche die Form von dünnen, anscheinend rechtwinklichen vierseitigen Prismen mit Abstumpfungen der Kanten haben. Zweckmäßiger indessen ist jedenfalls die Zersetzung des bromsauren Kali's durch ein Barytsalz. Auf 100 Theile des ersteren nimmt man 74 Theile krystallisirtes Chlorbarium, löst beide für sich in kochendem Wasser auf, und vermischt die heissen und gesättigten Auflösungen. Essigsaurer Baryt verdient jedoch den Vor-

zug, weil dabei die Gegenwart des Chlors vermieden, und als Nebenproduct essigsäures Kali gebildet wird, welches sich durch Auswaschen noch leichter vom bromsauren Baryt trennen lässt, als Chlorkalium. 10 Theile bromsäuress Kali erfordern 8 Theile trocknen essigsäuren Baryt.

Der bromsaure Baryt bildet, nach der zuletzt beschriebenen Methode dargestellt, ein krystallinisches Pulver. Er ist in 24 Theilen kochenden Wassers, und in 130 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich. Er enthält Krystallwasser, welches er indess im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht verliert; erst jenseits 200° entweicht es vollständig. Beim Ausschluss der Luft erhitzt, verwandelt sich der bromsaure Baryt unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung in Brombarium, während sich das Sauerstoffgas sehr stürmisch entbindet. Von mäßig verdünnter Schwefelsäure wird er im festen Zustande unter Entwicklung von Brom, im aufgelösten unter Abscheidung der Bromsäure, zersetzt; eine stärker verdünnte Säure äußert aber auch im ersten Falle diese Wirkung.

Bromsäuress Bleioxyd,  $PbO \cdot Br_2O_5 + aq$ . Nur concentrirte Auflösungen von Bleisalzen werden von bromsauren Salzen gefällt, verdünnte nicht. Um die Verbindung darzustellen, löst man kohlensaures Bleioxyd in Bromsäure auf, worauf sie sich beim Erkalten in Krystallen niederschlägt. Diese Krystalle besitzen ganz die Form des Strontiansalzes. Sie verändern sich an der Luft nicht und lösen sich bei mittlerer Temperatur in 75 Theilen Wasser auf. Sie enthalten Krystallwasser, verlieren aber im Vacuo über Schwefelsäure nichts am Gewicht. Schon bei 180° C. erleiden sie eine anfangende Zersetzung; es entwickelt sich etwas Brom, und das Salz färbt sich, durch Bildung von Bleisuperoxyd, dunkelbraun. Bei steigender Temperatur beobachtet man den Uebergang des letzteren in Mennige und endlich in gelbes Oxyd, doch geschieht die Zersetzung immer mit großer Heftigkeit, so dass gewöhnlich ein Theil des Salzes aus dem Gefäße herausgeworfen wird. Der Rückstand ist endlich Bloioxyd, gemengt mit ein wenig Bromblei.

Bromsäuress Kali,  $KO \cdot Br_2O_5$ . Es wird am besten durch Auflösen von Brom in mäßig concentrirter Kalilauge erhalten. Die mit Brom gesättigte gelbliche Flüssigkeit setzt beim Erkalten (denn das Gemenge erhitzt sich bei dieser Gelegenheit) das bromsaure Kali so vollständig ab, dass es kaum lohnt, durch partielles Eindampfen der Flüssigkeit noch etwas davon gewinnen zu wollen. Durch Waschen mit Wasser oder Weingeist und Umkrystallisiren erhält man es rein. Es bildet kleine, undeutliche Krystalle, deren dendritische Aggregation es wahrscheinlich macht, dass sie dem regulären Systeme angehören. Sie lösen sich in 15 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auf, schmelzen in der Hitze und verwandeln sich in Bromkalium (s. Bromsäure). In absolutem Alkohol sind sie unlöslich. Mit brennbaren Körpern, wie Schwefel oder Phosphor, gemischt, detonirt das bromsaure Kali durch den Schlag oder durch Erhitzen (auch durch den elektrischen Funken) mit großer Heftigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter heftigem Knistern zersetzt, wobei Brom und Sauerstoffgas frei werden. Die Krystalle sind wasserfrei.

Bromsaurer Kalk,  $CaO \cdot Br_2O_5 + aq$ . Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Bromsäure und Abdampfen bis zur Syrupsdicke erhält man diese Verbindung in Gestalt kleiner, scharf zugespitzter Prismen, welche weder im Vacuo über Schwefelsäure, noch unter 100° etwas an

Gewicht verlieren, in höherer Temperatur jedoch (vollständig bis 180°) ihr Krystallwasser abgeben. Sie lösen sich bei mittlerer Temperatur in einer gleichen Menge Wassers auf. Beim Erhitzen entwickelt dieses Salz einen lebhaften Strom von Sauerstoffgas, und hinterlässt einen aufgeschwollenen Rückstand von Bromcalcium. Auf glühenden Kohlen verpufft es.

**Bromsaures Kupferoxyd**,  $\text{CuO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + 5\text{aq}$ . Die Auflösung des reinen oder kohlen sauren Kupferoxyds in Bromsäure liefert bei starker Concentration hellblaue Krystalle, deren Form sich nicht bestimmen lässt. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; es verwittert nicht an der Luft, wohl aber im Vacuo über Schwefelsäure zu einem hellgrünlich-weißen Pulver. Vollständig verliert es sein Krystallwasser erst bei 200°, wobei indessen gleichzeitig die Zersetzung schon beginnt, indem es sich dunkel färbt und Brom entwickelt. Zuletzt bleibt beim Glühen ein mit etwas Bromkupfer gemengtes Kupferoxyd zurück.

**Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak**. Bromsaures Kupferoxyd löst sich leicht in Ammoniak auf, und Alkohol schlägt aus der tiefblauen Flüssigkeit ein dunkelblaues Salz in nadelförmigen Krystallen, oder als krystallinisches Pulver nieder. Diese Verbindung von bromsaurem Kupferoxyd und Ammoniak wird durch den Zutritt der Luft sehr schnell zersetzt, indem sie sich dabei grün färbt. Sie löst sich in wenig Wasser zu einer klaren blauen Flüssigkeit auf, welche durch einen grössern Zusatz von Wasser getrübt wird und einen blaugrünen Niederschlag erzeugt, der ein brom- und ammoniakfreies Kupferoxydhydrat ist, welches sich neben bromsaurem und freiem Ammoniak gebildet hatte. Beim Erhitzen zersetzt sich das bromsaure Kupferoxyd-Ammoniak mit Zischen und unter einer Feuererscheinung, wobei der gröfste Theil des Salzes umhergeworfen wird und nur eine kleine Menge Kupferbromid und Oxyd zurückbleibt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich nach der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + 2\text{N}_2\text{H}_6$  zusammengesetzt.

**Bromsaures Manganoxydul**,  $\text{MnO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5$ . Man erhält es durch Auflösen von kohlen saurem Manganoxydul in Bromsäure. Schon nach wenigen Augenblicken zerfällt indessen diese Auflösung; es entwickelt sich Brom, und es schlägt sich Manganoxyd nieder, so dass das Salz in sehr kurzer Zeit ganz zerstört ist.

**Bromsaures Natron**,  $\text{NaO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5$ , wird am besten durch Zersetzung von bromsaurem Baryt durch kohlen saures Natron bereitet. Es krystallisirt sehr leicht in scharf ausgebildeten, glänzenden Krystallen des regulären Systems, an denen gewöhnlich die Flächen des Tetraeders vorherrschen, während die Flächen des andern Tetraeders, des Würfels und Dodekaeders untergeordnet hinzutreten. Sie lösen sich in 2,7 Theilen Wasser von 15° C., und sind wasserfrei. Beim Erhitzen zerfallen sie in Bromnatrium und Sauerstoffgas. Auf glühenden Kohlen verpufft das Salz, und mit Schwefel oder Phosphor gemengt, explodirt es beim Daranschlagen. Nach Löwig erhält man wasserhaltiges bromsaures Natron, wenn es unterhalb + 4° anschiefst. Es bildet alsdann vierseitige, in der Luft verwitternde Nadeln.

**Bromsaures Silberoxyd**,  $\text{AgO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5$ . Sowohl die freie Bromsäure, als auch ihre Salze, fallen die Silbersalze mit rein weißer Farbe. Der Niederschlag färbt sich am Lichte bald grau. In Wasser ist er schwerlöslich, so dass man sich zur quantitativen Bestimmung der

Bromsäure der Silbersalze nicht füglich bedienen kann. Beim Erhitzen zerlegt sich dieses Salz in Bromsilber und Sauerstoffgas.

Bromsaurer Silberoxyd-Ammoniak bildet sich beim Auflösen von bromsaurem Silberoxyd in Ammoniak, und schießt beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung in farblosen, prismatischen Krystallen an, welche vom Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden. Aber auch schon beim Aufbewahren, selbst in verschlossenen Gefäßen, werden sie bald feucht, und nehmen eine gelbe Färbung an, weil sich Bromsilber und Wasser bilden. Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung mit Zischen, während ein Theil umgeworfen wird, ein anderer als Bromsilber zurückbleibt. Nach einer Analyse durch Chlorwasserstoffsäure ist dieses Salz  $\text{AgO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + 2 \text{N}_2\text{H}_6 = 87,23$  bromsaurer Silberoxyd und 12,77 Ammoniak.

Bromsaurer Strontian,  $\text{SrO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + \text{aq}$ . Durch Auflösen von kohlen-saurem Strontian in Bromsäure und Verdunsten erhält man das Salz in kleinen glänzenden, wahrscheinlich zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche mit denen des Bleisalzes isomorph sind. Sie sind in 3 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich, und verlieren im Vacuo über Schwefelsäure nichts an Gewicht (Löwig beschreibt die Krystalle dieses Salzes als lange, vierseitige, an der Luft verwitternde Nadeln). Ihr Krystallwasser entweicht beim Erhitzen bis auf  $120^\circ$  vollständig. Beim Erhitzen zerfallen sie mit rascher Gasentwicklung in Bromstrontium und Sauerstoff.

Bromsaure Talkerde,  $\text{MgO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + 6 \text{aq}$ . Dies Salz krystallisiert, wenn man die Auflösung von kohlen-saurer Talkerde in Bromsäure verdunsten lässt, in großen regulären Oktaedern, welche sich in 1,4 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur auflösen, und Krystallwasser enthalten, weshalb sie an der Luft verwittern, und bei gelindem Erhitzen leicht in Fluss kommen. Die letzten Antheile Wasser entweichen erst jenseits  $200^\circ$ , wenn das Salz fast schon zersetzt zu werden anfängt. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, hinterlässt es reine Talkerde. Mit bromsaurem Kali und Natron bildet es keine Doppelsalze, denn beide krystallisiren aus der Auflösung des Talkerdesalzes vollständig wieder heraus.

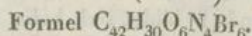
Bromsaurer Zinkoxyd,  $\text{ZnO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + 6 \text{aq}$ . Es lässt sich auf gleiche Art, wie das Talkerdesalz, erhalten, und ist mit ihm isomorph. Es ist in gleichen Theilen Wassers löslich, verändert sich an der Luft nicht, verwittert aber im luftleeren Raume über Schwefelsäure, schmilzt beim Erhitzen und verliert sein Krystallwasser eben so langsam, wie das vorhergehende Salz. In höherer Temperatur entweichen Brom und Sauerstoffgas und es bleibt Zinkoxyd zurück.

Bromsaurer Zinkoxyd-Ammoniak. Bromsaurer Zinkoxyd wird zwar durch wenig Ammoniak zersetzt, durch eine größere Menge jedoch klar aufgelöst. Diese Auflösung liefert beim Verdunsten (am besten über Kali- oder Kalkhydrat) kleine prismatische Krystalle einer Ammoniakverbindung, welche an der Luft Brom aushauchen, feucht und gelblich werden. Von Wasser werden sie unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt. Bei gelindem Erhitzen zerlegen sie sich unter starkem Zischen, wobei die einzelnen Theilchen raketentartig hin- und herfahren; dabei bemerkt man eine Entwicklung von Brom, wahrscheinlich neben Stickgas und Wasser. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch  $\text{ZnO} \cdot \text{Br}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{H}_6 + 3 \text{aq}$  ausdrücken.

R.

978 Bromsalicylamid. — Bromsalicylsäure, Anderthalb.

Bromsalicylamid. Syn. Bromspiroylamid (Löwig).  
Bromosamid (Piria). Entdeckt von Piria.

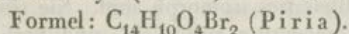


Zusammensetzung:

42 At. Kohlenstoff .	3210,35	.....	44,06
30 » Wasserstoff .	187,19	.....	2,56
6 » Sauerstoff ..	600,00	.....	8,25
4 » Stickstoff ..	354,08	.....	4,86
6 » Brom .....	2934,93	.....	40,27
	7306,55	.....	100,00

Darstellung und Eigenschaften dieselben, wie die des Chlorsalicylamids, so dass es nach Piria unmöglich ist, sie anders, als durch die Analyse zu unterscheiden. J. L.

Bromsalicylsäure. Syn. Bromspiroylsäure (Löwig).  
Bromsalicyl (Piria). Entdeckt von Löwig und von Piria.



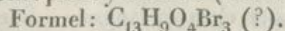
Zusammensetzung, Piria:

14 At. Kohlenstoff .	1070,16	.....	42,62
10 » Wasserstoff .	62,40	.....	2,48
4 » Sauerstoff ..	400,00	.....	15,94
2 » Brom .....	978,31	.....	38,96
	2510,87	.....	100,00

Entsteht durch Zusammenbringen von salicyliger Säure mit Brom, indem man das Brom entweder als Gas langsam über die Säure leitet, oder sie beide im flüssigen Zustande zusammenbringt. Die Mischung erhitzt sich dabei, stößt Bromwasserstoff aus und erstarrt zuletzt zu einer weissen krystallinischen Masse, welche man in Alkohol auflöst und durch Krystallisation reinigt. Die Bromsalicylsäure bildet kleine farblose Nadeln, welche sich sowohl in Alkohol als Aether leicht auflösen, aber in Wasser unauflöslich sind. Sie schmilzt noch unter  $100^\circ$  und ist ohne Zersetzung sublimirbar. In ihren übrigen Eigenschaften, so wie hinsichtlich ihrer Bildung, stimmt sie mit der Chlorsalicylsäure überein (siehe diesen Artikel).

J. L.

Bromsalicylsäure, Anderthalb. Syn. Anderthalb Bromspiroylsäure (Löwig). Entdeckt von Löwig.



Man erhält diese Verbindung nach Löwig, wenn man zu einer wässrigen Lösung von salicyliger Säure so lange Bromwasser fügt, als letzteres sich noch entfärbt. Die neue Verbindung scheidet sich in weissen, in Aether und Alkohol leicht löslichen, aber in Wasser unlöslichen Flocken aus, welche leicht zu einer gelben, öligen Flüssigkeit schmelzen, sich in stärkerer Hitze verflüchtigen und bei dem Erkalten zu einer gelblich weissen, krystallinischen Masse erstarren. Mit den Salzbasen giebt sie gelbe, in Wasser schwer lösliche Verbindungen, unter welchen die Barytverbindung aus gleichen Atomen Säure und Basis bestehen soll. — Behandelt man die Anderthalb-Bromsalicylsäure mit einem Ueberschuss an Brom längere Zeit, so entsteht eine neue, in Weingeist und Aether schwer lösliche Verbindung, welche einen grösseren Bromgehalt besitzt (nach Löwig auf 19,21% C 67,12 Brom).

Wir haben die von Löwig angegebene Formel hier stehen lassen, wie sie von ihm gegeben ward, weil seine Analyse noch von Niemand wiederholt worden ist, obgleich es höchst wahrscheinlich ist, dass ein Atom C mehr angenommen werden muss. Außerdem ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Anderthalb-Bromsalicylsäure eine Verbindung von 1 At. Bromsalicylsäure mit 1 At. Doppelt-Bromsalicyl (analog dem doppelt Chlorsalicyl) ist.

J. L.

**Bromschwefel.** a. Schwefelbromür erhält man durch Auflösen von Schwefel in Brom. 75 Theile Brom nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 32 Th. Schwefel auf, und bilden so eine ölarartige, röthliche Flüssigkeit, welche fast wie Chlorschwefel riecht und Lackmus nicht röthet (Balard). Die angeführten Mengenverhältnisse der Bestandtheile deuten auf eine Verbindung von 2 At. Schwefel und 2 At. Brom. Bei der Destillation zerfällt sie in Schwefelbromid und zurückbleibenden Schwefel. Phosphor und Chlor machen das Brom frei. Im Wasser sinkt das Schwefelbromür zu Boden und zersetzt sich nach einiger Zeit; es scheidet sich Schwefel ab, und in der Flüssigkeit ist schweflige Säure, Schwefelsäure (diese wohl nur aus jener entstanden) und Bromwasserstoffsäure enthalten. Es löst in der Wärme Schwefel auf, welcher sich beim Erkalten wieder ausscheidet.

b. Schwefelbromid entsteht bei der Destillation des vorigen, oder beim Zusatz von eben so viel Brom, als das Bromür schon enthält. Es ist dem letzteren sehr ähnlich, dampft aber an der Luft stark. Von kaltem Wasser wird es im Anfange wenig verändert, aber siedendes Wasser bewirkt die Zersetzung unter schwacher Detonation sogleich. Die dabei entstehenden Producte sind nach Balard Brom- und Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Nach Löwig bildet sich indessen hierbei kein Schwefelwasserstoffgas, sondern es scheidet sich Schwefel aus. Salpetersäure oxydirt das Schwefelbromid zu Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure; Ammoniak scheidet Schwefel und Stickgas ab, unter Bildung von Bromwasserstoff-Ammoniak.

Nach der Untersuchung von Löwig enthält er 82,45 Proc. Brom, woraus, wie aus seinen Zersetzungserscheinungen hervorgeht, dass er  $SBr_2$  seyn müsse, welches aus 17,06 Schwefel und 82,94 Brom besteht.

Löst man Schwefel in so viel Brom auf, dass die Auflösung noch fast eben so flüssig, wie Brom bleibt, und leitet in diesen Bromschwefel die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, so werden sie von demselben in sehr großer Menge aufgenommen, ohne dass er sich in seinem äußeren Ansehen verändert. Wird diese Auflösung der Destillation unterworfen, so bildet sich kein dem schwefelsauren Schwefelchlorid analoges Product, auch entwickelt sich hierbei keine schweflige Säure. Das Uebergehende enthält anfangs freies Brom, löst sich leicht in Wasser und reagirt auf Schwefelsäure; später folgt Bromschwefel, welcher bei seiner Zersetzung in Wasser viel Schwefel absetzt, während das letztere Schwefelsäure enthält; in der Retorte bleibt Schwefel zurück (H. Rose in *Poggend. Ann.* XLIV. 327).

R.

**Bromschwefel-Antimon** (Brom-Antimonsulfuret) wird erhalten, wenn man über erhitztes Antimonsulfuret Bromdämpfe leitet. Es sublimirt als eine gelbe, strahlige Masse, welche, geschmolzen, vollkommen durchsichtig ist, unangenehm riecht, und vom Wasser in

Bromwasserstoffsäure, Antimonoxyd und Schwefel zerlegt wird. An der Luft erhitzt, bildet es Schwefel, schweflige und antimonige Säure (Löwig). Siehe die analoge Jodverbindung. R.

Bromstärke entsteht, wenn man Stärke mit Bromwasser übergießt, wobei sie sich orange-gelb färbt. In bestimmter Verbindung erhält man sie, nach Fritzsche, wenn man eine Auflösung von Stärke in Chlorwasserstoffsäure mit einer wässerigen Auflösung von Brom vermischt, wobei sie mit rothgelber Farbe sich abscheidet. Diese Verbindung zersetzt sich jedoch sehr leicht; schon in der Flüssigkeit und schneller noch an der Luft trennt sich das Brom wieder von der Stärke. R.

Bromstickstoff. Diese Verbindung kann nicht auf die Weise erhalten werden, wie der Chlorstickstoff dargestellt wird. Millon erhielt sie, indem er zu Chlorstickstoff, welcher mit einer Schicht Wasser bedeckt war, eine Auflösung von Bromkalium setzte; die dunkelrothe Flüssigkeit, welche den Bromstickstoff darstellt, zersetzt sich aber sehr leicht unter Gasentwicklung, während sich Bromwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit auflöst. Er erscheint als eine schwere, ölige, sehr flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, welche mit Phosphor und Arsenik sehr lebhaft detonirt. Millon ist der Ansicht, dass diese Verbindung, analog dem Chlorstickstoff, eine Verbindung von Brom und Amid,  $2\text{NH}_2 + \text{Br}_2$ , sey (*Ann. Chim. Phys.* LXIX. 75). R.

Bromüre s. Brommetalle.

Brom, Verhalten desselben zu Metalloxyden. Das Verhalten des Broms zu den Metalloxyden ist sehr verschieden. Den Alkalien und alkalischen Erden entzieht es, wenn dieselben in einer Atmosphäre von Bromdampf geglüht werden, den Sauerstoff, und bildet ein Brommetall. Wirken aber diese Stoffe bei Gegenwart von Wasser auf einander ein, so bildet sich, nach Balard, bei der ersten Einwirkung, wenn das Oxyd noch im Ueberschuss vorhanden ist, eine bleichende Flüssigkeit, enthaltend unterbromigsaures Salz und Brommetall, während zuletzt, bei vollständiger Sättigung, das erstere in ein bromsaures Salz übergeht (s. unterbromigsaure Salze). Anders verhält sich indessen das Brom zu den eigentlichen Erden und Metalloxyden.

Talkerde, in Bromdämpfen zum Glühen erhitzt, erleidet keine Veränderung. Auf nassem Wege entsteht eine bleichende Verbindung, welche sich aber leicht in bromsaure Talkerde und Brommagnesium zersetzt.

Thonerde und Zirkonerde verhalten sich gegen Brom ganz indifferent.

Beryllerde, mit Brom und Wasser behandelt, löst sich, nach Balard's Beobachtung, unter Mitwirkung des Lichtes in geringer Menge auf.

Zinkoxyd giebt unter gleichen Umständen, nach Löwig, eine zinkhaltige, bleichende Flüssigkeit; nach Balard bilden sich nur bromsaures Zinkoxyd und Bromzink.

Eisenoxyd und Brom wirken nicht auf einander.

Eisenoxdul, Brom und Wasser geben Eisenoxyd und Bromid.

Manganoxdul verwandelt sich in Manganoxyd.

Zinnoxidul giebt basisches Zinnbromid.



Arsenige Säure und Brom geben Arsensäure und Bromwasserstoffsäure.

Chromoxydhydrat liefert chromsaures Chromoxyd neben Chrombromid.

Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Bleioxyd werden in Superoxyde verwandelt, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Brommetallen.

Antimonoxyd und Wismuthoxyd werden nicht verändert.

Kupferoxydul wird zu Oxyd. Das Hydrat des letzteren bildet mit dem Brom unterbromigsaures Kupferoxyd und basisches Kupferbromid. Da beide in Wasser unlöslich sind, so werden sie als ein dunkelolivengrüner Körper abgeschieden. Obgleich dies Gemenge nicht entfärbend wirkt, so verhält es sich doch wie die bleichenden Verbindungen. Es zersetzt Ammoniak und entwickelt, bei Einwirkung von Säuren, selbst der Kohlensäure, Brom. Ueber  $100^{\circ}$  erhitzt, verliert es Wasser, Brom und Sauerstoff, und hinterlässt basisches Bromid.

Auf Quecksilberoxyd wirkt das Brom, nach Balard, dem Chlor ähnlich. Bei Ueberschuss des ersteren scheidet sich basisches Quecksilberbromid ab, und die Flüssigkeit enthält, aufser einer kleinen Menge dieses Salzes, unterbromige Säure, wahrscheinlich im freien Zustande, da Balard sagt, sie lasse sich durch Destillation im luftleeren Raume daraus erhalten. Bei überschüssigem Brom erhält man bromsaures Quecksilberoxyd und Quecksilberbromid.

Silberoxyd und Brom bilden unterbromigsaures Silberoxyd, welches aufgelöst bleibt, und Bromsilber, welches sich niederschlägt. Indessen wird jenes Salz sehr bald in bromsaures Silberoxyd und Bromsilber zersetzt (woraus beiläufig folgen würde, dass die unterbromige Säure =  $\text{Br}_2\text{O}_2$  wäre). Nach Löwig entsteht, bei der Einwirkung von Brom auf Silberoxyd und Wasser, eine Abscheidung von Bromsilber und eine Gasentwicklung (von Sauerstoffgas).

Gold- und Platinoxyd erleiden durch Brom keine Veränderung.

Alle diese Angaben sind von Balard.

R.

Bromwasser s. Brom.

Bromwasserstoffäther s. Bromäthyl.

Bromwasserstoffsäure (Hydrobromsäure),  $\text{H}_2\text{Br}_2$ .

Zusammensetzung:

1 Aeq. Wasserstoff . . . . . 12,48 . . . 1,26

1 » Brom . . . . . 978,31 . . . 98,74

---

990,79 . . . 100,00

$\frac{1}{2}$  Vol. Wasserstoffgas . . 0,0344

$\frac{1}{2}$  » Bromgas . . . . . 2,6966

---

1 Vol. Bromwasserstoffgas 2,7310

Bromdampf und Wasserstoffgas wirken, nach Balard, selbst im directen Sonnenlicht nicht auf einander; durch einen brennenden Körper oder auch durch glühendes Eisen, verbinden sie sich, jedoch pflanzt sich die Verbindung nicht durch die ganze Masse fort. Brom zersetzt die gasförmigen oder in Wasser aufgelösten Wasserstoff-Verbindungen des Jods, Schwefels und Phosphors unter Wärmeentwicklung. Ferner bilden sich Bromwasserstoffsäure, wenn Chlorbrom oder Bromjod durch Wasser

oder Alkalien zersetzt wird, wenn Brom auf Ammoniak einwirkt, wenn es organische Verbindungen, z. B. Alkohol, Aether, zersetzt u. s. w.

Zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande übergießt man in einem Gasentwicklungsgefäße Brombarium mit concentrirter Schwefelsäure (Glover). Bromnatrium eignet sich weniger dazu, weil dabei Brom frei wird. Oder man bringt Bromphosphor in einem kleinen Kolben mit etwas Wasser in Berührung, und sammelt das Gas über Quecksilber. D'Arcet hat vorgeschlagen, das Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, welches man durch Zerfließen des Phosphors an der Luft erhält, nachdem es so weit abgedampft worden, das es anfängt, Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln, mit einer gleichen Menge Brom gelinde zu erwärmen. Das freie Brom, welches beigemischt seyn könnte, wird vom Quecksilber aufgelöst (*Ann. Chim. Phys.* XXXVII. 220).

Das Bromwasserstoffgas raucht stark an der Luft; es ist farblos, riecht sehr sauer, unterhält das Verbrennen nicht, und gleicht überhaupt dem Chlorwasserstoffgas. Durch ein glühendes Glasrohr getrieben, erleidet es keine Zersetzung, selbst dann nicht, wenn es gleichzeitig mit Sauerstoffgas gemischt ist, oder wenn man ein solches Gemisch mit einem brennenden Körper berührt. Umgekehrt zersetzt auch, nach Balard's Versuchen, das Brom das Wasser nicht, wenn beide dampfförmig durch ein glühendes Glasrohr getrieben werden. Dagegen bewirkt Chlor sogleich eine Zersetzung, indem Brom frei, und Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Vom Kalium wird das Bromwasserstoffgas bei gewöhnlicher, vom Zinn bei erhöhter Temperatur zerlegt, und bei Anwendung des ersteren überzeugte sich Balard, dass die Hälfte des Gasvolums als Wasserstoffgas zurückblieb.

Es löst sich in sehr großer Menge in Wasser auf. Man erhält diese Auflösung entweder dadurch, dass man das auf die oben angeführte Art entwickelte Gas unmittelbar in Wasser leitet, oder indem man Bromkalium mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure und 16 Th. Wasser) der Destillation unterwirft, oder endlich, indem man Brom mit Wasser übergießt und einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet, so lange, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, worauf man sie vom Schwefel abgießt oder filtrirt. Diese letztere Methode ist unstreitig die beste; denn bei der vorher genannten ist es schwer, die Bildung von freiem Brom und schwefliger Säure zu verhüten.

Die concentrirte Säure raucht an der Luft sehr stark, und ist in ihren äußeren Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure sehr ähnlich. Ihr spec. Gewicht ist im concentrirten Zustande = 1,29. Beim Erhitzen verhält sie sich analog der Chlorwasserstoffsäure; beim Sieden destillirt sie vollständig über (Löwig). An der Luft hält sie sich unverändert. Brom wird von ihr in größerer Menge, als vom Wasser aufgelöst und eine rothe Flüssigkeit erhalten, welche bei der Destillation sich wieder entfärbt. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt; die Mischung, welche dem Königswasser entspricht, löst, wie dieses, Gold, Platin und viele andere Metalle auf. Von Chlor erleidet sie gleichfalls eine Zersetzung, und dasselbe geschieht durch concentrirte Schwefelsäure. Einige Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, lösen sich in Bromwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Mit Superoxyden (auch mit Antimon-säure) entwickelt sie Brom.

Bromwasserstoff-Phosphorwasserstoff,  $2\text{PH}_3 +$

$\text{H}_2\text{Br}_2$	Zusammensetzung:
	Bromwasserstoff . . . . . 69,75
	Phosphorwasserstoff . . . 30,25

Diese Verbindung entdeckte Serullas, als er Bromkiesel mit Phosphorwasserstoff behandelte. Lässt man Bromwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber zusammentreten, so erhält man sie in Form kleiner kubischer Krystalle an den Wänden des Gefäßes. Größer werden dieselben, wenn man zu Phosphorwasserstoffgas etwas Bromkiesel setzt, wodurch es seine Selbstentzündlichkeit verliert, ohne dass jedoch eine gegenseitige Wirkung statt fände, welche aber sogleich erfolgt, wenn ein wenig Wasser hinzukommt, wobei alsdann Kieselsäure sich abscheidet. Nach beendigter Einwirkung lässt man von neuem einige Tropfen Wasser hinzu, und entfernt zuletzt das überschüssige Phosphorwasserstoffgas sehr langsam, so dass es sich nicht entzünden kann.

Die Krystalle sind Würfel; sie lassen sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt sublimiren; an der Luft zerfliessen sie, wobei sich das Phosphorwasserstoffgas nicht selbst entzündlich entwickelt; vom Wasser werden sie gleichfalls unter heftiger Gasentwicklung in ihre beiden Bestandtheile zerlegt. Beim Zutritt der Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist nach Bineau's Berechnung = 1,906, und bei ihrer Bildung sind 6 Vol. zu 4 Vol. condensirt worden.

R.

**Bromzimmetsäure.** Diese Verbindung hat Herzog beschrieben. Lässt man Bromdämpfe auf zimmetsaures Silberoxyd so lange wirken, bis sie sich im Ueberschuss zeigen, übergießt dann das Salz mit Aether, filtrirt und verdunstet, so bleibt eine ölartige, röthliche, später gelb werdende Flüssigkeit zurück. Behandelt man dieselbe mit Kalilauge, so scheidet sich eine ätherartige Bromverbindung aus, und bei der Sättigung der alkalischen Auflösung mittelst Salpetersäure setzt sich die Bromzimmetsäure in Gestalt kleiner weißer Krystalle ab. Sie bildet mit den Alkalien, Erden und einigen Metalloxyden auflöslliche Salze, wird auch von Silbersalzen nicht gefällt, und wird wohl eine der Brombenzoesäure analoge Verbindung seyn.

R.

**Bronze.** Metalllegirung aus Kupfer, Zinn, Zink, Blei, welche zu Gusswerken dient. Die moderne Bronze oder Bronze der neueren Zeit besteht aus Kupfer, Zink, Zinn und Blei in veränderlichen Verhältnissen. Die Compositionen, deren sich im 17ten Jahrhundert Keller und Gor zu ihren berühmten Gusswerken bedienten, von welchen der Erstere die kolossale Reiterstatue Ludwigs XIV. und der Andere die Ludwigs XV. in einem Guss vollendete, sind von d'Arcet analysirt worden. Es enthielten die Bronzen von:

	Keller.	Gor.
	Mittel aus 3 Analysen.	Specif. Gew. = 8,482. Mittel aus 2 Analysen.
Kupfer . . . . .	91,45 . . . . .	82,45 . . . . .
Zink . . . . .	5,53 . . . . .	10,30 . . . . .
Zinn . . . . .	1,70 . . . . .	4,10 . . . . .
Blei . . . . .	1,37 . . . . .	3,15 . . . . .
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00

Die Bronzen werden zum Guss in Flammöfen ganz besonders rasch eingeschmolzen, damit sie nicht zuviel Zinn und Zink durch Oxydation verlieren. Sie werden dabei mit Stangen von frischem Holz umgerührt, wobei die aus demselben entwickelten brennbaren Gase vortheilhaft desoxydierend wirken.

Eine gute Bronze ist röthlich gelb, feinkörnig im Bruch, von gleichförmiger Mischung und dünnflüssig beim Schmelzen. Der Zusatz von Zinn macht die Bronze besonders leicht fließend, allein auch spröde, so dass beim Erkalten durch die Zusammenziehung dünne Gegenstände leicht reißen. Blei mildert diese Sprödigkeit, doch saigert dasselbe gern aus, wenn davon zuviel zugesetzt würde. Sie muss sich leicht bearbeiten, feilen, ciseliren lassen und nicht zu spröde seyn. Durch Ablöschen der glühenden Bronze in kaltem Wasser wird dieselbe weich und schmiedbar. Nach dem Schmieden wird sie durch neues Erhitzen und langsames Erkalten wieder gehärtet. Ihr Verhalten ist demnach grade umgekehrt, wie das des Stahles. Der Luft und dem Wetter ausgesetzt soll sie mit der Zeit eine schöne grüne Farbe annehmen, die sogenannte antike Patina, eine dünne Kruste von basisch kohlen saurem Kupferoxydhydrat, welche die Bronzen der Alten überzieht. Dieser Ueberzug entsteht erst im Laufe mehrerer Jahrhunderte. Man sucht ihn deshalb schneller künstlich hervorzubringen, welches gelingt, wenn man die Bronze mit einer Lösung von 1 Salmiak,  $\frac{1}{4}$  Sauerklee Salz in 108 Essig, oder einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd unter Zusatz von etwas Salmiak, oder Weinstein, bestreicht, mit Leder bis zur Trockniss einreibt und dies von Zeit zu Zeit wiederholt.

Antike Bronze. (Aes der Alten.) Composition aus Kupfer und Zinn in sehr verschiedenen Verhältnissen, von 85 bis 97 Kupfer und 15 bis 3 Zinn, mit unbedeutenden Beimengungen von Zink, Silber, Eisen, Blei, von Anwendung unreiner Metalle herrührend. Diente zur Anfertigung von Waffen und Geräthen jeder Art.

Die Bronze der Münzen erfordert eine eigne Behandlung, um sie weich und prägbar zu machen. Dies geschieht, indem die in der Größe der Münze gegossenen Bronzestücke noch glühend heiß in kaltem Wasser abgelöscht werden. Sie werden nun geprägt, abermals erhitzt, abgelöscht und wieder geprägt, bis sie die erwünschte Tiefe erhalten. Aehnlich verfährt man bei dem Schmieden der Becken, Tam-Tams (Gong-gongs).

Bronzewaaren, die theils gegossen, theils geprägt und dann vergoldet werden, bestehen aus ähnlichen Legirungen, die leichtflüssig, fein und sich gut bearbeiten lassen müssen. Dabei sollen sie eine goldähnliche Farbe haben, die Vergoldung leicht annehmen, ohne jedoch zu viel Goldamalgam zu verschlucken. d'Arcet empfiehlt dazu folgende Mischung: 82 Kupfer, 18 Zink, 3 Zinn und 1,5 Blei oder 64,4 Kupfer, 32,4 Zink, 0,25 Zinn und 2,86 Blei).

Besondere Arten von Bronzen sind ferner: die Glockenspeise oder das Glockengut, im Durchschnitt aus 78 Kupfer und 22 Zinn bestehend. Englische Glockenspeise enthält 80 Kupfer, 10,1 Zinn, 5,6 Zink und 4,3 Blei. Das Kanonengut, welches aus Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen besteht, die sich jedoch meist dem von 100 Kupfer zu 10 bis 11 Zinn nähern. Für Spiegelmetall zum Guss großer Spiegel und Hohlspiegel, soll das Verhältniss von 2 Kupfer zu 1 Zinn das vortheilhafteste seyn.

**Bronziren.** Das Befestigen eines bronzeähnlichen Ueberzugs auf verschiedene Gegenstände. Kupfermünzen erhalten ein schön bronzeartiges Ansehen, wenn sie mit einer dünnen Schicht von Kupferoxydul gleichförmig überzogen werden. Dies geschieht, indem man die blank polirten Kupfermünzen in eine siedende Auflösung von 2 Grünspahn und 1 Theil Salmiak bringt, die so verdünnt wird, dass sie kaum Metallgeschmack besitzt. Man lässt sie darin, bis sie eine angenehm röthbraun- oder braun-gelbe Farbe angenommen haben, worauf man die Flüssigkeit schnell abgießt, die Münzen mit Wasser rein abwäscht und sorgfältig trocknet. Auch ein sehr feiner Ueberzug von Schwefelkupfer ertheilt der Bronze und dem Kupfer schnell eine schöne dunkle Bronze-farbe. Man erzeugt denselben durch das Schwefelwasserstoffgas, welches aus einer Schwefelleberlösung verdunstet, die man in flachen Geschirren in den Raum stellt, der die zu bronzirenden Gegenstände enthält. Nach einem andern (dem chinesischen) Verfahren werden die Gegenstände mit einem Brei aus 2 Grünspahn, 2 Zinnober, 6 Salmiak und 5 Alaun mit Wasser und Essig überzogen, längere Zeit gleichförmig erhitzt, abgewaschen und dies Verfahren bis zur Erzeugung der gewünschten Farbe wiederholt. Das Schwefel des Zinnobers ist hier die Hauptsache. Bronzирte Porzellanwaare ist Porzellanmasse, die einen höchst dünnen, matterscheinenden Ueberzug von Gold, Silber oder Platin erhalten hat. Bildwerke, Zierrathe und dergleichen von Holz, Gyps u. s. w. werden bronziert, indem man denselben einen braungrünen Anstrich von Oelfarbe giebt und an den erhabenen Stellen durch Aufstreichen von zerriebenen unechten Blattgold das Durchschimmern des Metalls der Bronze nachahmt. —

J. L.

**Bronzit** (Blätteriger Anthophyllit. — *Diallage fibro-laminaire bronzée.* — *Schillerspar*). Ein Mineral, das nur massig, mit blätterigem, ins Faserige sich neigenden, Gefüge vorkommt. Es ist durchscheinend, haar-, nelken-, tomback- bis gelblichbraun; auch graulich-, lauch- und schwärzlichgrün, perlmutter- bis lebhaft diamant- (metallähnlich) glänzend; härter als Flussspath; specif. Gewicht = 3,201 bis 3,25. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur in dünnen Splitterchen zu einer bräunlichen Schlacke. Seiner Zusammensetzung nach ist es dem Augit hinzuzurechnen. S. Augit.

R.

**Brookit.** Ein nach Brooke benanntes Mineral, welches in Krystallen vorkommt, die einer geraden rhombischen Säule von 100° Neigung entsprechen. Es ist haar- bis rothbraun, diamantglänzend, durchscheinend und härter als Apatit. Es enthält Titan in seiner Mischung, ist aber nicht genauer untersucht. Man hat es, mit Anatas und Albit, zu Oisons im Dauphiné und Snowdon in Wales gefunden.

R.

**Brot, pain, bread.** — Das Brot, dessen Verfertigung schon seit den ältesten Zeiten gekannt ist, bildet das allgemeinste und unentbehrlichste Nahrungsmittel der Menschen. Es ist nichts anderes als mit Wasser zu einem Teig geknetetes Mehl, welchen man, geradezu oder mit Beimischung eines Ferments, in Gährung versetzt. Diese Gährung (Brotgährung, deren Verlauf in dem Art. Gährung näher erörtert werden soll) wird, wenn sie bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, durch eine hinreichend hohe Temperatur (das Backen) unterbrochen.

Die Güte eines Brots hängt, aufser von der richtigen Behandlung, vorzugsweise von der Qualität des dazu verwendeten Mehls (siehe diesen

Artikel) ab. Die Bestandtheile des Mehls, welche bei der Brotbereitung die Hauptrolle spielen, sind das Stärkemehl, der Kleber (Pflanzenfibrin und Pflanzenleim) und Zucker. Da die Verhältnisse dieser Stoffe in den verschiedenen Mehlsorten sehr variiren, so muss auch, abgesehen von der Behandlungsweise und den Zusätzen, wodurch man verschiedene Brotsorten erzielt, das daraus bereitete Brot eine davon abhängige Qualität besitzen.

Der Bestandtheil des Mehls und folglich des daraus bereiteten Brotes, welcher im thierischen Körper zur Blutbildung allein verwendet werden kann, ist der stickstoffhaltige Kleber (Pflanzenfibrin und Pflanzenleim); je reicher ein Mehl an diesem Stoffe ist, desto nahrhafter muss es seyn.

Zur Brotbereitung dient vorzugsweise Roggenmehl und Weizenmehl. Ueber die Bestandtheile verschiedener Mehlsorten siehe den Art. Mehl.

Als Gährungsmittel, als Ueberträger der Zersetzung, welche in der Brotgährung die Bestandtheile des Mehls erleiden, auf den Brotteig benutzt man in Deutschland vorzugsweise den Sauerteig, in Frankreich und England, so wie auch in Deutschland für feinere Backwerke, Bierhefe. Der Sauerteig ist in Gährung begriffener Brotteig, in welchem wenn er nicht sogleich benutzt werden kann, der weiter schreitenden Zersetzung durch täglichen Zusatz von neuem Mehl, das sogenannte Anfrischen, ein Ziel gesetzt wird. Man nimmt gewöhnlich auf ein Teigquantum, welches 40 Pfd. Brot liefern soll,  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Sauerteig.

Die Brotbereitung zerfällt in die Darstellung des Teigs und in das Ausbacken desselben.

Bei der Einteigung des Mehls ist es zur Hervorbringung eines gut beschaffenen Brotes von wesentlichem Belang, dass das Gährungsmittel mit allen Theilen des Teigs gleichförmig und innig in Berührung komme. Man mengt deshalb den Sauerteig oder die Hefe nicht dem schon mit Wasser angerührten Mehle bei, sondern man knetet den vorher mit etwas warmem Wasser angerührten Sauerteig dem Mehle nach und nach, in zuerst kleineren, dann grösseren Antheilen, unter Zusatz des erforderlichen Wassers und Salzes, bei und lässt zwischen jedem Einkneten einige Zeit (4 — 6 Stunden) verstreichen, wodurch die gehörige Erweichung der Mehltheilchen und ein gleichförmiges Eintreten der Gährung an allen Punkten des Teigs bewirkt wird. Das Kneten des Teigs muss mit Kraft, Geschick und Schnelligkeit geschehen, so dass viel Luft in den Teig kommt und das Wasser mit dem Mehle so innig wie möglich gemengt wird. Die Darstellung des Brotteigs ist im Grunde nur ein schneller auf einander folgendes Anfrischen des Sauerteigs, wodurch endlich, bei immer wachsender Menge des Ferments, die ganze Masse in Gährung geräth, welches man das Aufgehen nennt. — Man rechnet im Durchschnitt auf 3 Theile Mehl 2 Theile Wasser und erhält davon 4 Theile Brot, auf welche Verhältnisse jedoch die Trockenheit des Mehles grossen Einfluss hat. Je trockener letzteres ist, desto mehr Wasser bindet es, bei gleichem Gewichte, und desto grösser ist die Ausbeute an Brot.

Das Wasser, mit welchem man den Teig anknetet, so wie das Zimmer, in welchem die Verarbeitung des letzteren geschieht, dürfen keine zu niedere Temperatur besitzen, damit der Gährungsprocess nicht unterbrochen wird.

Der fertige, aufgegangene Teig wird nun, in eine geeignete Form gebracht, in dem auf 200 — 300° C. geheizten Backofen ausgebacken.

Die Zeit, welche zum Ausbacken erforderlich ist, richtet sich nach der Größe, nach der Beschaffenheit des Brotes und auch nach seiner Form; weißes Brot erfordert kürzere Zeit als schwarzes.

Die Veränderungen, welche der Brotteig durch das Backen erleidet, sind noch nicht so genau erforscht, als sie es verdienen. Die erste Einwirkung der Hitze muss in dem Teige eine Art von Kleisterbildung zur Folge haben; bei längerem Aufenthalt in dem heißen Ofen oder bei einer über 150° liegenden Temperatur tritt, an der Oberfläche der Brote, eine theilweise Röstung des Stärkemehls ein, wodurch Stärkegummi und ein eigenthümliches brenzlich-aromatisches Oel erzeugt werden, welchen die Brotrinde den angenehmen Geschmack und Geruch verdankt. Der Kleber bleibt, sofern er nicht durch die Gährung des Teigs schon eine partielle Zersetzung erlitten hat, in der Mitte des Brotes unverändert; er bildet, vermöge seiner Zähigkeit, gleichsam das Skelett des Brotes und bedingt, so wie die durch die Wärme noch ausgedehnten Gasarten (Kohlensäure, Weingeist und Wasserdampf), die sich bei der Gährung des Teiges entwickelten, die schwammartige, elastisch-lockere Beschaffenheit des Brotes.

Die Bereitung des ungesäuerten Brotes ist noch einfacher als die des gesäuerten, insofern man hierzu das Mehl geradezu mit Wasser zu einem Teige anknetet und alsdann, wenn die Masse an einem warmen Orte kurze Zeit gestanden hat, backt.

Zur Bereitung des Zwiebacks, die indessen nicht in allen Ländern auf gleiche Weise geschieht, wird dem Teige meistens kein Gährungsmittel, niemals aber Salz zugesetzt und derselbe in einem etwas schwächer geheizten Ofen gebacken. Die Brote werden, in dem Maasse, als man sie aus dem Ofen nimmt, vorsichtig in Kisten gepackt und in geheizte Räume gestellt, bis sie ihren ganzen Wassergehalt verloren haben.

Man hat versucht, durch Zusatz von Salzen, welche in höherer Temperatur Kohlensäure entwickeln oder selbst gasförmig werden, wie kohlensaure Talkerde, kohlensaures Ammoniak, das Brot lockerer zu machen oder ihm seine Säure zu benehmen; durch andere Zusätze, wie durch Alaun, Kupfervitriol bezweckte man ein weißeres oder besseres Ansehen oder auch die Fähigkeit, mehr Wasser aufzunehmen; aber alle diese Kunststeleien sind, als zur Erzielung eines wirklich guten, schmackhaften Nahrungsmittels unnöthig oder gar der Gesundheit nachtheilig, zu verwerfen.

Das Mehl von Hülsenfrüchten (Erbsen, Bohnen), von Reis oder Kartoffeln ist für sich allein zur Brotbereitung nicht geeignet; der Grund möchte darin liegen, weil sie statt des Klebers einen andern stickstoffhaltigen Nahrungsstoff, das Pflanzencasein oder doch nur sehr wenig von ersterem enthalten; sie können dagegen als Zusatz zu Weizen- oder Roggenmehl, namentlich zu sehr kleberreichem, dienen. Wl.

### Brotgährung s. Gährung.

**Bruch.** Der Bruch der festen Körper bietet sich entweder in vollkommen ebenen, für eine und dieselbe Substanz constante Richtung zeigenden Flächen oder in nicht völlig ebenen, oft undeutlichen Flächen von zufälliger Richtung. Die erste Art des Bruches kommt bei solchen Körpern vor, die Kristallisationsfähigkeit besitzen, und wird die regelmäßige Theilbarkeit (s. Blätterdurchgang) derselben genannt; die zweite Bruchart wird dann schlechtweg mit Bruch (gemeiner Bruch) bezeichnet und fällt mit den Ausdrücken: Gefüge, Structur, Textur,

Korn u. s. w. zusammen. Dieser gemeine Bruch ist nun entweder d'erb (mehr oder weniger eben, flachmuschelrig, groß- und kleinmuschelrig, splitterig u. s. w.), oder faserig (parallel-faserig, strahlig-faserig), oder körnig (groß- und kleinkörnig), oder endlich erdig. Bei dehnbaren Metallen nennt man den Bruch hackig. R.

Brucin. (*Brucinum*; *Brucine*; *Caniramin*.) Alkaloid. Formel  
 +  
 und Zusammensetzung siehe Basen, organische. Symbol Br.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Brucins muss hier erwähnt werden, dass die Seite 706 erwähnte Formel  $C_{42}H_{50}N_4O$ , wonach sich also in einem Aequivalent dieser Basis 4 Atome Stickstoff befinden, durch neue Analysen von Will und Varrentrapp bestätigt worden ist.

Das Brucin ist 1819 von Pelletier und Caventou in der sogenannten falschen Angusturarinde entdeckt worden, die man von der *Brucea antidyssenterica* s. *ferruginea* ableitete und daher dem Alkaloid den Namen Brucin ertheilte. Da es sich später ergab, dass diese Rinde von *Strychos nux vomica* kommt, so wurde der Name *Caniramin* (siehe dies) für das Brucin vorgeschlagen, der jedoch wenig Aufnahme gefunden hat. Das Brucin kommt ferner in den Krähenaugen und in den St. Ignatiusbohnen neben dem Strychnin, an die noch wenig untersuchte Igasursäure (?) gebunden, vor.

Darstellung. Aus der falschen Angusturarinde stellten Pelletier und Caventou das Brucin dar, indem sie dieselbe zuerst durch Behandeln mit Aether von Fett befreiten und hierauf wiederholt mit Alkohol auskochten. Von den Auszügen wurde der Alkohol abdestillirt und aus dem in Wasser gelösten Rückstande der Farbstoff durch Bleiessig gefällt und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde, nachdem das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und durch ein Filter entfernt war, mit Bittererde gekocht und abermals filtrirt, worauf sie nach dem Verdampfen körniges Brucin lieferte, das noch mit Farbstoff verunreinigt war. Dasselbe wurde durch Zusatz von Kleeensäure in kleesaures Salz verwandelt und dieses mit absolutem Alkohol von 0° Temperatur behandelt, der mit Hinterlassung des Salzes den Farbstoff aufnimmt. Das klee-saure Brucin wurde nochmals durch Einkochen mit Wasser und Bittererde zersetzt und die Masse mit Alkohol in der Wärme behandelt, der nach dem Filtriren und Abdampfen das Brucin in reinem Zustande hinterliefs. Dieses Verfahren ist von Thénard dahin vereinfacht worden, dass er die Rinde mit Wasser auszieht, die Auflösung mit etwas Klee-säure vermischt, zur Extractdicke verdampft und dieses bei 0° mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der mit Hinterlassung klee-sauren Brucins alles übrige auflöst. Nach dem Kochen des Brucinsalzes mit Wasser und Bittererde, wird das gefällte Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Da die falsche Angusturarinde kein Strychnin enthält, so ist das daraus dargestellte Brucin stets frei von Strychnin. —

In der Regel wird jedoch das Brucin aus den Krähenaugen bei Gelegenheit der Darstellung des Strychnins bereitet und seine Trennung von diesem beruht dann entweder darauf, dass das Brucin in schwachem Alkohol löslich ist, während das Strychnin davon nicht aufgelöst wird, oder in dem Umstande, dass das schwerlösliche salpetersaure Brucin leichter krystallisirt als das salpetersaure Strychnin. Das Brucin wird daher bei der Darstellung des Strychnins aus allen alkoholischen Mutterlaugen



erhalten, aus welchen das Strychnin herauskrystallisirt ist. (Vergl. Strychnin).

Nach Corriol werden die beiden Basen am vortheilhaftesten auf die folgende Weise erhalten: die Krähenaugen werden in Wasser gekocht, und wenn sie hinlänglich aufgeweicht sind, gemahlen, wieder in dasselbe Wasser gebracht und nochmals zwei Stunden lang gekocht. Man presst aus und wiederholt das Auskochen noch zweimal. Sämmtliche Flüssigkeiten werden zur Syrupdicke verdampft und so lange mit Alkohol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man entfernt auf diese Weise alle schleimigen Theile und der Alkohol enthält nur (igasursaurer) Brucin und Strychnin, Farbstoff und ein wenig fette Materie. Man kohlirt und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus, welchen man zu der ersten Flüssigkeit fügt, worauf man den Alkohol abdestillirt und den Rückstand im Wasserbade zu Extract verdampft. Dieses Extract wird in kaltem Wasser wieder gelöst, welches etwas fette Materie zurücklässt; man erwärmt die Flüssigkeit und zersetzt sie durch einen Ueberschuss von Kalkmilch, welche das Brucin und Strychnin sammt dem Farbstoff niederschlägt. Man presst den entstandenen Niederschlag aus und trocknet ihn, worauf er zwei bis dreimal mit starkem siedenden Alkohol behandelt wird. Die Auflösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols eine aus Brucin, Strychnin und Farbstoff bestehende Masse, welche man mit schwachem Alkohol (von 20° Baumé) übergießt, der das Brucin und den Farbstoff mit Hinterlassung des Strychnins auflöst. Man verdampft die erhaltene Auflösung zur Syrupdicke und sättigt sie kalt mit verdünnter Schwefelsäure, von welcher man einen kleinen Ueberschuss giebt. Nach zwei bis drei Tagen ist alles zu einer krystallinischen Masse von schwefelsaurem Brucin gestanden, welches man durch Auspressen von der anhängenden schwarzen Mutterlauge befreit, in Wasser auflöst, durch Kohle entfärbt, filtrirt und mit Ammoniak niederschlägt. Es ist hier wesentlich, dass man das schwefelsaure Brucin in der Kälte darstellt, weil dieses Salz sonst eine Verbindung mit dem Farbstoff eingehen würde, woraus dieser nur schwierig zu entfernen ist. Die ammoniakalische Flüssigkeit, aus welcher man das Brucin niedergeschlagen hatte, enthält davon noch einen beträchtlichen Theil, der in dem Maafse als das Ammoniak an der Luft verdampft, herausfällt. Der oben bei dem Behandeln mit schwachem Alkohol gebliebene Rückstand liefert in siedendem Alkohol gelöst das Strychnin durch freiwillige Krystallisation. Die dabei erhaltenen Mutterlauge enthalten noch Brucin.

Nach Wittstock werden die Krähenaugen mit Branntwein von 0,94 specif. Gew. einmal aufgeköcht, die Flüssigkeit abgessen, die Krähenaugen im Trockenofen getrocknet, worauf sie sich leicht pulvern lassen. Sie werden alsdann noch zwei- bis dreimal mit Branntwein von gleicher Stärke behandelt und von den vereinigten Flüssigkeiten der Weingeist abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurer Bleioxyd versetzt, welches den Farbstoff nebst Fett und Pflanzensäuren niederschlägt.

Man wäscht den Niederschlag gehörig aus und dampft die davon abfiltrirte Flüssigkeit so weit ein, dass für jede 16 Unzen der angewendeten Krähenaugen 6 bis 8 Unzen Flüssigkeit bleiben, zu welcher Menge man zwei Drachmen Bittererde setzt und damit mehrere Tage lang stehen lässt, um alles Brucin sich ausscheiden zu lassen. Der oben erwähnte Niederschlag liefert getrocknet und mit Alkohol von 0,835 specif. Gew.

behandelt, nach dem Abdestilliren des letztern das Strychnin als weißes krystallinisches Pulver, während Brucin in dessen Mutterlauge zurückbleibt. Am zweckmäsigsten soll es indessen seyn, das Strychnin sammt seiner Mutterlauge mit sehr verdünnter Salpetersäure, ohne Ueberschuss der letzteren, zu sättigen, und bei mäsigter Wärme zu verdampfen. Nach dem Erkalten schießt das Strychninsalz zuerst in weißen, federartigen Krystallen an, die man hinwegnimmt, worauf ein Theil des salpetersauren Brucins in festen Krystallen, das meiste jedoch, wegen fremder Einmengen als eine gummiartige Masse, sich ausscheidet, die aufs neue mit Bittererde und Alkohol wie oben behandelt wird, um das Brucin krystallisirt zu bekommen. Beim Ausfällen des Brucins durch Bittererde bleibt immer viel davon aufgelöst, welches sich erst in 6 bis 8 Tagen in krystallinischen Körnern absetzt. Wittstock erhielt auf diese Weise aus 16 Unzen Krähenaugen 50 Gran salpetersaures Brucin und 40 Gran salpetersaures Strychnin. Merk nimmt an, dass im Durchschnitt 100 Pfd. (à 16 Unzen) Krähenaugen 2 Unzen Brucin und 10 Unzen Strychnin liefern. Doch fand er dieses Verhältniss wechselnd, je nach der Methode der Darstellung.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt aus einer etwas mit Wasser verdünnten Lösung in Alkohol, beim freiwilligen Verdunsten in farblosen, durchsichtigen, geschobenen vierseitigen Prismen. Beim schnelleren Abdampfen bildet es perlmutterglänzende Blättchen oder blumenkohlähnliche Zusammenhäufungen. Diese Krystalle sind das Hydrat des Brucins und verlieren bis etwas über 100° erhitzt 15,5 (Regnault) = 8 At., nach J. L. 18,5 Proc. = 10 Atomen, Wasser. Das geschmolzene Brucin ist eine nicht krystallinische, wachsähnliche Masse, die gepulvert und mit Wasser übergossen nach einigen Tagen das Hydratwasser wieder aufnimmt. Wenn das Brucin aus den Auflösungen seiner Salze durch kaustisches Alkali niedergeschlagen wird, so scheidet es sich auf dem Boden der Gefäße in Gestalt einer zähen klebrigen Masse aus, die nichts anders ist, als wasserfreies Brucin, welches, in reines Wasser gebracht, aufschwillt und unter Aufnahme von Hydratwasser zerfällt. Dieses Verhalten des Brucins ist so charakteristisch, dass Robiquet es vorschlägt, um die Verunreinigung des Strychnins mit Brucin nachzuweisen. Ersteres wird zu diesem Ende mit einigen Tropfen Säure in heißem Wasser aufgelöst und in der Hitze mit Ammoniak niedergeschlagen. Reines Strychnin bildet alsdann einen pulverigen Niederschlag, während derselbe bei der Gegenwart von Brucin pechartig, dem Gefäße anklebend ist. Das Brucin liefert, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, brennbares und sehr wenig kohlen-saures Gas, Wasser, viel brenzliches Oel und kein Ammoniak.

Das Brucin ist löslich in Wasser und erfordert 850 Theile kaltes und 500 Theile kochendes Wasser zur Auflösung. Es ist darin um so auflöslicher, je mehr es durch einen Gehalt an Extractivstoffen verunreinigt ist. Es ist leicht löslich in Alkohol, selbst in schwachem, unlöslich in Aether und in fetten Oelen, und in geringer Menge löslich in flüchtigen Oelen. Seine Auflösungen haben einen starken anhaltend bitteren Geschmack.

Durch Chlor wird das Brucin zerstört, sowohl wenn es direct, als auch in Wasser zertheilt oder als Salz gelöst damit behandelt wird. In den letzteren Fällen entsteht in der Flüssigkeit durch Chlor eine anfangs gelbe, alsdann dunkelrothe Färbung, welche bei weiterem Hinzuleiten

von Chlor wieder abnimmt und endlich gelblich wird. Auf Unkosten des Brucins wird Salzsäure gebildet, während sich gelbliche Flocken ausscheiden. Man erhält die letzteren, nach dem Sättigen der gebildeten Salzsäure mit Ammoniak, als eine glänzende weiße in Wasser unlösliche Materie, von bitterem Geschmack, die in Alkohol löslich aber nicht krystallisirbar ist. Dieselbe wirkt nicht giftig. Ueber das Verhalten des Jods zum Brucin siehe Basen, organische.

Die Salpetersäure giebt mit dem Brucin eine schöne rothe Lösung, deren Farbe um so lebhafter ist, je reiner das Alkaloid war, und die durch Schwefelwasserstoffgas, schweflige Säure oder salzsaures Zinnoxydul wieder entfärbt wird. Beim Erwärmen oder weiterem Zusatze von Salpetersäure geht die rothe Farbe der Auflösung in Gelb über und wenn zu der gelb gewordenen Flüssigkeit Zinnchlorür hinzugefügt wird, so entsteht darin augenblicklich eine lebhaft violette Färbung und ein gleichfarbiger Niederschlag. Dieses ausgezeichnete Verhalten des Brucins dient, um seine Anwesenheit im Strychnin nachzuweisen und es von Morphin zu unterscheiden. Von letzterem ist es auch dadurch verschieden, dass es bei der Zersetzung mittelst einer kräftigen electrischen Säule am positiven Poldrahte eine braune Färbung annimmt, was bei Morphin nicht der Fall ist.

Das Brucin besitzt sowohl für sich, als auch in seinen Salzen eine sehr heftig giftige Wirkung, die sich, wie bei dem Strychnin, namentlich auf das Rückenmark äußert. Wie jenes wird es in der Medicin gegen Lähmungen und örtliche Atrophie, und da es weniger energisch wirkt, in größerer Gabe angewendet. J. L.

**Brucinsalze.** Das Brucin bildet Salze, welche einen bitteren Geschmack besitzen, theils neutral, theils sauer und meistens krystallisirbar sind. Die bei 100° getrockneten sauerstoffsäuren Salze halten ein Atom Wasser zurück, das ohne Zersetzung durch höhere Temperatur nicht entfernt werden kann. Durch concentrirte Salpetersäure erleiden sie eine ähnliche rothe Färbung, wie das Alkaloid. Sie werden durch alle Alkalien, durch Bittererde und außerdem auch durch Morphin in Strychnin zersetzt, indem Brucin niedergeschlagen wird. Es ist erwähnt worden, dass das Brucin in der Hitze durch Alkalien niedergeschlagen eine klebrige Masse bildet, die durch Aufnahme von Wasser sich in krystallisirtes Brucin verwandelt.

Chlorwasserstoffsäures Brucin,  $\text{BrCl}_2\text{H}_2$ , ist leicht löslich, krystallisirbar; Brucin-Platinchlorid  $\text{BrCl}_2\text{H}_2 + \text{Pl} + \text{Cl}_4$ ; gelbes krystallinisches im Wasser sehr schwerlösliches Pulver. Essigsäures Brucin ist leicht löslich, nicht krystallisirbar. Neutralisirt man verdünnte Jodsäure mit Brucin, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, die beim Verdampfen in ein basisches, in weißen säulenglänzenden Nadeln krystallisirendes und in ein saures Salz zerfällt, welches in harten vierseitigen Nadeln anschiesst. Diese beiden Salze verdienen eine besondere Untersuchung. Das Jodwasserstoffsäure Brucin,  $\text{BrJ}_2\text{H}_2$ , ist schwerlöslich, leicht krystallisirbar. Mit Oxalsäure bildet das Brucin ein krystallisirbares saures Salz. Eine neutrale Auflösung von Brucin in Phosphorsäure krystallisirt nicht, bei Ueberschuss von Säure bilden sich beim Abdampfen große rechtwinklige Tafeln, die an der Luft verwittern. Salpe-

tersaures Brucin,  $\text{Br}, \text{N}_2 \text{O}_3 + 5 \text{ aq.}$ , bildet vierseitige mit zwei Flächen zugespitzte Prismen, die sich bei gelindem Erwärmen und durch überschüssige Salpetersäure röthen. Schwefelsaures Brucin,  $\text{Br}, \text{SO}_3 + 8 \text{ aq.}$ , leichtlöslich, krystallisirbar. J. L.

Brucit s. Chondodrit.

Brunolsäure. Von Runge aus dem Steinkohlentheeröl dargestellt. *Poggend. Annal.* XXI. 65. 315. XXXII. 308.

Sie wird bei der Darstellung der Karbolsäure erhalten, indem 12 Thle. Steinkohlentheeröl, 2 Thle. Kalk und 50 Thle. Wasser gemischt unter öfterem Umschütteln sich überlassen werden. Der Kalk verbindet sich mit der Karbolsäure, welche durch Salzsäure als ein braunes Oel aus der Flüssigkeit gefällt wird. Diese unreine Karbolsäure wird mit Wasser gewaschen, und mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen, bis etwa ein Drittel des Oeles übergegangen ist. Das Uebergehende ist Karbolsäure, während der schwarze zähe Rückstand aus zwei Säuren, der Brunolsäure und der Rosolsäure besteht. Er wird mit Wasser so lange gekocht, als noch ein Geruch nach Karbolsäure wahrnehmbar ist, hierauf in sehr wenig Alkohol gelöst und mit Kalkmilch vermischt. Es entstehen eine schöne, rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk, während ein brauner Niederschlag von brunolsaurem Kalk zu Boden fällt. Derselbe wird durch Salzsäure zersetzt und mit Kalkmilch wieder niedergeschlagen, wodurch eine Beimengung von Rosolsäure entfernt wird, welche gelöst bleibt. Man wiederholt diese Operation, so lange als die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch von Rosolsäure röthlich gefärbt wird. Die Brunolsäure wird endlich in kaustischer Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, gewaschen und in Alkohol gelöst und dieser verdunstet.

Die Brunolsäure bildet eine asphaltähnliche, glasige, glänzende Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Die Verbindungen derselben mit Salzbasen sind braun und die meisten unlöslich. Da nicht angegeben wird, ob diese Substanz saure Reaction besitzt und kohlen saure Salze zerlegt, auch weder sie selbst, noch eine ihrer Verbindungen analysirt wurde, so ist es jedenfalls zweifelhaft, ob derselben überhaupt der Charakter einer Säure eigenthümlich ist. J. L.

Buchenrinde (v. *Fagus sylvatica*). Die Buchenrinde enthält nach der Analyse von Braconnot einen im Geruch der Vanille ähnlichen Stoff; 2,08 Proc. Gerbstoff; eine eigenthümliche rothe Materie; Gummi; Moder, zum Theil mit Kali verbunden. J. L.

Buchholzit s. Cyanit.

Buchsbaumkohle. Das Holz von *Buxus sempervirens* enthält bei 100° getrocknet 49,368 Proc. Kohlenstoff. Die aus demselben erhaltene Kohle ist ausgezeichnet durch ihre große Absorptionsfähigkeit für Gase. Nach den Beobachtungen von de Saussure, die er bei einer Temperatur von 11 bis 13° und unter einem Drucke von 724<sup>mm</sup> anstellte, absorbirte im Mittel aus mehreren Versuchen ein Volum Buchsbaumkohle:

Ammoniakgas . . . . .	90 Vol.	Öelbildendes Gas.	35 Vol.
Chlorwasserstoffgas . . . . .	85 "	Kohlenoxydgas . . . . .	9,42 "
Schwefligsaures Gas . . . . .	65 "	Sauerstoffgas . . . . .	9,25 "
Schwefelwasserst.-Gas . . . . .	55 "	Stickgas . . . . .	7,5 "
Stickstoffoxydulgas . . . . .	40 "	Wasserstoffgas . . . . .	1,75 "
Kohlensäuregas . . . . .	35 "		

Nach den Versuchen von Allen und Pepys nimmt verkohltes Buchsbaumholz bei achttägigem Liegen an der Luft 14,0 Gewichtsprocente Wasserdampf auf.

Ueber die durch Absorption des Sauerstoffgases mittelst Buchsbaumkohle gebildete Kohlensäure siehe Absorption Seite 22. J. L.

Bucklandit s. Epidot.

Buntbleierz s. Grünbleierz.

**Buntkupfererz** (*Cuiore pyriteux hépatique. — Purple Copper*). Ein Mineral, welches selten in Krystallen des regelmäßigen Systems, meist nur massig derb erscheint. Es ist dunkelkupferroth bis tombackbraun, oft bunt angelauten, undurchsichtig, fast metallglänzend, ist so hart als Kalkspath und hat ein specif. Gewicht = 5. Vor dem Löthrohr lässt es sich zu einer stahlgrauen, dem Magnete folgamen Kugel schmelzen. Die Untersuchungen über dieses Mineral haben ziemlich abweichende Resultate gegeben. Aus den neuesten derselben von Plattner ergibt sich, dass die Bestandtheile  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{FeS}$  sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, ja dass selbst statt  $\text{FeS}$  oft  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  vorhanden sei. Die krystallisirten Abänderungen lassen sich indessen mit  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  bezeichnen. Es findet sich auf Gängen und Lagern mit Kupferglanz und Kupferkies u. s. w. in Sachsen, Thüringen, Schlesien, Hessen, Cornwall, Schweden, Ungarn u. s. w., und wird auf Kupfer benutzt R.

**Bustamit** nennt A. Brogniart ein mit Quarz und Braunerstein zu Real de Minas in Mexico vorkommendes, neben kieselsaurem Manganoxydul auch kieselsauren Kalk enthaltendes Rothbraunerz. R.

**Butter**, gemeine, *butyrum, beurre*. — Bestandtheil der Milch der Säugthiere. — Die Butter, welche in der Milch in kleinen Kügelchen suspendirt ist und ihr durch diesen Zustand die emulsionsartige Beschaffenheit ertheilt, scheidet sich beim ruhigen Stehen der Milch, gemengt mit Käsestoff und noch etwas Milch, auf ihrer Oberfläche in der Form von Rahm oder Sahne ab.

Aus dem Rahm gewinnt man die Butter durch anhaltendes Schlagen oder Stampfen desselben (Buttern), wobei sich die Fettkügelchen zu grössern Massen vereinigen und sich von der in dem Rahme noch enthaltenen molkenartigen Flüssigkeit vollständig trennen. Diese Flüssigkeit, in welcher die Butter, nach geschehenem Buttern, schwimmt, nennt man Buttermilch.

Die Butter, wie sie in den Haushaltungen verbraucht wird, besteht der Hauptmasse nach aus reiner Butter, und ungefähr  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichts Buttermilch. Man befreit sie davon durch Schmelzen in einem hohen Gefässe bei  $60^\circ \text{C}$ ., Abgiefsen des oben aufschwimmenden klaren Fettes, Filtriren und Waschen desselben mit Wasser von  $40^\circ$ , so lange dieses noch etwas aufnimmt.]

Die so erhaltene reine Kuh-Butter ist ein Gemenge von 68 Th. margarinsäurem, 30 Th. butterölsäurem und 2 Th. butter-, caprin- und capronsäurem Glyceryloxyd (Bromeis). Chevreul giebt als Bestandtheil der Butter noch Stearin an, welches Bromeis nicht nachweisen konnte. Außerdem enthält die Butter meistens einen gelben Farbestoff, der aber zufällig ist und von den Nahrungsmitteln herrührt. Die geschmolzene Butter lässt sich auf 26,5<sup>0</sup> abkühlen, bevor sie erstarrt, ihre Temperatur steigt aber während des Festwerdens wieder auf 32<sup>0</sup>. Kochender Alkohol von 0,822 spec. Gew. löst 3,46 Proc. Butter auf. Die Consistenz der Butter wechselt je nach ihrem Gehalt an Margarin und den anderen darin vorkommenden flüssigen Fetten. So fand Braconnot in der fetten gelben Sommerbutter der Vogesen 60 Proc. gelbes, ölarziges, riechendes und 20 Proc. festes, bei 57,5<sup>0</sup> schmelzendes Fett; die weiße harte Winterbutter der Vogesen enthielt dagegen auf 35 Proc. Oel, 65 Proc. festes Fett. Die Verseifung der Butter durch Alkalien geht sehr leicht vor sich. Durch Zersetzung der Seife mittelst Weinsäure erhielt Chevreul von 100 Th. Butter 88,5 Th. eines Gemisches aus Oel-, Margarin- und wenig Talgsäure und eine wässrige Auflösung, die neben der Buttersäure, Caprin- und Capronsäure, 11,85 Th. Glycerin enthielt.

Die Butter aus Frauenmilch ist der Kuhbutter ähnlich zusammengesetzt; die Ziegenbutter enthält, außer den obigen Fetten, noch Hircinfett (Chevreul), und die Butter aus Schaf-, Esel- und Stutenmilch, so wie die der Frauenmilch soll, nach Braconnot's Angabe, mehr ölarziges Fett enthalten, als die Butter der Kühe und Ziegen. Die Butter hat große Neigung, ranzig zu werden. Man verhindert dies durch einen Salzzusatz. Nach Thénard verliert sie diese Neigung in hohem Grade, wenn man sie durch Schmelzen bei 60<sup>0</sup> von der beigemengten Milch und Käse möglichst befreit.

Die Buttermilch riecht säuerlich, röthet Lackmus und liefert, nach Chevreul, bei der Destillation Buttersäure und im Rückstande Käse, Milchzucker und die übrigen Bestandtheile der Milch. Sie lässt sich durch Filtration klar erhalten. Wl.

Buttermilch, siehe Butter.

Buttermilcherz (Buttermilchsilber. — *Earthy corneous Silver*) nennt man ein, früher zu St. Andreasberg am Harz vorgekommenes, inniges Gemenge aus Silberhornerz (Chlorsilber) und Thon. R.

Buttermilchsilber s. Buttermilcherz.

Butterölsäure. — Bestandtheil der Kuhbutter und wahrscheinlich der anderen Butterarten. Von Bromeis in reinem Zustande daraus abgeschieden und untersucht. Formel:  $C_{34}H_{60}O_4 + aq.$

Zusammensetzung des Hydrats (Bromeis):

		in 100 Th.	
34 At. Kohlenstoff . . . . .	2598,79	74,55	
62 „ Wasserstoff . . . . .	386,86	11,12	
5 „ Sauerstoff . . . . .	500,00	14,33	
	3485,65	100,00	

der Säure in dem Barytsalze:

		in 100 Th.
34 At. Kohlenstoff . . . . .	2598,79	77,05
60 „ Wasserstoff . . . . .	374,39	11,09
4 „ Sauerstoff . . . . .	400,00	11,86
	3373,18	100,00

Zur Darstellung der Butterölsäure wird das durch Pressen der gereinigten Kuhbutter von dem festen Antheil (dem Margarin) geschiedene flüssige Fett mittelst Kalilauge verseift, die aus der Seife durch Schwefelsäure abgeschiedene fette Säure, zur Entfernung aller Butter-, Caprin- und Capron-Säure, wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch mehrstündige Digestion mit ihrem halben Gewichte feingeriebenem Bleioxyd im Wasserbade in Bleisalz verwandelt. Man lässt dieses nun, mit dem doppelten Volum Aether gemischt, 24 Stunden in der Kälte stehen, wo unlösliches margarinsaures Bleioxyd entsteht, während sich saures butterölsäures Bleioxyd im Aether auflöst. Die letztere Auflösung wird nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wodurch die Butterölsäure abgeschieden wird, die sich mit dem Aether auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Der Aether wird durch Verdampfen entfernt, die erhaltene Säure wieder an Alkali gebunden, der Seifenleim, unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron, mit Kochsalz vermischt, wo sich butterölsäures Natron abscheidet, welches man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aus-salzen von allen in Wasser löslichen färbenden Substanzen reinigt. Zu-letzt wird die reine farblose Natronseife durch Weinsäure zerlegt, wo sich das Butterölsäurehydrat abscheidet, welches man durch Waschen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit. Um die Säure farblos zu erhalten, löst man sie in 10—12 Th. Alkohol auf und kocht sie mit reiner Thierkohle. — Bei allen diesen Operationen muss soviel als mög-lich Erwärmung und Luftzutritt vermieden werden, da die leicht verän-derliche Butterölsäure unter diesen Umständen den Sauerstoff der Luft sehr rasch aufnimmt.

Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende reine Butter-ölsäure ist eine farblose öartige Flüssigkeit, von 0,904 — 0,905 spec. Gew. Verliert beim Erwärmen mit Bleioxyd des Hydratwasser (= 3,21 Procent), verdickt sich an der Luft, unter Absorption des 20fachen Vo-lums Sauerstoff, ohne dass hierbei Kohlensäure oder Wasser gebildet wird. — Erhitzt man das Butterölsäurehydrat etwas über 100°, so bräunt es sich stark, noch vor dem Eintreten des Siedens entweicht eine reich-liche Menge Kohlenwasserstoff, etwas Kohlensäure und Wasser, wäh-rend nach beendigter Destillation etwas Kohle in der Retorte bleibt. Das Destillat ist farblos und liefert durch Auskochen mit Wasser keine Fettsäure. Die wässrige Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Quecksilber-oxydul einen Niederschlag, wird aber durch salpetersaures Silberoxyd, Chlorcalcium und essigsäures Bleioxyd nicht gefällt (Bromeis). *Wl.*

**Butterölsäure Salze.** — Die butterölsäuren Salze sind ähn-lich den ölsäuren, weich, klebend oder mälsig fest. Sie enthalten, so weit sie untersucht sind, auf 1 At. Säure, 1 At. Base. Sie sind in Alkohol löslicher als in Wasser.

Butterölsäures Aethyloxyd,  $C_{24}H_{60}O_4 + AeO$ , erhält man durch Sättigung einer alkoholischen Auflösung von Butterölsäure mit

salzsaurem Gas und Entfernung der Salzsäure durch Waschen mit heissem Wasser, als eine fast farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von schwachem Geruch und Geschmack. Wird bei der Destillation zersetzt.

Butterölsaures Natron,  $C_{34}H_{60}O_4 + NaO$ . — Durch Verseifen der Butterölsäure mit kohlensaurem Natron, Auflösen der stark gepressten und im Wasserbade getrockneten Seife in starkem Alkohol und Filtriren erhält man beim Erkalten eine dicke Gallerte.

Butterölsaurer Baryt,  $C_{34}H_{60}O_4 + BaO$ . — Man erhält dieses Salz leicht durch Zersetzung der Ammoniakseife mittelst Chlorbarium und rasches Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, oder man fällt die weingeistige Auflösung des Natronsalzes mit Chlorbarium. Der butterölsäure Baryt ist ein sehr lockerer, weißer Niederschlag, der beim Erwärmen schmilzt, aber nach dem Erkalten spröde und leicht zerreiblich ist.

Butterölsaures Bleioxyd und Silberoxyd sind ihrer klebenden Beschaffenheit oder leichten Zersetzbarkeit halber nur schwierig rein zu erhaltende Verbindungen. — Das Kupfersalz bildet im geschmolzenen Zustande eine spangrüne, durchsichtige, stark klebende Masse.

Wl.

Buttersäure, *acide butyrique*. — Formel der wasserfreien Säure:  $C_8H_{11}O_3$  (?); des Hydrats:  $C_8H_{12}O_3 + aq$ . — Chevreul stellte die Formel  $C_8H_{11}O_3 + aq$  auf; nach der Analyse des buttersauren Baryts von Bromeis ist indessen erstere die richtige.

Zusammensetzung:		in 100 Theilen.	
8 At. Kohlenstoff . . .	611,48	—	55,64
14 » Wasserstoff . . .	87,35	—	8,03
4 » Sauerstoff . . .	400,00	—	36,33
	1098,83	—	100,00

Chevreul erhielt durch die Analyse der an Bleioxyd gebundenen Säure 62,82 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff und 30,17 Sauerstoff, entsprechend nach Abzug des Hydratwassers der oben angegebenen Formel.

Darstellung siehe Buttersäuren.

Eigenschaften des Buttersäurehydrats. Wasserklare, ölarartige Flüssigkeit von saurem Geruch nach ranziger Butter und heissend saurem ätherartigen Geschmack; auf der Zunge verursacht sie einen weissen Fleck. Ihr specif. Gew. ist bei  $25^\circ = 0,9765$ ; sie wird bei  $-9^\circ$  noch nicht fest, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck, verdunstet leicht an freier Luft, siedet oberhalb  $100^\circ$ , absorbirt, an der Luft aufbewahrt, Sauerstoffgas und verharzt zum Theil; sie ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, lässt sich in jedem Verhältniss mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischen; starke Mineralsäuren scheiden das Hydrat aus seiner wässrigen Auflösung zum Theil ab; mit verdünnter Schwefelsäure destillirt zersetzt sich eine Portion davon. J. L.

Buttersäuren. — In der Butter der Kuh und Ziege sind, neben Margarinsäure und Butterölsäure, drei flüchtige Säuren enthalten, verschieden in ihrer Zusammensetzung und durch die Salze, welche sie bilden; sie sind von Chevreul entdeckt und mit Buttersäure, Caprinsäure und Capronsäure bezeichnet worden. Zu ihrer Darstellung



wendet man ihre Barytsalze an, welche gleichzeitig gewonnen und durch folgendes Verfahren von einander geschieden werden.

Man verseift Butter mit verdünnter Kalilauge und setzt dem klaren, mit heißem Wasser verdünnten Seifenleime so lange im Ueberschuss eine Auflösung von Weinsäure zu, bis die fetten, in der Flüssigkeit unlöslichen Säuren abgeschieden sind. Buttersäure, Caprin- und Capronsäure bleiben in diesem Falle in der wässrigen Flüssigkeit in Auflösung. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden in der Wärme mit Wasser abgewaschen, das Waschwasser und die eben erwähnte weinsäurehaltige Flüssigkeit in eine Retorte gegeben und so lange destillirt, als die Wasserdämpfe noch Geruch zeigen. Das Destillat enthält Buttersäure, Caprin- und Capronsäure gelöst, es wird mit Barythydrat gesättigt und zur Krystallisation abgedampft; man lässt die concentrirte Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erkalten und trennt die sich bildenden Krystalle von der Mutterlauge. Die Krystalle der ersten Krystallisation bestehen aus caprinsaurem, die der letzten aus buttersaurem Baryt. Ein Theil buttersaurer Baryt bedarf  $2\frac{3}{4}$ , ein Theil caprinsaurer Baryt  $12\frac{1}{2}$  und ein Theil caprinsaurer Baryt 200 Theile Wasser zur Auflösung. Wenn man mithin ein Gemenge von caprinsaurem und buttersaurem Baryt mit  $2\frac{3}{4}$  Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergießt, so löst sich nur eine Spur caprinsaurer Baryt auf, den man durch fortgesetzte Behandlung auf diese Weise rein erhält.

Das Buttersäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen in Wasser; Caprin- und Caprinsäurehydrat sind dagegen in Wasser schwer löslich und scheiden sich bei Zersetzung ihrer Salze durch Säuren öllartig auf der Oberfläche ab. Man kann demnach das Buttersäurehydrat leicht darstellen, wenn ihr Barytsalz in 6 Theilen Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht versetzt wird, dass noch ein kleiner Theil des Barytsalzes unzersetzt bleibt, den man zusetzen muss, wenn die Säure vorwaltet. Man erhält auf diese Weise eine etwas barythaltige Auflösung von Buttersäure in Wasser, aus welcher man reines, wasserhaltiges Buttersäurehydrat durch Rectification erhält; waren dem Barytsalze Spuren von Caprin- oder Capronsäure beigemischt, so bleiben diese in der Retorte an Baryt gebunden zurück; sie sind beide weniger flüchtig als die Buttersäure.

Das Buttersäurehydrat wird aus seiner wässrigen Auflösung durch Sättigung derselben mittelst Chlorcalcium in der Form einer Oelschicht abgeschieden. Man kann die partielle Zersetzung durch Schwefelsäure bei einem buttersäurehaltigen caprinsauren Baryt benutzen, um im Rückstande der Destillation reinen caprinsauren Baryt zu gewinnen.

Zur Darstellung des Caprin- und Capronsäurehydrats werden ihre trocknen Salze in einem hohen Glascylinder mit etwas mehr als ihrem halben Gewichte verdünnter Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Wasser und Säure) übergossen und an einem mäßig warmen Orte stehen gelassen, wo sich die Hydrate dieser Säuren in Gestalt eines Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit ablagern, welches abgenommen wird; man wiederholt den Zusatz von Schwefelsäure zu dem Rückstande so lange, als man noch eine Scheidung von Oeltropfen bemerkt. Durch Berührung mit groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums entzieht man diesen Hydraten das beigemengte Wasser.

**Buttersaure Salze.** — Alle buttersauren Salze besitzen einen schwachen Geruch nach Buttersäure.

Buttersaures Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser sehr löslich, schwierig krystallisirbar.

Buttersaures Aethyloxyd wird, nach Simon, durch Destillation von Buttersäurehydrat, Alkohol und Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten. Das von Simon dargestellte buttersaure Aethyloxyd ist farblos, ölartig, von durchdringendem ätherartigem Geruch nach altem Käse (eine Portion desselben, welche Simon zum Behufe einer Analyse mittheilte, gab über 67 Proc. Kohlenstoff, anstatt 63,6 Proc., welche man nach der Rechnung erhalten sollte); es wird häufig angewendet, um dem gewöhnlichen Kartoffel- und Getreidebranntweine einen Rumgeschmack zu ertheilen.

Buttersaurer Baryt. Lange, abgeplattete, biegsame, durchscheinende Prismen von Wachsglanz, unveränderlich in der Leere, schmeckt alkalisch, nach frischer Butter, löslich in 2,77 Thln. Wasser bei 10°. Ein Stückchen Salz, auf Wasser geworfen, bewegt sich wie Camphor auf der Oberfläche des Wassers, bis zur vollendeten Auflösung. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch, wird durch die Kohlensäure der Luft theilweise zersetzt, verliert Buttersäure beim Sieden mit Alkohol, zersetzt sich bei der trockenen Destillation; unter Rücklassung von wenig Kohle destillirt hierbei eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit; das trockene Salz enthält 49,375 Proc. Baryt (Chevreul). Bromeis fand darin 31,34 Kohlenstoff, 3,98 Wasserstoff, 15,30 Sauerstoff und 49,38 Baryt; die Formel verlangt 31,46 Kohlenstoff, 3,86 Wasserstoff, 15,43 Sauerstoff und 49,23 Baryt.

Buttersaurer Kalk. Krystallisirbar in feinen Nadeln, löslich in 5,69 Thln. Wasser, in heißem, bei weitem schwieriger, so dass eine kalt gesättigte Auflösung beim Sieden zu einem Brei gerinnt. 2 Thle. buttersaurer Kalk und 3 Thle. buttersaurer Baryt, zusammen in Wasser gelöst, geben, an der Luft verdampft, octaëdrische Krystalle, welche diese beiden Basen enthalten (zweibasische Säure?). Mit Bleioxyd bildet die Buttersäure ein neutrales leichtlösliches und ein basisches schwerlösliches Salz mit 3 At. Bleioxyd. — Das buttersaure Kupferoxyd zerlegt sich beim Sieden der wässrigen Auflösung unter Bildung eines blauen, bald braun werdenden Niederschlags.

Nach einer Angabe in Löwigs Chemie der organischen Verbindungen Bd. I. S. 115 ist die Formel der Buttersäure in dem trockenen Barytsalz  $C_7H_{12}O_3$ . — Durch Destillation desselben erhält man Butyron, zusammengesetzt nach der Formel  $C_6H_{12}O$  (Kraus)? J. L.

**Butyrin, Butterfett, butirine.** — Von Chevreul, im noch unreinen Zustande, aus der Butter dargestellt. Die gereinigte Butter (s. Butter) trennt sich bei mehrtägigem Stehen bei 20°, in einen festen, körnigkrystallisirten Antheil (Margarin) und in einen flüssigen, der neben aufgelöstem Margarin, aus butterölsaurem, buttersaurem, caprin- und capronsaurem Glyceryloxyd besteht. Das Verhalten der drei letzteren Verbindungen gegen Weingeist, worin sie leichter löslich sind, als das butterölsaure Glyceryloxyd, wurde von Chevreul zur theilweisen Scheidung von einander benutzt. Er schüttelte das Gemisch mit dem gleichen Volum Weingeist von 0,796 spec. Gew., entfernte den Weingeist

aus der abgegossenen Auflösung durch Destillation, digerirte den Rückstand mit kohlensaurer Talkerde, um die freie Buttersäure zu neutralisiren, und extrahirte das Butyrin aus der kohlensauren Talkerde mittelst Weingeist. Beim Verdampfen bleibt Butyrin, mit etwas butterölsaurem Glycerioxyd (von Chevreul für gewöhnliches Olein gehalten) gemengt zurück. Das Butyrin ist ein farbloses oder gelbes Oel, das sich schon beim Stehen an der Luft oder beim Kochen der weingeistigen Auflösung, unter Freiwerden von Buttersäure, indem es einen starken Geruch nach dieser Säure annimmt, zersetzt. Wird durch Schwefelsäure zersetzt, indem Butter-, Capron- und Caprinsäure frei werden. *W.*

Butyrum Antimonii s. Antimonchlorür.

Butyrum Stanni s. Zinnchlorid.

Byssolith. Synonym mit Strahlstein.

E n d e d e s e r s t e n B a n d e s .

---

